

Łódź 2015.07.15.



Prof. dr hab. Inż. Piotr Kaszyński,
Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej
Uniwersytetu Łódzkiego
91-403 Łódź
Ul. Tamka 12

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ ZATYTUŁOWANEJ

Zastosowanie dialdehydów (hetero)aromatycznych w syntezie policyklicznych skondensowanych węglowodorów (hetero)aromatycznych jako materiałów dla optoelektroniki

złożonej przez mgr Joannę **Skalik** w celu uzyskania
stopnia naukowego doktora nauk chemicznych

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska zawiera wyniki eksperymentalnych prac badawczych Pani mgr Joanny **Skalik** wykonanych w Zakładzie Chemii Heteroorganicznej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN pod opieką naukową Prof. dr hab. Piotra Bałczewskiego.

Najogólniej, praca ta koncentruje się na opracowaniu metod syntezy nowych policyklicznych związków aromatycznych i heteroaromatycznych oraz ich analizy pod kątem zastosowania w optoelektronice organicznej. Tytułowe związki zostały otrzymane z dialdehydów aromatycznych i heteroaromatycznych wykorzystując modyfikację metody wcześniej opracowanej w laboratorium Profesora Bałczewskiego. Niektóre z otrzymanych produktów zostały poddane dalszym

badaniom właściwości fotofizycznych, elektrycznych, elektroluminescencyjnych, zarówno w roztworach, ciele stałym, jak też w próbnym układzie komórki elektroluminescencyjnej. Synteza oraz badanie właściwości skondensowanych układów (hetero)aromatycznych od blisko dekady stanowi jeden z głównych kierunków badań prowadzonych z dużym powodzeniem w grupie naukowej Profesora Bałczewskiego. Ich wyrazem jest pokaźna liczba publikacji w dobrych czasopismach naukowych oraz kilku zgłoszeń patentowych. Tematyka recenzowanej pracy w doskonale wpisuje się w ten ogólny kierunek badawczy.

Recenzowana praca obejmuje 229 stron maszynopisu, podzielonego zgodnie z przyjętymi zwyczajami na trzy podstawowe rozdziały: część literaturową (67 stron), omówienie wyników badań własnych (83 stron) i część eksperymentalną (62 stron). Te trzy zasadnicze części, których wzajemne proporcje należy uznać za właściwe, poprzedzone są streszczeniem, wykazem własnego dorobku naukowego oraz spisem treści. W zakończeniu drugiego rozdziału rozprawy omawiającego wyniki własne części, Autorka zamieściła podsumowanie zawierające główne wnioski uzyskane na podstawie wykonanych badań. W pracy zacytowano łącznie ponad 200 artykułów, których zestawienie znalazło się głównie w części literaturowej.

We Wstępie Autorka przedstawia wspomniany wcześniej cel pracy oraz uzasadnia sens jego realizacji. W przekonujący i logiczny sposób wskazuje celowość opracowania efektywnej metody syntezy nowych skondensowanych układów (het)aromatycznych o właściwościach pożądanym do zastosowań w elektronice organicznej głównie na drodze kondensacji o-bromoaldehydów z aldehydami a następnie cyklizacji Friedela-Craftsa. W świetle powyżej przedstawionych zamierzeń badawczych, logiczna jest merytoryczna zawartość Części Teoretycznej (literaturowej). Została ona podzielona na dwa główne podrozdziały, które kolejno opisują tworzenie wiązań węgiel-węgiel oraz węgiel-heteroatom w reakcjach katalizy kwasowej ogólnie nazywanych reakcjami Friedela-Craftsa. Pierwszy z podrozdziałów zawiera szczegółowe zestawienie metod tworzenia wiązań węgiel-węgiel zarówno w reakcjach międzycząsteczkowych, jak też wewnątrzcząsteczkowych przy użyciu szerokiej gamy grup funkcyjnych oraz warunków reakcji. Drugi podrozdział w podobny sposób opisuje tworzenie wiązań węgiel-heteroatom.

Cała Część Teoretyczna stanowi kompletny i wyczerpujący przegląd literaturowy od roku 1987 oraz zawiera opisanych blisko 800 struktur chemicznych na 157 Schematach. Reasumując, starannie opracowana literaturowa część pracy spełnia swoje zadanie wprowadzając czytelnika w istotę własnych badań syntetycznych Autorki i stanowi cenne źródło informacji, a nawet podstawę niezależnej publikacji przeglądowej.

W rozdziale drugim Autorka przedstawiła i omówiła wyniki swoich prac eksperymentalnych, zarówno syntetycznych jak też pomiarów fizycznych. Zasadniczym celem tych badań było wykorzystanie wcześniej odkrytej metody syntetycznej do otrzymania nowych policyklicznych związków aromatycznych i heteroaromatycznych z o-dibromo di- i tetraaldehydów oraz zbadania ich właściwości elektrochemicznych i fotofizycznych. Autorce udało się opracować syntezę 8 docelowych liniowo skondensowanych o-bromo podstawionych (hetero)acetaldehydów w trójetapowej syntezie wychodząc z aldehydów 4,6-dibromo-izo-ftalowego (**4**) i 2,5-dibromotereftalowego (**4'**) otrzymanych według przepisów literaturowych. W pierwszym etapie syntezy Autorka opracowała metodę efektywnego zabezpieczania funkcji aldehydowej w postaci cyklicznego acetalu. Następnie na drodze tuzina eksperymentów Autorka dobrała warunki najwydajniejszego monolitowania tak otrzymanych bis-acetali **8**, które były następnie kondensowane z dwoma podstawionymi benzaldehydami oraz dwoma aldehydami heteroaromatycznymi. Otrzymane w ten sposób karbinole **10** były zabezpieczone poprzez O-benzylowanie, a następnie poddane reakcji monocyklizacji w środowisku kwaśnym. Autorka wykonała szereg eksperymentów i ustaliła najoptymalniejsze warunki reakcji cyklizacji związków **11** pozwalające otrzymać pożądane produkty, o-bromo podstawione (hetero)acetaldehydy **12**, z wydajnościami 15-99%.

Autorka podjęła również próby otrzymania dłuższych (hetero)aceniów wykorzystując obydwie atomy bromu w bis-acetalach **8**. W reakcji kondensacji dilitopochodnych, wygenerowanych z **8**, z dwoma wcześniej badanymi aldehydami otrzymała z dobrymi wydajnościami bis-karbinole **15**. Dobór warunków reakcji pozwolił na otrzymanie zabezpieczonych pochodnych O-metylowych z dobrymi wydajnościami, jak podano w Tabeli 14 (mylnie podane numery związków). Podwójna cyklizacja tak otrzymanych pochodnych **16** (wg Części Eksperymentalnej,

natomiast **15** w Badaniach Własnych) była badana w wielu warunkach reakcji (Tabela 15), jednakże w żadnej z reakcji nie udało się otrzymać oczekiwanego pentacenu. Próba otrzymania tych pochodnych z o-bromo podstawionych (hetero)acetaldehydów **12** (sekwencyjna synteza) nie została podjęta, a szkoda, gdyż takie pochodne nie zawierające reaktywnej grupy CHO ani ciężkiego halogenu byłyby znacznie bardziej interesujące i odpowiednie do badań fotofizycznych.

Mając do dyspozycji serię uzyskanych o-bromo podstawionych (hetero)acetaldehydów **12** Autorka, wykorzystując współpracę z innymi grupami badawczymi, poddała ją szczegółowym badaniom zarówno w roztworach jak też w stanie stałym. I tak, na podstawie wyników pomiar woltamperometrycznych określiła poziomy energetyczne orbitali HOMO i LUMO, które następnie porównała z wynikami obliczeń kwantowo-mechanicznych (TD-DFT) wykonanych na dobrym poziomie teorii przez współpracowników. Wyniki pokazały mały wpływ dodatkowej grupy OMe na strukturę elektronową molekuł, natomiast obecność pierścienia heterocyklicznego nieznacznie zwiększa przerwę energetyczną HOMO-LUMO. Analiza kształtu frontalnych orbitali molekularnych pokazała, że obejmują one również grupy CHO i Br, co ma duży wpływ na obserwowane właściwości fotofizyczne i zapewne przyczynia się do obserwowanej niskiej wydajności kwantowej fotoluminescencji. Ten aspekt nie był jednak poruszony w pracy. W dalszej części Autorka porównywała właściwości optyczne czterech wybranych związków w roztworze CHCl_3 jak również w cienkiej warstwie i formie proszkowej. Wybór CHCl_3 do takich badań nie jest najlepszy, ale zapewne podyktowany rozpuszczalnością związków. Autorka ustaliła wydajności kwantowe fotoemisji jednak nie została ustalona ekstynkcja molowa dla badanych związków. W dalszej części Autorka pokazała słaby efekt solwatochromowy w widmach absorpcyjnych, natomiast dosyć silny w widmach emisyjnych. Efekt ten nie został jednak skorelowany z parametrami rozpuszczalnika (np. wartość E_{T30}), tak jak typowo czyni się z podobnymi wynikami.

Dalsze badania, wykonane w ramach współpracy z Politechniką Łódzką, obejmowały właściwości elektryczne, luminescencyjne i fotochemiczne cienkich warstw trzech wybranych związków oraz zachowanie jednego z tych związków jako niskoprocentowej domieszki w organicznych diodach elektroluminescencyjnych. Współpracownicy określili również ruchliwość i czas życia ładunków i nowych

materiałach. Wyniki pokazują, że wszystkie badane pochodne mają podobną charakterystykę stałoprądową oraz znaczną ruchliwość ładunków, typowo powyżej $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Natomiast, kompleksowe badania diod elektroluminescencyjnych (o różnym stężeniu luminoforu **12.1**) pokazały znacznie niższą luminację (o trzy rzędy wielkości, zakładając, że wykresy na rysunkach 42 i 45 są w tych samych jednostkach) niż ta obserwowana w diodzie odniesienia zawierającej kompleks irydu. Mimo wszystko, wyniki są obiecujące i ważne do dalszego rozwoju projektu w Zespole Profesora Bałczewskiego. Co szczególnie istotne, nowo otrzymane związki **12** wydają się wykazywać stosunkowo wysoką stabilność fotochemiczną, jak pokazano na przykładzie pochodnej **12.1**.

Badania te, choć w większości wykonane przez inny zespół, stanowią bardzo dobre dopełnienie nowatorskich prac syntetycznych i wskazują dalsze kierunki badań prowadzonych w Zespole Profesora Bałczewskiego.

Dodatkowy aspekt badawczy recenzowanej pracy obejmował syntezę kilku helicenów przy użyciu wyżej wspomnianych o-bromoaldehydów i tandemu reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura i wewnątrzcząsteczkowej kondensacji McMurry. Pozwoliło to na otrzymanie czterech nowych i bardzo ciekawych pochodnych typu helicenowego **19.1** – **19.4** z dobrymi, jak na te reakcje, wydajnościami. Niestety, uzyskane produkty nie były dalej badane.

Część Eksperymentalna pracy jest podzielona na dwa zasadnicze podrozdziały kolejno zawierające opis metod badań fizycznych i obliczeniowych oraz opis syntezy związków wraz z danymi analitycznymi. Opisy są ogólne, jednak na tyle dokładne, że pozwalają na powtórzenie bez trudu wszystkich eksperymentów. Charakterystyka fizyko-chemiczna otrzymanych związków jest ograniczona i opiera się na danych NMR (^1H i ^{13}C) oraz spektrometrii masowej. Niestety, dla żadnego ze związków nie była wykonana analiza spalenkowa pokazująca czystość materiału. Dla aldehydów powinna być również podana częstotliwość drgań grupy C=O oraz opis widm UV-vis. W opisie widm ^{13}C NMR nie jest jasne znaczenie symbolu „s”, który występuje dla wszystkich rodzajów atomów węgla.

Pod względem redakcyjnym i edytorskim praca przygotowana została solidnie z przejrzystym oraz estetycznym tekstem i ilustracjami. Nie jest jednak wolna od sporej

ilości błędów i niedociągnięć redakcyjnych i, chociaż generalnie są one bez znaczenia merytorycznego, rolą Recenzenta jest wskazanie zauważonych niedociągnięć. Moja pierwsza uwaga dotyczy numeracji związków w pracy. W czasopismach naukowych typowo przyjmuje się system numeracji wynikający z kolejności omawiania związków w tekście, a nie w Schematach czy Rysunkach. Ponadto, zwyczajowo tylko oznaczenia numeryczne związków opisanych pełnymi nazwami są podane w nawiasach. W kilku miejscach Autorka używa określeń takich jak „transparentność” i „rezystywność” zaadoptowanych z języka angielskiego. Mimo iż są to słowa zrozumiałe i użyte we właściwym kontekście, tradycyjne odpowiedniki polskie byłyby bardzo na miejscu. Sporym niedociągnięciem, jak wyżej już wspomniano, jest brak analiz spaleniowych dla nowych związków. Są one wymagane przez wiele czasopism z dziedziny chemii organicznej i wskazują na czystość otrzymanego materiału, co ma ogromne znaczenie przy pomiarach fizycznych. W części Badania Własne niektóre Tabele i rysunki nie mają wystarczających wyjaśnień lub opisów. Na przykład w Tabeli 12 nie ma wyjaśnionych znaczeń symboli D oraz L_D , a rysunki 40-45 praktycznie nie są opisane w tekście.

Ponadto, w Schemacie 54 nie jest jasne co stało się z atomami deuteru, na Schemacie 76 nie występuje podstawnik R, w Schemacie 98 pominięto atom azotu w strukturze **469**, czwartorzędowy atom węgla w strukturze **476** (Schemat 99) nie jest poprawny, w przekształceniu 563 do 566 powinien być usunięty proton, skrót nazwy czasopisma powinien być użyty w odnośnikach 118 i 119, wreszcie w przekształceniu **571** do **588** wskazany jest niekompletny reagent (Schemat 120). W rozdziale 3.5.1 Autorka opisuje cyklizacje zlokalizowanych karbokationów, podczas gdy związek **612** na Schemacie 124 będzie zapewne tworzyć zdelokalizowany kation typu benzyłowego. W części Badania Własne tytuły Schematów 8 i 9 są identyczne, a podpis pod Schematem 14 wydaje się niewłaściwy. Numery związków **15** i **16** są pomyłone. Na stronie 105 zapewne zręczniejsze byłoby użycie frazy “podniesienie (bądź też obniżenie) poziomów energetycznych”. Na dole strony 146 jest, jak się wydaje, opis do nie istniejącego rysunku. W pracy jest również wiele błędów literowych, jednakże ich pełne uniknięcie jest niezwykle trudne.

Jak można zauważyć, powyższe uwagi są mało znaczące, ale ich wskazanie jest rolą Recenzenta. Wszystkie powyższe uwagi nie mają żadnego wpływu na merytoryczną wartość pracy, którą oceniam wysoko.

Podsumowując, pragnę podkreślić, że mgr Joanna Skalik zrealizowała interesujący i wartościowy projekt badawczy uzyskując wiele wyników syntetycznych i pomiarowych, wnoszących duży zasób wiedzy do realizowanej tematyki, jak również istotny przyczynek do rozwoju ogólnej chemii organicznej. Tak więc, jako pierwsza pokazała użycie dibromodialdehydów do konstrukcji skondensowanych układów aromatycznych, otrzymała i zbadała izomeryczne bromoaldehydy (hetero)acenowe, rzadkie izomery położeniowe stanowiące interesujące związki wyjściowe do bardziej złożonych struktur aromatycznych, oraz pokazała relatywnie wydajną podwójną kondensację McMurry. Wyniki te już zostały częściowo opublikowane, natomiast inne zapewne wkrótce będą przygotowane do publikacji. Doktorantka udowodniła, że mimo młodego wieku potrafi prowadzić badania naukowe na wysokim poziomie, że jest doświadczonym chemikiem eksperymentatorem, zdolnym do samodzielnego rozwiązywania postawionych sobie zadań, biegle posługując się przy tym, dostępnymi metodami fizyko-chemicznymi.

Stwierdzam więc, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia wymagania określone w obowiązującej Ustawie o Stopniu i Tytule Naukowym w części dotyczącej uzyskania stopnia naukowego doktora i z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenie mgr Joannę Skalik do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,



Piotr Kaszyński