

Łódź, 26.VI.2018



UNIWERSYTET ŁÓDZKI  
Wydział Chemii  
KATEDRA CHEMII ORGANICZNEJ I STOSOWANEJ  
ul. Tamka 12, 91-403 Łódź  
tel./faks (0-48-42) 665-51-62

Dr hab. Michał Rachwalski, Prof. UŁ  
Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii  
Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej  
Ul. Tamka 12, 91-403 Łódź

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ ZATYTUŁOWANEJ  
***Nowe warianty reakcji cyklizacji Friedela-Craftsa/Bradshera w syntezie  
(hetero)acenów***

złożonej przez mgr Emilię **Kowalską** w celu uzyskania  
stopnia naukowego doktora nauk chemicznych

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska zawiera wyniki eksperymentalnych prac badawczych Pani mgr Emilii **Kowalskiej** wykonanych w Zakładzie Chemii Heteroorganicznej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi pod opieką naukową Prof. dr hab. Piotra Bałczewskiego jako Promotora oraz dr Joanny Skalik jako Promotora pomocniczego. Niniejsza rozprawa koncentruje się na poszukiwaniu i optymalizacji nowych metod syntezy acenów oraz (hetero)acenów, a także na badaniu ich właściwości pod kątem potencjalnego zastosowania w optoelektronice. Procesy cyklizacji prowadzące do w/w pochodnych acenów zostały przeprowadzone z wykorzystaniem reakcji Friedela-Craftsa/Bradshera, jak zostało to zaznaczone w tytule pracy. Synteza oraz badanie różnych własności połączeń poli(hetero)cyklicznych od wielu lat stanowi kierunek badań prowadzonych z dużym powodzeniem w grupie

naukowej Profesora Bałczewskiego. Ich wyrazem jest niekwestionowany autorytet naukowy ich lidera w dziedzinie związków heteroorganicznych, uznawany nie tylko w Polsce ale i na świecie. Tematyka recenzowanej pracy w znacznej mierze wpisuje się w ten ogólny kierunek badawczy.

Recenzowana praca obejmuje 170 stron maszynopisu, podzielonego zgodnie z przyjętymi zwyczajami na trzy podstawowe rozdziały: część literaturową (31 stron), omówienie wyników badań własnych (73 strony), część eksperymentalną (66 stron). Te trzy zasadnicze części, których wzajemne proporcje należy uznać za właściwe, poprzedzone są jednostronicowym streszczeniem nakreślającym główne cele pracy, spisem treści oraz wykazem własnego dorobku naukowego. W pracy zacytowano 52 artykuły, szkoda, że Autorka nie zamieściła ich zestawienia zwyczajowo na końcu manuskryptu.

Na wstępie Autorka przedstawia wspomniany wcześniej cel pracy oraz uzasadnia sens jego realizacji. W przekonujący i logiczny sposób wskazuje celowość poszukiwania nowych i wydajnych metod syntezy skondensowanych, policyklicznych węglowodorów aromatycznych wykazujących właściwości optyczne i elektryczne. W świetle powyżej przedstawionych zamierzeń badawczych, logiczna wydaje się merytoryczna zawartość części literaturowej. Została ona podzielona na cztery podrozdziały, które wzajemnie łączą ze sobą badania prowadzone przez Autorkę. Pierwszy z podrozdziałów zawiera zestawienie metod syntezy pochodnych antracenu zawierających podstawniki siarkoorganiczne. Zdaję sobie sprawę, że dobór danych literaturowych dotyczących tych zagadnień nie był łatwy biorąc pod uwagę duże zainteresowanie tymi reakcjami, czego wyrazem są liczne publikacje. Kolejne podrozdziały przedstawiają wybrane przykłady metod syntezy pochodnych odpowiednio tetracenów, pentacenów oraz heptacenów i nonacenów, przy czym, podobnie jak w przypadku układów antracenowych, w/w hetero(aceny) posiadają w swojej strukturze podstawniki siarkoorganiczne. Reasumując, starannie opracowana literaturowa część pracy spełnia swoje zadanie wprowadzając czytelnika w istotę badań własnych Autorki. Z obowiązku recenzenta wskazuję jedynie na niekonsekwentną numerację Tabeli na stronie 26 manuskryptu (Tabela prezentująca wyniki obliczeń poziomów energetycznych HOMO-LUMO dla związków **60-63** powinna być opisana jako Tabela 4).

W rozdziale drugim Autorka przedstawiła i omówiła wyniki swoich prac eksperymentalnych. Zasadniczym celem tych badań było opracowanie

i udoskonalenie nowych wersji reakcji elektrofilowej cyklizacji typu Friedela-Craftsa oraz jej rozwinięcia, czyli reakcji Bradshera. Autorce udało się opracować trzy efektywne metody będące modyfikacjami reakcji cyklizacji Friedela-Craftsa/Bradshera i prowadzącymi do uzyskania nowych pochodnych (hetero)acenowych. Pierwsza z nich, opisywana przez Autorkę jako tzw. „wariant tlenowy” polegała na nowatorskim wykorzystaniu ultradźwięków w reakcjach cyklizacji eterów (*orto*-acetaloarylo)arylometylowych zachodzących zgodnie z mechanizmem  $S_{EAr}$ . Autorka przeprowadziła optymalizację warunków reakcji polegającą na doborze kolejno rozpuszczalnika organicznego i reagenta kwasowego oraz prowadząc reakcje z lub bez udziału ultradźwięków. Prowadząc reakcje cyklizacji w zoptymalizowanych warunkach (6,8 M wodny roztwór kwasu solnego, acetonitryl jako rozpuszczalnik organiczny, temperatura pokojowa lub 50-60°C) Autorka uzyskała odpowiednie pochodne antracenu zawierające podstawniki alkoksylowe w nowo utworzonym pierścieniu benzenowym z doskonałymi wartościami wydajności chemicznej. Ponadto, zastosowanie ultradźwięków pozwoliło w znaczący sposób skrócić czas prowadzenia reakcji (w najlepszym wypadku z 8 godzin do 1 godziny).

Druga modyfikacja polegała na wykorzystaniu ultradźwięków w reakcji cyklizacji (*orto*-formyloarylo)arylometanów. Autorka, podobnie jak wcześniej, przeprowadziła optymalizację warunków reakcji stosując różne rozpuszczalniki organiczne, odczynniki kwasowe, jak również prowadząc reakcje w warunkach klasycznych oraz badając przemiany z udziałem ultradźwięków o różnej zadanej wartości amplitudy na procesorze ultradźwiękowym. W ten sposób Autorka uzyskała pożądane pochodne antracenu, które nie zawierały podstawników w nowo utworzonym pierścieniu benzenowym, przy czym warto wspomnieć, że w/w produkty uzyskano z satysfakcjonującymi wartościami wydajności chemicznej w granicach 81-95%.

Ostatnia modyfikacja będąca wariantem siarkowym reakcji cyklizacji Friedela-Craftsa/Bradshera polegała na cyklizacji tioeterów (*orto*-ditioacetaloarylo)arylometylowych do pochodnych antracenu zawierających podstawniki siarkoorganiczne w nowo utworzonym pierścieniu benzenowym. Autorka po przeprowadzeniu optymalizacji warunków reakcji otrzymała szereg RS-podstawionych (hetero)acenów, przy czym wydajności chemiczne były niższe, niż w przypadku dwóch wcześniejszych modyfikacji. Miało na to wpływ szereg czynników, między innymi skomplikowane procesy oczyszczania i wyodrębniania tych pochodnych, jak również ich ograniczona trwałość w trakcie procesu oczyszczania.

Rozdział drugi zakończony jest częścią opisującą właściwości optyczne policyklicznych węglowodorów aromatycznych. Autorka w bardzo precyzyjny sposób przedstawia wyniki pomiarów absorpcji i emisji, kwantowej wydajności fluorescencji czasu życia fluorescencji w roztworze etanolu oraz toluenu oraz fotostabilności i termostabilności metodami różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz TGA. Szczególnie należy docenić wysoką jakość graficzną zaprezentowanych diagramów i wykresów.

Część eksperymentalna jest zredagowana precyzyjnie i pozwala na powtórzenie bez trudu wszystkich eksperymentów. Opis i charakterystyka fizyko-chemiczna nowo otrzymanych połączeń jest całkowicie kompletna. Szkoda, że Autorka nie pokusiła się o zamieszczenie wzorów strukturalnych pochodnych przy opisach ich widm jądrowego rezonansu magnetycznego. Ułatwiłoby to z pewnością czytelnikowi interpretację danych spektroskopowych. Pewne wątpliwości można mieć do wyników analizy elementarnej związków **3aa** (strona 108, zawartość wodoru), **4bg(Me)** (strona 115, zawartość wodoru) i **5ad(Me)** (strona 120, zawartość węgla). W przypadku związku **4bg(Me)** podejrzewam błąd edytorski. W procedurze syntezy (hetero)acenów warunkach bezwodnych z udziałem ultradźwięków zamieszczonej na stronie 126 nie podano użytej ilości (*orto*-formylo)arylometanu **9**. Natomiast, w opisie pochodnej **15j** (strona 137) nie podano, w jakiej postaci występowała ta substancja (być może wynikało to z faktu, iż otrzymano ją zaledwie z 7% wydajnością).

Pod względem redakcyjnym i edytorskim praca przygotowana została starannie. Rolą Recenzenta jest jednak wskazanie zauważonych niedociągnięć nawet mało znaczących. Zauważone błędy edytorskie zaznaczyłem w tekście i są do wglądu Autorki. Wszystkie powyższe uwagi nie mają żadnego wpływu na merytoryczną wartość pracy.

Podsumowując, pragnę podkreślić, że mgr Emilia Kowalska zrealizowała interesujący i wartościowy projekt badawczy uzyskując wiele wyników syntetycznych wnoszących duży zasób wiedzy do realizowanej tematyki. Wyniki te zostały częściowo opublikowane. Doktorantka udowodniła, że potrafi prowadzić badania naukowe na wysokim poziomie oraz 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 do Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi o dopuszczenie mgr Emilii Kowalskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, mając na uwadze wysoki poziom naukowy oraz jakość dysertacji i dorobek naukowy Doktorantki, wnoszę o wyróżnienie pracy.

Michał Rachwałski