

Dr hab. Danuta Branowska

Siedlce, 09.01.2018 r.

Zakład Chemii Organicznej

Wydział Nauk Ścisłych

Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistycznego w Siedlcach

Recenzja rozprawy doktorskiej magistra inżyniera Radosława Motyki
„Synteza wybranych π -skoniugowanych połączeń dialkoksybenzenów z terminalnymi resztami chalkogenofenów” przedstawiona Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Recenzowana rozprawa doktorska wykonana została pod kierunkiem Pana prof. dr hab. inż. Nikodema Kuźnika. Dysertacja została przygotowana w formie monografii i dotyczy syntezy układów skoniugowanych pierścienia benzenowego z chalkogenofenami poprzez łączniki winylowe lub bez nich o potencjalnych właściwościach optoelektronicznych.

Przedstawiona praca liczy 187 stron: wprowadzenie i część literaturowa stanowi 20%, część badawcza, podsumowanie i wnioski to 37%, część eksperymentalna stanowi 33%, a literatura 10%. Z przedstawionego zestawienia widać znaczący wkład w dyskusję nad uzyskanymi wynikami jaki został przeprowadzony przez Autora pracy. W opracowaniu rozprawy wykorzystano 387 odnośników literaturowych z czego 230 pozycji jest zamieszczonych w części teoretycznej pracy, co zasługuje na podkreślenie i widoczne zaangażowanie doktoranta w opracowanie tej części pracy i gruntowny przegląd literatury w obszarze prowadzonych badań. Pozostałe odnośniki w liczbie 147 są uzupełnieniem części badawczej, do których Doktorant prowadzi dyskusję i dzieli się swoimi spostrzeżeniami i problemami naukowymi wynikającymi z prowadzonych eksperymentów. Łączny, obejmujący tematykę dysertacji w dziedzinie heteroaromatycznych układów dorobek naukowy Doktoranta stanowi 10 oryginalnych publikacji z czego 9 w prestiżowych czasopismach anglojęzycznych z sumarycznym współczynnikiem oddziaływania (IF) 28.105. Publikacje te stanowią dorobek naukowy Doktoranta z okresu 2008-2016.

Uważam, że tytuł pracy jest adekwatny do wiadomości merytorycznych zawartych w omawianej pracy jak i przedstawionych eksperymentów. Ogólnie mogę stwierdzić, że wybór obiektów badań był trafny z punktu widzenia badania syntezy pochodnych chalkogenofenów i jak należało oczekiwać, znajduje się w obszarze zainteresowań byłego promotora pracy Pana

prof. dr hab. inż. Jerzego Suwińskiego. Istotą powodzenia w tak zarysowanym temacie badawczym jest dokładne opracowanie metod eksperymentalnych w obszarze wymagającym solidnego warsztatu chemicznego. W mojej ocenie, biorąc pod uwagę jakość i rozmiar wykonanej pracy, magister inżynier Radosław Motyka wywiązał się z złożonych sobie zadań.

Pod względem edytorskim monografia została przygotowana bardzo starannie. Na uwagę zasługują schematy, tabele, które bardzo ułatwiają lekturę opracowania naukowego.

We wstępie Doktorant zajmuje się studium literaturowym polimerów zawężając ich analizę do opisu właściwości i syntezy polimerów przewodzących i fotoaktywnych. Podaje szersze informacje z zakresu luminescencji i procesu przewodzenia, wprowadzając czytającego w szczegóły na temat nośników ładunku, stanów wzbudzenia, mechanizmem ich tworzenia zobrazowane diagramem Jabłońskiego. W części tej Doktorant przedstawił zastosowanie polimerów w przemyśle, od diod elektroluminescencyjnych poprzez ogniwa fotowoltaiczne po nowoczesne, inteligentne materiały typu „e-papier”. Położył nacisk na związki aromatyczne i heteroaromatyczne z łącznikiem etylenowym lub bez niego uwzględniając tworzącą się formę chinoidową odpowiedzialną za proces przenoszenia elektronów w procesie delokalizacji. Umieszczone tam zostały także szczegóły wpływu heteroaromatycznych układów i podstawników na wartość przerwy energetycznej odpowiedzialnej za długość emitowanej fali świetlnej. Modyfikacje struktury związków organicznych poprzez czynniki elektronowe, strukturalne na ich właściwości elektrochemiczne stały się motorem napędowym pracy badawczej mgr inż. Radosława Motyki, który „wybór struktur docelowych” przedstawił w podrozdziale pod takim właśnie tytułem. Kolejny fragment tej części pracy to przegląd reakcji zastosowanych w syntezie tytułowych związków, od klasycznych reakcji substytucji nukleofilowej i elektrofilowej, utleniania i kondensacji poprzez nowoczesne reakcje sprzęgania: Suzuki i Stille. Dobór materiału teoretycznego jest ściśle związany z prowadzonymi eksperymentami w części badawczej i charakterem finalnych struktur.

Doskonałe wprowadzenie w części literaturowej to wynik sformułowania głównego celu pracy, którym była synteza związków skoniugowanych zawierających pierścieni benzenowy z chalcogenofenami poprzez łączniki winylowe lub bez nich. Układy te były zaprojektowane jako potencjalne materiały przewodzące, chociaż na temat tych właściwości autor nic nie pisze w swojej dysertacji, co mam nadzieję podczas obrony zostanie chociaż w niewielkim stopniu uzupełnione. Modyfikacja głównego szkieletu – pierścienia aromatycznego - dotyczyła wprowadzenia podstawników alkoksylowych czyniąc te układy lepiej rozpuszczalne. Rodzaj heteroatomu w pierścieniu chalcogenofenowym i wprowadzone

grupy elektronoakceptorowe, w tym wypadku CN w układzie sprzężonym, mają dokonać zmiany wartości energii orbitali HOMO, LUMO a w konsekwencji wielkości przerwy energetycznej. W tym miejscu doskonałym uzupełnieniem wyników eksperymentalnych byłyby obliczenia teoretyczne, które umożliwiłyby korelację uzyskanych wartości i efektów.

Część badawcza to doskonałe kompendium wiedzy różnorodnych typów reakcji chemicznych. Godnymi uwagi są schematy analizy retrosyntetycznej, wprowadzone kilkakrotnie w części badawczej pracy. Jest to bardzo interesujący sposób przedstawiania dokonań eksperymentatorskich w obszarze wszystkich syntezowanych związków.

Doktorant syntezę docelowych 2-chalkogenofenylowinylowych układów przedstawia w postaci 6 możliwych metod do których należą: sprzęganie Hecka (2 różne drogi) i Sonogashira (dodatkowo metoda poprzez redukcję alkinowych związków do alkenowych), reakcja Wittiga i Hornera-Wadswortha-Emmonsa. Część z tych propozycji od razu eliminuje ze względu na trudności syntetyczne, względy ekonomiczne czy też dostępność komercyjną. I przyznają rację Doktorantowi w przypadku odrzucenia reakcji Sonogashiry, która jest trudną reakcją ze względu na konieczność wprowadzenia różnorodnych substratów do mieszaniny reakcyjnej, ale przede wszystkim ze względu na trudności preparatywne związane z oczyszczaniem związków finalnych. Nie zgadzam się natomiast z opinią Doktoranta na temat reakcji Hecka, gdyż uważam, że jest to dobry jednoetapowy proces umożliwiający wprowadzenie fragmentu winylowego do zaprojektowanych struktur zarówno poprzez transmetalację jak i C-H aktywację. Oczywiście obecne podstawniki elektronodonorowe w związkach pośrednich czynią ją trudną do wykonania, ale finalne związki zawierające podstawniki elektronoakceptorowe są korzystnym argumentem dla tej reakcji. Wskazana jest szersza opinia Doktoranta na ten temat.

Dodatkowo analiza retrosyntetyczna jest dokonana dla wszystkich innych związków pośrednich, które są stosowane w tej dysertacji. Zwykle synteza jest zaproponowana kilkoma metodami prowadząc do wyboru jednej najbardziej optymalnej procedury. Na przykład fosfoniany alkilowe, Doktorant proponuje syntezę na 3 różne sposoby, ostatecznie dokonując wyboru reakcji Michaelisa-Arbuzowa argumentując swój wybór względami czysto praktycznymi. W analogiczny sposób Doktorant prowadzi dyskusję nad kolejnymi związkami, za każdym razem polemizując z wynikami prac naukowców z całego świata. Ten rozdział pracy jest bardzo istotny, pouczający i świadczy o olbrzymim zaangażowaniu Doktoranta w proces badawczy. Uwidacznia się jego doskonała wiedza na temat różnych typów reakcji, ich ograniczeń, utrudnień, zalet i możliwości preparatywnych. Każdy z

proponowanych etapów jest poprzedzony przemyśleniami i aktualnym stanem wiedzy w danym obszarze.

Głównymi związkami wyjściowymi były symetryczne i niesymetryczne 1,4-dialkoksybenzeny w większości przypadków znanymi układami, których struktura została potwierdzona przez porównanie z danymi literaturowymi. Otrzymane półprodukty posłużyły jako substraty do syntezy pochodnych halogenowych i halogenometylowych. Tutaj Doktorant przedstawił analizę spektroskopową otrzymanych związków z wykorzystaniem techniki NMR: ^1H i ^{13}C . Wydaje mi się jednak, że dwuwymiarowe widma korelacyjne HMBC i HSQC umożliwiłyby na dokładniejsze przypisanie sygnałów dla poszczególnych atomów obecnych w cząsteczkach pochodnych chloro czy też bromometylowych. Dlaczego nie wykonano takich pomiarów? Wspomniane pochodne halogenowe stanowiły dogodne substraty do tworzenia niezbędnych pochodnych: chlorków fosfoniowych, bis(dietylofosfonometylowych, bis(cyjanometylowych) i 1,4-dialkoksytereftaldehydów. Ta część pracy wymagała od Doktoranta doskonałych umiejętności preparatywnych, ze względu na trudności z którymi przyszło mu się zmierzyć.

Omawiane powyżej związki dały podstawy kolejnym przekształceniom już końcowych produktów. Zastosowano tutaj reakcję Wittiga, oraz kondensację Hornera-Wadswortha-Emmonsa i Knoevenagela. Przy omawianiu tych reakcji szczególną rolę pełni Schemat 31, w którym autor zestawia wszystkie produkty finalne i pośrednie, stosowane drogi i procedury syntetyczne. Ze względu na wielowątkowość syntez, schemat ten w tym miejscu bardzo ułatwia i jednocześnie pokazuje rozległość i różnorodność prowadzonych prac. Wspomniane powyżej reakcje umożliwiły otrzymanie szeregu pochodnych układów π -skoniugowanych z wiązaniem winylowym z reguły w postaci mieszaniny izomerów geometrycznych *E* i *Z*. Jedynie reakcja kondensacji Hornera-Wadswortha-Emmonsa prowadziła do związków o konfiguracji *E*, natomiast mieszanina izomerów geometrycznych była wynikiem reakcji Wittiga. Związki z podstawnikami alkoksylowymi, krótkołańcuchowymi (metoksy-, etoksy-, i mieszanymi izopropoksy-, butoksy) dały się rozdzielić za pomocą chromatografii kolumnowej lub wysokosprawnej chromatografii ciekłej (HPLC) na odwróconym układzie faz (str.93). W tym miejscu prosiłabym Doktoranta o wyjaśnienie zastosowanej metody (stosowana kolumna, wypełnienie, eluent). W tej części pracy proszę także o wyjaśnienie wpływu wykonanych modyfikacji (efekt elektronowy i strukturalny) na ostateczny wynik właściwości optycznych 1,4-dialkoksychalkogenofenyloetenylbenzenów. Interesuje mnie tutaj wpływ wprowadzonych heteroaromatycznych pierścieni i ich rodzaju oraz konfiguracja podstawników i ich charakter

na właściwości optyczne syntezowanych potencjalnych półprzewodników. W tej grupie związków znalazły się ponadto układy z ugrupowaniami cyjanowinyłowymi zawierającymi w pozycji C-1 lub C-2 wiązania winylowego podstawnik nitrylowy. Układy te otrzymano w reakcji Knoevenagela pomiędzy aldehydami i cyjanometylowymi pochodnymi eteru hydrochinonu lub odpowiednimi tereftaldehydami i odpowiednimi pochodnymi cyjanoheterocyklicznymi. Dla tych związków wykonano jedynie widma spektroskopowe ^1H NMR, co w moim przekonaniu jest niedostatecznym potwierdzeniem. Oprócz ^{13}C , należałoby jeszcze dokonać pomiarów UV/VIS w celu potwierdzenia różnic w konfiguracji tworzących się izomerów geometrycznych ze względu na obecny efekt hiperchromowy.

Wspomniane 3 typy reakcji umożliwiły syntezę związków z wiązaniami winylowymi, natomiast w syntezie układów pozbawionych wiązania winylowego pomiędzy fragmentem alkoksybenzenowym a pierścieniem chalkogenofenu uzupełnione były o dwie dodatkowe nowoczesne reakcje: sprzęgania Stille'a i Suzuki. Oba typy substratów do tych reakcji zarówno o charakterze elektrofilowym jak i cynopochodne były syntezowane przez Doktoranta chociaż 2-tributylocynofuran jest znanym związkiem i jest komercyjnie dostępnym dlatego wydaje mi się, że wniosek dotyczący jego labilności nie jest w pełni uzasadniony. Halogenopochodne zostały otrzymane w aromatycznej reakcji substytucji elektrofilowej 1,4-dialkoksybenzenów. Najwięcej uwagi poświęcił Doktorant procedurze bromowania co jest zrozumiałe ze względu na jego większą reaktywność w reakcjach cross-couplingu w stosunku do atomu chloru. W reakcji Suzuki zastosowano odpowiednie, handlowo dostępne kwasy boroorganiczne. Produkty sprzęgania w większości otrzymywano z dobrymi wydajnościami. Niższe ilości produktów są wynikiem konkurencyjnej reakcji homosprzęgania. Związki uboczne są konsekwencją obecności tlenu powodując tym samym deaktywację katalizatora. Tworzący się 2,2'-bitellurofen może być właśnie skutkiem obecności tlenu. Zastanawia mnie ponadto fakt stosowania różnych katalizatorów w reakcji sprzęgania Stille'a tzn. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ i $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ z dodatkiem liganda PPh_3 . Dlaczego dla niektórych reakcji zmieniono ten rodzaj palladowego układu katalitycznego?

W części eksperymentalnej pracy zostały skrupulatnie przedstawione opisy prowadzonych doświadczeń, każdej z grup związków. Wszystkie struktury mają pełną interpretację NMR: ^1H i dla większości ^{13}C świadczące o poprawności zaprojektowanej cząsteczki. Tylko nieliczne struktury zostały potwierdzone analizą elementarną (tylko C i H), natomiast dla żadnego nie wykonano pomiarów wysokorozdzielczej spektrometrii mas. Dane te są wymagane przez wiele czasopism naukowych. Dla niektórych końcowych produktów

wykonano spektroskopię UV/VIS w szczególności jest ona bardzo istotna dla związków z grupy sprzężonych π -elektronowych a także izomerów o różnej konfiguracji co w przypadku struktur Doktoranta jest głównym elementem ich wykorzystania w badaniach elektrochemicznych. Dla niektórych zsyntezowanych związków otrzymano monokryształy do badań rentgenostrukturalnych, które potwierdziły założoną strukturę zaprojektowanych końcowych związków.

Czuję jednak pewien niedosyt związany z brakiem wstępnych badań przewodnictwa otrzymanych struktur co było wspomniane na stronach dysertacji przez Doktoranta. I pomimo iż tytuł pracy sugeruje i dotyczy tylko syntezy organicznej to mam nadzieję, że pewne dane zostaną przedstawione na obronie pracy.

Rolą recenzenta jest także zwrócić uwagę na pewne niedociągnięcia w pracy do których należą w tym wypadku niefortunne sformułowania lub zapożyczenia anglojęzyczne dla których mamy polskie nazewnictwo np.

- str. 8 co to znaczy „celem ich łatwego przetwórstwa”
- str. 30, 31, str. 62 „refluks” chyba ogrzewanie
- str. 48 „zdjęcie grupy acylowej” raczej odblokowanie lub usunięcie
- str. 81 „filtraty” to są przesącze
- str. 57, 89, 91 „linkera” słowo powtarzane kilkakrotnie myśląc o łączniku
- str. 65 „wodoronadtlenek” chyba nadtlenek wodoru
- str. 83 tutaj z kolei spolszczona nazwa związku „Okson” jako Oxone lub jako mono nadsiarcazan potasu
- str. 88 2-tributylocynofuran jest znanym związkiem, brak odnośnika literaturowego
- str. 104 produkty 68e i 66f nie są nowe to jaki jest odnośnik literaturowy dla tego ostatniego
- str. 156 „1-butoxy-....” chyba butoksy

Powyższe uwagi nie umniejszają mojej wysokiej oceny poziomu merytorycznego i redakcyjnego rozprawy doktorskiej Pana magistra inżyniera Radosława Motyki, stanowi ona w moim przekonaniu oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i potwierdza umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktoranta. Ponadto przedłożona do oceny praca stanowi obszerne i kompletne dzieło naukowe zrealizowane spójnie z złożonym celem i zaprezentowane na wysokim poziomie merytorycznym, potwierdzonym faktem publikacji większości wyników w renomowanych czasopismach. Natomiast moje uwagi do pracy są raczej sugestiami i przemyśleniami do opisu recenzowanej pracy i przeprowadzonych badań a także zwróceniem uwagi na niektóre braki, które mogą być

przydatne w przygotowywaniu dalszych publikacji. Na podkreślenie zasługuje ogrom pracy laboratoryjnej wykonanej przy syntezie organicznej wszystkich, różnorodnych, wieloetapowych produktów czy też półproduktów.

Przedstawiona dysertacja spełnia wymogi wynikające z obowiązującej ustawy o stopniach i tytule naukowym (Ustawa z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki Dz. U. Nr. 65, poz. 595 ze zm.) oraz rozporządzenie MNiSW z dnia 22 września 2011 roku (Dz. U. Nr. 204, poz. 1200) . W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie Pana magistra inżyniera Radosława Motykę do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

J. Browarska