

CENTRUM BADAŃ MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH

POLSKA AKADEMIA NAUK
Zakład Chemii Heteroorganicznej
90-363 Łódź, Sienkiewicza 112

Tel.: (+48-42) 680-32-34
Fax: (+48-42) 684-71-26
E-mail: draj@cbmm.lodz.pl
AKADEMIA im. Jana DŁUGOSZA
Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

Prof. dr hab. Józef Drabowicz

Łódź, 08 czerwca 2011

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Kamili Olech

pt.: „Synteza oraz charakterystyka właściwości fizykochemicznych symetrycznych układów heterocyklicznych projektowanych do zastosowań w urządzeniach elektronicznych ”

Promotor: prof. dr hab. Jadwiga Soloduch

Obserwowany w ostatnich latach bardzo szybki rozwój chemii materiałowej stał się możliwy między innymi dzięki powiększaniu odpowiednio zaprojektowanych bibliotek związków organicznych o mniej lub bardziej rozbudowanej architekturze molekularnej oraz coraz pełniejszej charakterystyce ich właściwości fizykochemicznych. Bardzo często otrzymanie tego typu pochodnych wymaga przeprowadzenia serii eksperymentów optymalizujących znane, z punktu widzenia metodologii syntezy organicznej, procedury umożliwiające wysokowydajne izolacje połączeń posiadających pożądane, z punktu widzenia ich potencjalnych aplikacji, właściwości fizykochemiczne. Bardzo często tego typu prace doświadczalne poprzedzone są obliczeniami teoretycznymi nad zależnością pomiędzy strukturą i oczekiwanymi właściwościami modelowych połączeń. Do tego nurtu badań związanych z syntezą i badaniami strukturalnymi prekursorów tzw. "organicznych metali" należą prace eksperymentalne i teoretyczne obliczenia opisane w recenzowanej rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Kamili Olech. Ich celem była izolacja nowej grupy monomerycznych połączeń heterocyklicznych wykorzystanych następnie jako substraty w syntezie ich oligo- i polimerycznych pochodnych które potencjalnie mogą być wykorzystane w elektronice molekularnej. Tym samym recenzowana rozprawa doktorska wpisuje się w aktualny poznawczo i obdarzonym istotnym elementem nowości naukowej nurt badań nad chemią nowych

materiałów w którym uczestniczy z powodzeniem od kilku lat zespół Pani prof. dr hab. Jadwigi Sołoducho, promotora recenzowanej rozprawy doktorskiej. Warto dodać, że praca opisuje fragment badań eksperymentalnych prowadzonych przy współpracy z zespołem naukowym Pana prof. Łapkowskiego z Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach i Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze oraz z grupą Pana prof. Schumanna z Ruhr Univesitat w Bochum oraz obliczeń teoretycznych prowadzonych przy współpracy z Panem prof. Roszakiem z macierzystego Wydziału.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest podzielonym formalnie na 6 fragmentów i liczącym 147 stron wydrukiem komputerowym w którym można wydzielić trzy podstawowe części merytoryczne: literaturową, opisującą badania własne oraz część doświadczalną. Poprzedza je jednostronicowa lista stosowanych skrótów oraz mający cztery strony „Spis treści” oraz rozdzielają teksty „Cel i założenia pracy” (niespełna 2 strony) i „Podsumowanie” (5 stron). Kończącym wydruk rozprawy jest liczący aż 352 pozycji spis literatury cytowanej oraz niespełna 5-cio stronicowe zestawienie:

- a) publikacji współautorstwa Doktorantki (8 publikacji oryginalnych i przeglądowych),
- b) dwóch zgłoszeń patentowych współautorstwa Doktorantki,
- c) odbytych staży naukowych (3 pozycje)
- d) prezentacji konferencyjnych współautorstwa Doktorantki (32 prezentacje na krajowych i międzynarodowych konferencjach w latach 2008-2014),
- e) realizowanych grantów (3 pozycje)
- f) nagród i stypendiów (10 pozycji)
- g) odbytych szkoleń (11 pozycji)
- j) ukazujące zaangażowanie Doktorantki w działalność społeczną (3 pozycje)

Liczącą 30 stron druku literaturową część rozprawy (zatytułowana „Wstęp”) stanowi 5 podrozdziałów mających kolejno tytuły:

Podrozdział 1: Elektroprzewodzące materiały organiczne

Podrozdział 2: Domieszkowanie polimerów przewodzących

Podrozdział 3: Synteza kopolimerów sprzężonych

Podrozdział 4: Zastosowanie i charakterystyka heterocyklicznych układów donorowo-akceptorowych

Podrozdział 5: Kwantowo-chemiczne metody obliczeniowe

Każdy z podrozdziałów podzieliła Autorka na krótsze fragmenty w których przedyskutowała w sposób bardzo skondensowany podstawowe literaturowe dane na temat syntezy i charakterystyki fizykochemicznej monomerycznych, oligo- i polimerycznych elektroprzewodzących materiałów

organicznych oraz modelowania molekularnego. Ocena merytorycznej wartości i redakcyjnej formy tego tekstu pozwala na stwierdzenie, że Doktorantka jest dobrze zapoznana z literaturą przedmiotu i racjonalnie potrafi ją zaprezentować.

Badania własne, stanowiące formalnie III fragment wydruku komputerowego, opisane zostały na 50 stronach podzielonych na 5 fragmentów. W pierwszym z nich, podzielonym z kolei na 3 podrozdziały, opisane zostały eksperymenty nad syntezą modelowych kopolimerów przewodzących pochodnych 3,4-etylenodioksotiofenu oraz odpowiednio: *N-n*-nonylodifenylaminy, *N-n*-nonylofenylotiazyny lub *N-n*-nonylofenokazyny (oznaczonych numerami **1a-c**), ich charakterystyka fizykochemiczna oraz wyniki obliczeń teoretycznych dla wybranych parametrów istotnych z chwilą ich możliwego wykorzystania w optoelektronice (między innymi poziom energii orbitali granicznych oraz wartości pasma wzbronionego monomerów i dimerów, struktury i energii orbitali HOMO i LUMO). W drugim fragmencie w podobny sposób opisane zostały wyniki badań eksperymentalnych i obliczeń teoretycznych dla kopolimerów z wbudowanym pierścieniem 2,5-dipodstawionej pirydyny (oznaczonych numerami **8a-c**). Trzeci fragment zawiera omówienie wyników analogicznych eksperymentów i obliczeń dla kopolimerów silylofluorenu (oznaczonych numerami **11a-c**). Kolejny fragment poświęciła Doktorantka omówieniu wyników badań dla polimerów które określiła jako układy typu „*donor –spacer-akceptor*”. Zrealizowane eksperymenty pozwoliły na izolację kopolimerów 9,9-dioctylosilylofluorenu z 2,5-ditiofen-2-yl-3,4-etylenodioksytiofenem (**14a**) i z 4,7-ditiofen-2-yl-2-(2-etyloheksylo-1,2,3-benzotriazolem (**14b**) oraz analogicznych kopolimerów *N-n*-heksadecylofenoksazyny oznaczonych numerami **15a-b**. Teoretyczne obliczenia dla tego typu polimerów zostały przeprowadzone dla modelowych układów zawierających pięcioczłonowe łączniki hetero-aromatyczne (tiofen, tiazol i furan). W końcowym fragmencie badań własnych opisane zostały wyniki eksperymentów nad syntezą dwóch podstawionych symetrycznie w pozycjach 2 i 7 pochodnych 9,9-dimetyloksantenu (bis-tienylo pochodna **30** z podstawnikiem 2-tienylowym i bis-tienylo pochodna **33** z podstawnikiem 2-(3-*n*-heksylo)-tienylowym oraz ich elektrochemiczną polimeryzacją. Warto dodać, że fragment badań związanych z polimeryzacją i charakterystyką elektrochemiczną i spektroskopową powstających cienkich warstw polimerowych został zrealizowany przez Doktorantkę w trakcie stażu naukowego odbytego na Ruhr-Universität w Bochum. Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że indukowana elektrochemicznie polimeryzacja monomerycznych pochodnych **30** i **33** prowadzi do utworzenia osadzonych na elektrodzie polimerycznych pochodnych oznaczonych jako **P30** i **P33**. Ich stabilność została określona w procesie wielokrotnego utleniania i redukcji prowadzonych w roztworze elektrolitu pomocniczego, a zmiany zachodzące podczas oksydacyjnego utleniania zostały określone w

oparciu o analizę widm UV-Vis wykonanych dla tych polimerów osadzonych na szklanych elektrodach ITO [tlenk indu (III) domieszkowany tlenkiem cyny (IV)]. Wykonane techniką AFM pomiary pozwoliły na określenie grubości otrzymanych cienkich warstw polimerowych oraz stopnia chropowatości. Badania eksperymentalne zostały również poszerzone o obliczenia kwantowo-chemiczne modelowych układów pochodnych ksantenu funkcjonalizowanych w pozycjach 2 i 7 oraz 4 i 5 dotyczące między innymi:

- a) geometrii cząsteczki oraz rozkładu gęstości elektronowej w dimerach (Schemat 55)
- b) wartości energii orbitalnych HOMO/LUMO oraz przerwy energetycznej dla dimerów ksantenu podstawionych w pozycjach 2 i 7 (schemat 56)
- c) elektronowej gęstości spinowej i rozmieszczenia niesparowanego elektronu w strukturach pochodnych monomerów **30** i **33** oraz ich dimerów (schemat 57)
- d) orbitali molekularnych neutralnych monomerów **30** i **33** oraz ich dimerów (schemat 58)

Część doświadczalna rozprawy to 29 stronicowy opis podstawowych eksperymentów syntetycznych i charakterystyki spektralno-analitycznej monomerycznych, heterocyklicznych substratów (opisanych już w literaturze jak i zsyntetyzowanych po raz pierwszy) oraz procedur syntetycznych wykorzystanych do otrzymania oczekiwanych pochodnych poli(oligo)merycznych. wraz z charakterystyką spektralno-analityczną izolowanych układów makromolekularnych (widma ¹H-NMR, UV-Vis, stopień polidispersyjności, średnie wagowo masy cząsteczkowe). Zestaw procedur syntetycznych jest uzupełniony bardzo lakonicznymi informacjami na temat pomiarów elektrochemicznych wykonanych w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej oraz na Uniwersytecie w Bochum które obejmują procedurę przygotowania elektrod pracujących, polimeryzację elektrochemiczną wybranych monomerów, procedurę domieszkowania otrzymanych elektrochemicznie cienkich warstw polimerowych, pomiary impedancji dla warstw polimerowych osadzonych na polikrystalicznej elektrodzie platynowej oraz pomiary widm UV-Vis cienkich warstw polimerowych osadzonych na szklanych elektrodach ITO.

Liczące 5 stron „Podsumowanie” zestawia osiągnięte wyniki w sposób bardzo systematyczny poprzez klarowne pokazanie rezultatów poszczególnych punktów zrealizowanego programu badawczego (zarówno części syntetycznej jak i obliczeniowej). Oceniając ich merytoryczną wartość chciałbym podkreślić ich interdyscyplinarny charakter oraz zwrócić ponownie uwagę na fakt, że wynikają one z owocnej współpracy między- i wewnątrz instytucjonalnej. O oryginalności realizowanego projektu i o nie rutynowym charakterze i naukowej wartości wyników badań eksperymentalnych i obliczeń teoretycznych zaprezentowanych w rozprawie świadczy jednoznacznie fakt, że opisane zostały do tej pory w formie 8 publikacji współautorstwa Doktorantki oraz stały się przedmiotem 2 zgłoszeń patentowych. Na podkreślenie

zasługuje również fakt prezentacji tych rezultatów na bardzo licznych krajowych i międzynarodowych konferencyjnych naukowych.

Oceniając redakcyjną formę rozprawy należy stwierdzić, że czytelny i klarowny sposób prezentacji osiągniętych wyników w formie profesjonalnie przygotowanego komputerowego wydruku wystawia dobre świadectwo edytorskim umiejętnościom Doktorantki. W trakcie lektury rozprawy zauważyłem nieliczne braki oraz stwierdzenia i opisy do których można mieć wątpliwości o charakterze merytorycznym. Pierwsza tego typu uwaga wiąże się z brakiem analiz elementarnych dla wielu nowych połączeń otrzymanych w trakcie realizacji rozprawy (czy powodem była niewystarczająca czystość chemiczna tych połączeń ? czy tylko powody natury ekonomicznej). Szkoda, że struktura wielu tych pochodnych nie została dodatkowo potwierdzona widmami ^{13}C -NMR (lub w nielicznych przypadkach widmami ^{77}Se -NMR i ^{29}Si -NMR). W kilku przypadkach zauważyłem brak porównania z literaturowymi temperaturami topnienia (np. dla tiofenu **16a** na str. 119 i dla fenoksazyny **19** na str. 120). Wątpliwości o charakterze merytorycznym można mieć do opisu niektórych widm ^1H -NMR. Na str. 111 w opisie takiego widma otrzymanego dla oligomerycznego związku **1c** podana jest informacja o singletowym sygnale (dla 2 protonów) przy 0.07 ppm. Dla jakich protonów można przypisać takie przesunięcie chemiczne ?. Wątpliwości merytoryczne budzą się kiedy analizuje się wartości stałej sprzężenia dla trypletowych sygnałów z opisów widm dla pochodnych **7a** (str. 106), **3a** (str. 107), **6c** (str. 109) i **7c** (str. 110). We wszystkich tych pochodnych sygnały te związane są z terminalną grupą metylową podstawnika *n*-nonylowego. Podane wartości stałej sprzężenia mają wartości od 7.5 Hz (dla **7a**) do 4.2 Hz (dla **7c**). Rodzi się pytanie czy tak istotna różnica wartości wicinalnej stałej sprzężenia jest rzeczywistą czy też wynika z technicznej jakości analizowanych widm uniemożliwiających precyzyjne określenie wartości tej stałej sprzężenia. Przy opisie widm ^1H -NMR dla których obserwuje się jeden singletowy sygnał nie ma możliwości ilościowego określenia liczby protonów. A takie określenia znajdują się w opisach widm ^1H -NMR dla związków : **2** (str. 105), **12** (str. 114) i **22** (str. 118). Merytoryczne wątpliwości może budzić stwierdzenie o określeniu wydajności reakcji na podstawie analizy analitycznych płytek TLC (str.5 i 82). Merytoryczna niezgodność znajduje się we fragmencie tekstu na stronie 60 (cytuję) „Syntetyzując pochodną difenyloaminy reakcję przedłużyłam do 43 godzin, po których zaobserwowałam wytrącanie *drobnego proszku produktu 8a*. Proces polimeryzacji zakończyłam wprowadzając na końce łańcuchów oligomerów niereaktywne pierścienie fenylowe. W tym celu do mieszaniny reakcyjnej dodałam niewielkie ilości kwasu fenyloboronowego, bromobenzenu oraz tetrakis(trifenylofosfino)palladu(0)”. Niezgodność wynika z faktu, że wytrącony proszek nie może być produktem **8a**, bo ten produkt tworzy się dopiero po dodaniu do mieszaniny reakcyjnej kwasu fenyloboronowego, bromobenzenu oraz

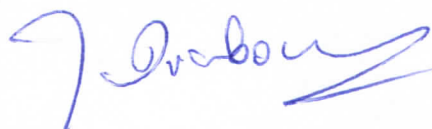
tetrakis(trifenylfosfino)palladu(0). Merytorycznie wątpliwości można mieć do stwierdzenia z procedury 13.1. 5 (str. 107) (cytuję) „Fazę organiczną ekstrahowano dichlorometanem.....”.

Nieliczne nieścisłości redakcyjno-edytorskie wiążą się:

- a) z brakiem końcowych grup fenyłowych na rysunkach polimerycznych pochodnych **1a-c** (str.111), **8a-c** (str.112-113), **11a-c** (str. 114-115), **15a-c** (str. 122-123), **14a-b** (str. 124-125)
- b) z błędnym oznaczeniem wiązań C-N i C-Si (jako wiązań C-H lub Si-H w strukturach **3a** (str. 107), **3b** (str. 109), **3a** (str. 109), **3c** (str. 110), **1a-c** (str. 111), **8a-c** (str. 112-113), **11a-c** (str. 70 oraz 114-115), (**18** str. 121), **15a-c** (str. 122-123), **7a-c** (str. 51), **a-c** (na Schemacie 16 na str. 48), **1a-c** (Tabela 2 na str.56), **a-c** (na Schemacie 28 na str. 61)
- c) niekonwencjonalnością pewnych określeń (...podałam halogenowaniu bromem.... (str. 77 i 84);była substytucja łańcucha alkilowego do atomu azotu 1,2,3-benzotriazolu.... (str.77); Na przykładzie pochodnej fenyłu(str. 91); Początkowo przeprowadziłam optymalizację krótkich izomerów pirydyny i (str. 65)
- d) zmianą nazwiska Nowick na Nowicki (fragment zdanie ze str. 83.....opracowaną przez Nowickiego i współpracowników.....)
- e) typowym błędem korektorskim w słowie „ sytrącanie” (str. 48)

W posumowaniu stwierdzam, że Pani mgr inż. Kamila Olech zrealizowała w ramach ocenianej rozprawy doktorskiej interesujący, interdyscyplinarny program badawczy z zakresu syntezy wybranych monomerycznych pochodnych heterocyklicznych i procedur ich konwersji w układy makrocycliczne oraz teoretycznych obliczeń dla układów modelujących tego typu związki. Jego realizacja świadczy o merytorycznej kompetencji Doktorantki w zakresie eksperymentalnej syntezy organicznej, oznaczeń strukturalnych przy wykorzystaniu adekwatnie dobranych technik spektralno-analitycznych oraz teoretycznych obliczeń. Edytorska forma rozprawy świadczy natomiast, że rezultaty zrealizowanych badań potrafi równie kompetentnie zaprezentować. Tym samym przedstawiona do oceny rozprawa spełnia w mojej opinii wszystkie wymagania określone dla prac doktorskich przez Ustawę o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki dnia 14 marca 2003 roku. Pozwala mi to zwrócić się z pełnym przekonaniem do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z wnioskiem o dopuszczenie Autorki rozprawy, Pani mgr inż. Kamili Olech, do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Natomiast wspomniany uprzednio fakt, że wyniki opisane w rozprawie zostały do tej pory opisane w 8 publikacjach współautorstwa Doktorantki oraz zostały wykorzystane do przygotowania 2 zgłoszeń patentowych oraz zaprezentowane na bardzo licznych

międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych dają mi formalną podstawę do zgłoszenia wniosku o jej wyróżnienie. Składam ten wniosek mając nadzieję, że również w opinii Promotora rozprawy i współautorów publikacji, zgłoszeń patentowych i prezentacji konferencyjnych stopień zaangażowania Doktorantki w realizację i opisanie badań przedstawionych w tych wieloautorskich opracowaniach uzasadnia go w pełni.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'J. Probowy', with a stylized flourish at the end.