

# 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@bilbo.cbmm.lodz.pl](mailto:draj@bilbo.cbmm.lodz.pl)  
AKADEMIA im. Jana DŁUGOSZA  
Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

Prof. dr hab. Józef Drabowicz

15 grudnia 2016 r.

## OCENA

*rozprawy doktorskiej mgr inż. Doroty Justyny Zajęc*

*pt. „Synteza i badania półprzewodnikowego charakteru układów heterocyklicznych  
zaprojektowanych do zastosowań w urządzeniach sensorowych”*

*Promotor: prof. dr hab. Jadwiga Sołoducho*

Syntezy nowych związków organicznych o mniej lub bardziej rozbudowanej architekturze molekularnej w oparciu o znane już metodologie i procedury syntetyczne stanowią bardzo istotny fragment współczesnej chemii organicznej. Umożliwiają bowiem dostęp do szerokiej gamy połączeń posiadających pożądaną, z punktu widzenia ich potencjalnych aplikacji, właściwości fizykochemiczne. Tego typu badania o charakterze aplikacyjnym są bardzo istotne w chemii nowych materiałów, a w szczególności w syntezie tzw. "organicznych metali" i ich prekursorów. Bardzo często tego typu prace doświadczalne poprzedzone są obliczeniami teoretycznymi nad zależnością pomiędzy strukturą i oczekiwanymi właściwościami modelowych połączeń. I do tego nurtu, pozornie obdarzonego mniejszym elementem nowości naukowej, ale równie istotnego z punktu widzenia zadań jakie stoją aktualnie przed syntezą organiczną, należą badania opisane w recenzowanej rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Doroty Justyny Zajęc. Ich celem była, wspomagana obliczeniami teoretycznymi, synteza nowej grupy połączeń heteroaromatycznych charakteryzujących się właściwościami optoelektrycznymi umożliwiającymi ich potencjalne wykorzystanie w urządzeniach sensorowych. Tym samym recenzowana rozprawa doktorska poszerza i uzupełnia w interesujący sposób program badań nad chemią nowych materiałów realizowany z powodzeniem od kilku lat w zespole Pani prof. dr hab. Jadwigi Sołoducho, promotora rozprawy. 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 Panią dr hab. inż. Joanną Cabaj oraz obliczeń teoretycznych prowadzonych przy współpracy z Panem prof. Roszakiem z macierzystego Wydziału.



Przedstawiony do recenzji wydruk komputerowy rozprawy zawiera 150 stron. Wydzielono w nim, w typowy dla rozpraw doktorskich z chemii organicznej sposób, trzy fragmenty merytoryczne: część literaturową, rozdział opisujący badania własne oraz część eksperymentalną. Te trzy merytoryczne części zostały poprzedzone liczącym nieco więcej niż stronę druku „Wstępem” oraz rozdzielone niespełną trzystronicowym tekstem zatytułowanym „Cel i założenia pracy” oraz 5-cio stronicowym „Podsumowaniem”. Kończącymi rozprawę są: liczący 183 pozycje spis literatury cytowanej oraz zestawienia: a) publikacji współautorstwa Doktorantki (6 publikacji oryginalnych i 2 opracowania o charakterze przeglądowym); b) otrzymanych patentów (3 pozycje); c) 4 przygotowanych zgłoszeń patentowych; d) prezentacji konferencyjnych (7 plakatów i 1 referat); e) odbytych szkoleń (4 pozycje); f) 9-cio punktowej informacji o działalności organizacyjnej; g) otrzymanych nagród i wyróżnień (4 pozycje).

W otwierającym pracę „Wstępie” Doktorantka w sposób bardzo zwięzły skomentowała rolę organicznych układów sprzężonych jako alternatywy dla półprzewodników nieorganicznych. Mającą 31 strony druku literaturową część rozprawy podzieliła Autorka na trzy fragmenty. Omówiła w nich kolejno, w sposób skondensowany (niekiedy nawet zbyt), literaturowe dane na temat:

- a) syntezy wybranych pochodnych tetrafenylosilanu, antracenu i ditienosilolu o spodziewanych właściwościach elektroprzewodzących
- b) zastosowaniem wybranych układów heterocyklicznych w urządzeniach sensorowych
- c) podstaw obliczeń kwantowo-chemicznych ze szczególnym uwzględnieniem obliczeń opartych na wykorzystaniu teorii funkcjonału gęstości i czasowo zależnego funkcjonału gęstości w projektowaniu półprzewodników organicznych.

Zapoznanie się z tak przygotowaną „Częścią literaturową” uzasadnia w pełni stwierdzenie, że Doktorantka śledzi na bieżąco literaturę przedmiotu i że zrealizowane w ramach doktoratu badania odpowiadają najnowszym trendom literaturowym. Na wyrażenie tej opinii pozwala zapoznanie się z fragmentem rozprawy omawiającym na kolejnych 57 stronach badania własne Autorki. Pod względem formalnym ten fragment rozprawy został podzielony na 3 części. W każdej z nich, podzielonej z reguły na 3 podrozdziały, przedstawione zostały kolejno wyniki badań nad: syntezą pochodnych tetrafenylosilanu, antracenu i ditienosilolu, ich charakterystyką fizykochemiczną oraz obliczeniami kwantowo-chemicznymi ich właściwości optoelektrycznych. W przypadku pochodnych tetrafenylosilanu te trzy fragmenty zostały uzupełnione opisem eksperymentów nad ich wykorzystaniem do konstrukcji biosensorów.

W liczącej 31 stron „Części Eksperymentalnej” zestawione zostały podstawowe procedury syntetyczne wykorzystane do syntezy nowych układów heterocyklicznych i ich charakterystyki



spektralno-analityczne oraz znane w literaturze procedury syntetyczne na których oparte zostały syntezy znanych już substratów. Zestaw procedur syntetycznych został uzupełniony opisem aparatury wykorzystanej w badaniach spektroskopowych i pomiarach elektrochemicznych wykonanych w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej oraz podstawowymi informacjami dotyczącymi wykonanych obliczeń kwantowo-chemicznych.

Osiągnięte przez Doktorantkę wyniki zostały przedstawione w sposób bardzo wyczerpujący w 5-cio stronicowym „Podsumowaniu”. Dlatego nie widzę potrzeby ich ponownego wyliczania w mojej recenzji. Chciałbym jedynie podkreślić interdyscyplinarny charakter eksperymentów i obliczeń teoretycznych nad określaniem właściwości fizykochemicznych otrzymanych nowych połączeń heterocyklicznych umożliwiającymi ich wykorzystanie w elektronice molekularnej oraz owocną współpracę przy realizacji tego fragmentu rozprawy. Widocznym jej rezultatem jest 8 publikacji współautorstwa Doktorantki oraz 3 udzielone patenty i 4 zgłoszenia patentowe. Świadczy to o oryginalności zarówno syntetycznego fragmentu rozprawy [opartego w większości na dobrze poznanych i powszechnie stosowanych od wielu już lat tzw. reakcjach nazwiskowych (np. reakcje Suzuki i Stille)], jak i pomiarów fizyko- i elektrochemicznych oraz obliczeń kwantowo-chemicznych. Na podkreślenie zasługuje również fakt licznych prezentacji konferencyjnych.

Edytorsko rozprawa została przygotowana w sposób czytelny i klarownie pokazuje osiągnięte wyniki. W trakcie jej lektury nasunęły mi się uwagi związane z brakami i nieścisłościami o charakterze merytorycznym oraz redakcyjno-edytorskim. Ich poniższa sygnalizacja wynika z przywileju i obowiązku recenzenta.

Uwaga o braku merytorycznym związana jest z fragmentami opisującymi syntezy kwasów  $\alpha$ -cyjanoakrylowych otrzymywanych przy wykorzystaniu reakcji Knoevenagla z odpowiednich aldehydów i kwasu  $\alpha$ -cyjanooctowego (pochodne oznaczone numerami **76 e-f** oraz **83 a-g**). W rozprawie Doktorantka nie komentuje możliwości wystąpienia izomerii E-Z dla tych pochodnych. Pierwsza uwaga o charakterze merytorycznym związana jest z opisami syntez funkcjonalizowanych benzaldehydów **74** (str. 53) oraz **40** (str. 72). Na str. 53 Autorka pisze (cytuje) „Wykorzystując reakcję  $S_N$  addycji/eliminacji, poprzez kompleks przejściowy Meisenheimera, użyłam n-butylo-litu oraz DMF w środowisku THF. W celu przeprowadzenia reakcji hydrolizy produktu pośredniego dodałam 1M roztwór HCl.” Analizując warunki konwersji dibromosilanowej pochodnej **16** w aldehyd **74** (Schemat 20) trudno zgodzić się z opinią, że związkami pośrednimi jest kompleks Meisenheimera. Potraktowanie silanu **16** n-butylo-litem daje bowiem odpowiednią litopochodną, która reaguje z dodanym w następnym etapie DMF-em z utworzeniem hemiaminalu którego hydroliza prowadzi finalnie do aldehydu **74**. Podobnie merytoryczne wątpliwości muszą budzić stwierdzenia:



- a) że synteza difenylo-di-*p*-tolililosilanu **9** (Schemat 2) opiera się na reakcji przyłączenia dichlorodifenylosilanu do generowanego *in situ* *p*-toliolitu (2 zdanie od dołu str. 17).
- b) że reakcja bromowania za pomocą NBS ditienosilanu **83** jest reakcją przyłączenia bromu (pierwsze zdanie na str. 85 pod Schematem 39).
- c) że syntezy silanów **12** i **13** (Schemat 3) wynikają z przyłączenia trifenylochlorosilanu lub difenylochlofosfiny do odpowiednich litopochodnych generowanych *in situ* z 1,4-dibromobenzenu **11** lub *p*-bromofenylo-difenylosilanu **12** (zdania w liniach 14-17 na str.18). (tytuł Schematu 3 jest również niezgodny z zalecanymi regułami).

Uwaga o charakterze merytorycznym wiąże się z opisem widm <sup>1</sup>H-NMR. Doktorantka dla sygnałów o określonej multipletowości (dublet, tryplet) podaje przesunięcia chemiczne w formie „od – do” ppm. W powszechnie akceptowanej konwencji zapisu jako przesunięcie chemiczne dla danego protonu uznaje się środek multipletu. Merytoryczne wątpliwości wiążą się z niepoprawnymi nazwami jakie znalazły się na stronach 20 i 21 w opisie syntezy związku **24** zilustrowanej na Schemacie 5. Silan **21** to tri(4-bromofenylo)fenylosilan a nie (4-bromofenylo)trifenylosilan. Natomiast do związku **22** dołączono trifenyleten, a nie tetrafenyleten. Podobne wątpliwości budzi wykorzystanie „strzałki rezonansowej” do opisanego stanu równowagi w równaniu 2.1 (str. 37) oraz możliwości rozróżnienia przez sensory „amoniaku i jego oparów” (linia 8 od góry str. 39). Podobne wątpliwości może budzić zaliczenie chemii organicznej i medycyny do nauk technicznych (pierwsza linia na str.40) oraz fragment zdania (ostania linia na str.83 „... ze wzmocnionym sprzężeniem wiązań podwójnych”) oraz do zdania ze str. 15 „Otrzymano go, modyfikując reakcję Huisgena, przy użyciu pochodnej piperydiny – 2,4,6-kolidyny-jako zasady służącej do hydrodehalogenacji”. Na Schemacie 1 brak jest piperydiny ale jest anizol. Natomiast modyfikacji reakcji Huisgena można doszukać się w reakcji tworzenia tetrazolu **1** pokazanej na Schemacie 2, a nie w reakcji polikondensacji prowadzącej do polimeru **3**. Natomiast uwagi edytorsko- redakcyjne dotyczą kilku niekonwencjonalnych zdań i określeń. I tak str. 12 znajduje się zdanie „ Nowe technologie bazują w znacznej mierze na poprawie wydajności wstrzykiwania ładunków, fotoluminescencji, efektywności transportu, a także czasowej i cieplnej stabilności”, a na str. 13 stwierdzenie, że „Dotychczasowe postępy w dziedzinie syntezy oraz zastosowania półprzewodników organicznych, nadal nie wykorzystują w pełni fizykochemicznych właściwości sprzężonych polimerów”. Również pierwsze zdanie na stronie 53, trzecie zdanie od góry na str. 54 i drugie zdanie na str.57 można zredagować bardziej precyzyjnie. Na str. 23 i 24 użyte zostało określenie „sztywna struktura” dla nazwania płaskiej struktury antracenu i innych pochodnych aromatycznych a na str. 24 zwrot „obszernych sterycznie podstawników” dla



podstawników o rozbudowanych sterycznie wymaganiach. Na str. 30 i 84 znajduje się określenie „...układ trójcykliczny o płaskiej konfiguracji.....”

Do typowego błędu korektorskiego można zaliczyć wymienienie amidku sodu zamiast azydku sodu w opisie syntezy aminowej pochodnej **1** ( str.16).

To sprawiające wrażenie bardzo długiego zestawienie uwag dotyczących nieścisłości o charakterze merytorycznym i błędów redakcyjno-korektorskich nie może wpłynąć na pozytywną ocenę rozprawy. Jej lektura dowodzi, że postawione zadania badawcze o charakterze syntetycznym, pomiarowym i obliczeniowym zostały w pełni zrealizowane, a przeprowadzone modelowe eksperymenty czynią realną możliwość wykorzystania otrzymanej grupy połączeń heterocyklicznych do wybranych zastosowań w optoelektronice. Realizacja interdyscyplinarnego programu badawczego oraz redakcja rozprawy dowodzą, że jej Autorka jest wszechstronnie wykształconym chemikiem-organikiem, zdolnym do rozwiązywania zadań syntetycznych i określania struktury otrzymywanych nowych połączeń przy wykorzystaniu dostępnych technik spektralno-analitycznych jak i umiejętnej realizacji podstawowych pomiarów o charakterze fizykochemicznym związanych z badaniami nad wykorzystaniem otrzymanych nowych układów heterocyklicznych w elektronice molekularnej oraz realizacji i interpretacji obliczeń kwantowo-chemicznych. Jestem w pełni przekonany, że recenzowana praca doktorska spełnia wszystkie wymogi stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 (Dz.U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595) wraz ze zmianami wprowadzonymi to tej Ustawy przez Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 2 grudnia 2014 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki ( Dz. U RP z dnia 22 grudnia 2014 r. Poz. 1852) roku pracom doktorskim. Pozwala mi to wystąpić z pełnym przekonaniem z wnioskiem do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Doroty Justyny Zając do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponieważ opisane w niej wyniki zostały już częściowo opublikowane w formie 6 prac oryginalnych oraz wykorzystane do przygotowania 7 zgłoszeń patentowych (3 patenty zostały już udzielone) uważam, że zgłaszając wniosek o rozważenie możliwości uznania recenzowanej rozprawy za wyróżniającą się pracę doktorską nie popełniam błędu. Mam równocześnie nadzieję, że współautorzy publikacji uznają również zgłoszony wniosek za zasadny.