



WYDZIAŁ CHEMICZNY
POLITECHNIKA WARSZAWSKA
Prof. Małgorzata Zagórska

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
Tel./fax: +48-222345584/ +48-22-2347271;
e-mail: zagorska@ch.pw.edu.pl



Warszawa dn. 02.06.2018

Recenzja rozprawy doktorskiej

**p.t. „Reakcje sprzęgania, cykloaddycji i kondensacji w syntezie nowych materiałów
na potrzeby organicznej elektroniki”**

pani mgr Agaty Szłapy - Kuli

Przedstawiona mi do recenzji praca Pani mgr Agaty Szłapy – Kuli poświęcona jest otrzymywaniu i badaniu związków organicznych, które mogą znaleźć zastosowanie jako materiały aktywne w urządzeniach elektronicznych. Głównym nurtem dysertacji jest opracowanie optymalnych metod syntezy tych związków. Dodatkowo, dla niektórych z nich przeprowadzono badania elektrochemiczne oraz obliczenia kwantowo-mechaniczne metodą DFT. Podane zostały też przykłady ich zastosowania w organicznych diodach elektroluminescencyjnych.

W części literaturowej Doktorantka omówiła w sposób dość skrótowy zagadnienia związane z konstrukcją organicznych diod elektroluminescencyjnych. Znacznie więcej uwagi poświęciła omówieniu reakcji chemicznych i metod syntezy, które wykorzystała w części eksperymentalnej swojej pracy. W sposób krytyczny omówiła wady i zalety procedur stosowanych do tej pory do otrzymywania związków o strukturze chemicznej zbliżonej do struktury syntezowanych przez Nią luminoforów lub potrzebnych do ich wytworzenia substratów. Należy podkreślić, że zaprezentowany przegląd stanu wiedzy dotyczący omawianej dziedziny oparty jest w dużej mierze na najnowszych doniesieniach literaturowych.

W ramach swojej pracy eksperymentalnej Pani Agata – Kula otrzymała ok. 90 związków chemicznych. Liczba ta jest niezwykle imponująca. Część z opisywanych syntez była już co prawda wcześniej opracowana w Zespole prof. Stanisława Krompca, lub opisana w literaturze, ale Doktorantka niejednokrotnie wprowadziła do nich istotne modyfikacje, które uprościły procedury, obniżyły koszty i zwiększyły wydajność reakcji. O wkładzie

Doktorantki w opracowanie nowych metod syntezy może świadczyć fakt, że jest Ona współautorką licznych patentów dotyczących otrzymywania badanych przez Nią związków. Należy podkreślić, że wszystkie przeprowadzone reakcje zostały szczegółowo opisane w rozdz. 4.2 w Części Eksperymentalnej. Dla każdego związku podany jest opis sygnałów w widmie NMR protonowym i węglowym, analiza elementarna lub masa molowa otrzymana z pomiaru metodą spektroskopii masowej o wysokiej rozdzielczości (HRMS). Dla próbek w stanie stałym podana jest też temperatura topnienia. Ważnym i wartościowym elementem pracy jest przeprowadzona przez Doktorantkę szczegółowa interpretacja widm NMR, w której posłużyła się Ona zaawansowanymi metodami korelacyjnymi (COSY, HMQC i HMBC).

Otrzymane przez Doktorantkę związki można podzielić na kilka zasadniczych grup. Do pierwszej grupy należą otrzymane w reakcji Sonogashiry symetryczne i asymetryczne pochodne acetyleny, zawierające ugrupowania bitiofenowe, karbazolowe i fluorenowe. Symetryczne związki posłużyły Autorce do syntezy heksapodstawionych pochodnych benzenu (seria B1 – B3) w reakcji cykloaddycji Dielsa – Aldera oraz pochodnej naftalenu (seria N1-N4). Wybór wyżej wymienionych ugrupowań jako podstawników nie był przypadkowy, zapewniał bowiem elektroaktywność otrzymanych związków. Można było oczekiwać, że niektóre z nich będą ulegać elektropolimeryzacji. W niektórych przypadkach wyniki badań elektrochemicznych okazały się jednak dość niespodziewane. Jak stwierdzono, pochodna zawierająca dwa ugrupowania bitiofenowe przyłączone do naftalenu podstawionego symetrycznie grupami metylowymi (związek N1) nie ulega polimeryzacji, podczas gdy pochodna z jedną grupą metylową w pozycji 1 naftalenu (związek N2) tworzy w wyniku utleniania elektroaktywną warstwę na powierzchni elektrody pracującej. Doktorantka podjęła próbę wytłumaczenia poczynionych obserwacji wspierając się obliczeniami teoretycznymi, jednak i ich wyniki okazały się nietypowe. Po pierwsze różnica pomiędzy wartościami przerwy energii wzbronionych oszacowanych na podstawie pomiarów woltamperometrycznych, a wartościami przerwy energii wzbronionych obliczonymi teoretycznie okazała się wyjątkowo duża. Co więcej, wartość E_g (z różnicy $E_{HOMO} - E_{LUMO}$ obliczonych metodą DFT) dla N1 jest większa niż dla N2, podczas gdy eksperymentalnie wyznaczona E_g (na podstawie woltamperometrii cyklicznej) dla N1 jest mniejsza niż dla N2. Być może lepszą zgodność można by osiągnąć obliczając wartości potencjałów jonizacji i powinowactwa elektronowego dla cząsteczek w rozpuszczalniku, będącym składnikiem roztworu elektrolitycznego, zamiast wartościami energii HOMO i LUMO, które posłużyły Autorce do wyznaczenia teoretycznej wartości E_g .

Dla serii heksapodstawionych pochodnych benzenu (związki B1-B3) nie udało się wyznaczyć potencjałów redukcji w warunkach prowadzenia eksperymentów. W związku z tym Autorka napisała, cytując: „*Niestety z powodu braku możliwości wyznaczenia elektrochemicznej redukcji w prowadzonych warunkach badań (w dichlorometanie) nie zostały wyznaczone wartości energii orbitali LUMO oraz przerwy elektrochemiczne, przez co związki te nie zostały przekazane do dalszych badań aplikacyjnych*”. Uzasadnienie zaniechania dalszych badań brakiem możliwości eksperymentalnego wyznaczenia energii orbitali LUMO i przerwy energii wzbronionych nie jest do końca przekonujące. Z początku pasma absorpcyjnego w widmie elektronowym można bowiem było wyznaczyć tzw. „optyczną” przerwę energii wzbronionych i na jej podstawie oraz elektrochemicznie wyznaczonej wartości energii orbitalu HOMO, oszacować wartość LUMO, pod warunkiem, że przejście HOMO-LUMO nie ma zerowej siły oscylatora.

Kolejną bardzo liczną grupę 31 związków stanowiły pochodne terpirydyny z różnymi podstawnikami w pozycji 4' centralnego pierścienia pirydynowego oraz 32 pochodne dipirazyropyridyny. Wybór tych dwóch grup związków wynika z faktu, że mogą one stanowić ligandy w związkach kompleksowych metali. Tak duża seria pochodnych, różniących się tylko jednym podstawnikiem przy centralnym pierścieniu stanowi bardzo atrakcyjny materiał badawczy. Pozwala on na systematyczne badania wpływu struktury chemicznej na właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne zarówno ligandów jak i zawierających je związków kompleksowych metali. Niestety redukcja zarówno pochodnych terpirydyny jak i dipirazyropyridyny zachodzi przy bardzo niskich potencjałach, blisko granicy „okna potencjałowego” w badanym układzie rozpuszczalnik/elektrolit, co utrudnia właściwą interpretację woltamogramów. Na stronie 114 Autorka postuluje dwustopniową redukcję związków T5, T8, T12, T13 i T15 z serii pochodnych terpirydyny. Woltamogramy 10, pokazane na stronie 116 w mojej opinii nie upoważniają do takiego wniosku. Dodatkowo umieszczenie pięciu krzywych na tym samym rysunku sprawia, że są one słabo czytelne.

Do braków edycyjnych w tej na ogół bardzo starannie zredagowanej pracy należy mało jednoznaczny opis metodyki obliczeń teoretycznych. Na stronie 103 napisano, że obliczenia kwantowo-mechaniczne prowadzono „*stosując model ciągły rozpuszczalnika i uwzględniając poprawkę na jego stałą dielektryczną*”. W podrozdziale 4.2 zatytułowanym „Techniki eksperymentalne i metody obliczeniowe”, na stronie 136 nie ma jednak wzmianki o rozpuszczalniku. Jeśli obliczenia prowadzono dla cząsteczek w rozpuszczalniku, należałoby podać w jakim. Podejrzenie o pomyłkę budzi podane w opisie pomiarów elektrochemicznych stężenie badanych substancji wynoszące ok. 10^{-6} mol/dm³ (str 103 i 136). W pomiarach

elektrochemicznych na ogół stosuje się stężenia w granicach 10^{-4} do 10^{-3} mol/dm³ (w zależności od rozpuszczalności danego związku), które pozwala na rejestrację prądu o odpowiednim natężeniu w porównaniu do prądów tła. Do błędów redakcyjnych można też zaliczyć umieszczenie nagłówka 2.3.2.1 w niewłaściwym miejscu na stronie 27. Dziwnie wyglądają niektóre reakcje chemiczne zapisane od prawej do lewej strony. Jest to oczywiście sprawa ściśle umowna, ale lepiej stosować zawsze tę samą konwencję w całej pracy.

Oczywiście powyższe uwagi nie wpływają na ogólnie bardzo dobrą ocenę recenzowanej dysertacji. Doktorantka wykazała się wyjątkowymi umiejętnościami w dziedzinie projektowania syntez nowych związków chemicznych oraz biegłością w ich wykonaniu. Liczba przeprowadzonych reakcji, zakończonych starannym oczyszczeniem produktów, a następnie ich wyczerpującą charakteryzacją, jest imponująca. Ponadto przedstawiona praca świadczy o umiejętności Autorki przeprowadzania obliczeń kwantowo-mechanicznych, a także o znajomości technik elektrochemicznych.

Pani mgr Agata Szłapa-Kula jest współautorką aż 15 publikacji i 6 przyznanych patentów. Można uznać, że jest to wyróżniający się dorobek na tym etapie kariery naukowej.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pani mgr Agaty Szłapy - Kuli w moim najgłębszym przekonaniu spełnia wszystkie warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65/2003 poz. 595 z późniejszymi zmianami). W związku z powyższym, wnoszę o dopuszczenie pani mgr Agaty Szłapy - Kuli do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę szeroki zakres pracy doktorskiej, rzetelne i systematyczne jej wykonanie, dojrzały sposób interpretacji wyników oraz ich opublikowanie w licznych artykułach naukowych i patentach, wnioskuję o jej wyróżnienie.

Małgorzata Zaporska