

Dr hab. inż. Piotr Kurcok, prof. PAN
Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych
Polskiej Akademii Nauk
Zabrze

Ocena pracy doktorskiej
mgr. Marka Matuska
pt.: "Luminescencyjne układy z wyróżnionym motywem fluorenylowym
oraz karbazylowym: synteza i właściwości fotofizyczne"

Podstawą formalną opracowania niniejszej recenzji jest uchwała Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego z dnia 14.05.2019 oraz pismo Dyrektora Instytutu Chemii UŚ, Pana prof. dr. hab. Stanisława Kucharskiego (pismo z dnia 15.05.2019r.). Po wstępnej analizie treści rozprawy przesłanej mi przez Pana Dziekana stwierdzam, że jej tematyka jest zgodna z moimi zainteresowaniami naukowymi, co pozwala mi podjąć się opracowania recenzji merytorycznej tej rozprawy. Jednocześnie oświadczam, że nie prowadziłem i nie prowadzę z Doktorantem żadnych wspólnych badań naukowych oraz, że nie jesteśmy wspólnie autorami jakiegokolwiek publikacji naukowej.

Przedłożona do recenzji praca dotyczy istotnego z punktu widzenia chemii ale również nauki o materiałach zagadnienia jakim jest opracowanie syntezy nowych molekularnych materiałów luminescencyjnych zawierających w swej strukturze ugrupowanie fluorenu i/lub karbazolu o oczekiwanych właściwościach optycznych i termicznych.

Związki zawierające takie ugrupowania cieszą się olbrzymim zainteresowaniem, jako że prowadzone intensywne badania nad możliwościami ich wykorzystania sugerują ich potencjalne zastosowanie

Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych jest instytutem Polskiej Akademii Nauk

w szeroko rozumianej elektronice XXI wieku, szczególnie jako luminofory w technologii diod OLED. Zatem **temat i zakres rozprawy dotyczą problemów nowych, ważnych ze względów naukowych i niezwykle istotnych ze względów aplikacyjnych**. Doktorant swoje badania prowadził pod kierunkiem doświadczanego naukowca a w trakcie ich realizacji miał możliwość współpracy i dyskusji uzyskanych wyników z pracownikami Instytutu co niewątpliwie dodatkowo wpłynęło na wysoki poziom prezentowanych wyników.

Recenzowana praca przygotowana jest w sposób tradycyjny i składa się z następujących rozdziałów: *Cel i zakres pracy* (dwie strony), *Część literaturowa* (czterdzieści trzy strony), *Część badawcza* (osiemdziesiąt dziewięć stron), *Część eksperymentalna* (sześćdziesiąt dwie strony), *Podsumowanie i wnioski* (sześć stron), *Wykaz osiągnięć naukowych* (pięć stron) oraz *Spis cytowanej literatury* obejmujący trzysta piętnaście pozycji literaturowych. Wymienione rozdziały poprzedzone są *Wykazem skrótów i Streszczeniami* (polskim i angielskim). W pracy zamieszczono 15 tabel, 57 rysunków oraz 33 schematy. W sumie doktorat liczy 236 stron co w porównaniu z typowymi pracami z zakresu chemii wskazuje iż praca jest obszerna. Należy jednak stwierdzić, że **układ treści rozprawy jest prawidłowy i typowy dla rozpraw doktorskich z dziedziny chemii**.

Odnosząc się do poszczególnych części pracy stwierdzam co następuje:

W części ***Cel i zakres pracy*** Doktorant jasno sprecyzował cel jaki sobie postawił oraz omówił krótko zakres prowadzonych badań które miały doprowadzić do osiągnięcia założonego celu. Ponadto w części tej zamieszczone zostały informacje dotyczące finansowania prezentowanych badań - badania były finansowane ze środków projektów: ORGANOMET realizowanego przez konsorcjum, którego jednym z członków był zespół kierowany przez Promotora doktoratu oraz Opus Promotora (w realizacji obu projektów oczywiście Doktorant był zaangażowany). Niedopatrzaniem tutaj jest niewykazanie jako źródła finansowania stypendium uzyskanego przez Doktoranta w ramach *Programu stypendialnego na rzecz innowacyjnego Śląska DoktoRIS*, współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. To przecież był istotny element finansowania badań objętych zakresem dysertacji.

Cel i zakres pracy poprzedzony jest *Spisem stosowanych skrótów* obejmującym wszystkie skróty stosowane w rozprawie oraz *Streszczeniem* polskim i angielskim pracy. Streszczenie wydaje się być nieco zbyt ogólne. Moim zdaniem streszczenie powinno zawierać najistotniejsze wyniki badań a tego w nim brakuje. Również używanie w zakresie pracy określenia „spejser” oznaczającego, jak wynika z dalszej lektury dysertacji, mostek bądź łącznik jest niewłaściwe, jako że słowo to nie występuje w Słowniku języka polskiego. W języku polskim występuje wiele określeń, które można zastosować w tym przypadku.

W ***Części literaturowej*** Autor krytycznie przedyskutował dostępną literaturę dotyczącą przedmiotu rozprawy. Najpierw omówił problemy organicznej elektroniki i w pewnym sensie uzasadnił dlaczego podjął badania prezentowane w dysertacji. Następnie szczegółowo przedstawił znane już związki zawierających ugrupowania fluorenylowe, karbazylowe a także antracenowe i perylenodiimidowe, omówił główne metody ich syntezy oraz ich znaczenie w elektronice organicznej co uważam za zasadne, jako że takie fragmenty występują w zsyntezowanych przez Doktoranta związkach docelowych. Ostatni rozdział *Części literaturowej* stanowi obszernie omówienie reakcji

sprzęgania Sonogashiry, jej mechanizmu(ów) oraz możliwości jej zastosowania w syntezie nowych pochodnych dla zastosowań w elektronice organicznej, szczególnie przy użyciu alkinów jako ugrupowania tworzącego sprzężone π -połączenia pomiędzy różnymi fragmentami strukturalnymi.

Układ tej części pracy nie budzi zastrzeżeń jednak jej lektura generuje pewne drobne uwagi czy wątpliwości, a mianowicie:

- s.22: co Doktorant rozumie przez określenie „fala czerwona”?
- s. 25: mówiąc o wysokiej stabilności termicznej karbazolu należało by podać temperaturę rozkładu gdyż przy jej braku trudno powiedzieć co w tym przypadku oznacza „wysoka”;
- s. 26: wyjaśnianie znaczenia „n” w opisie podstawnika jest niepotrzebne; dla każdego kto przeszedł podstawowy kurs chemii organicznej jest to oczywiste;
- s. 28: Schemat 2: proszę o wyjaśnienie prawidłowości zapisu wzoru octanu sodu NaOAc. Wydaje się że właściwą formą jest AcONa konsekwentnie do AcOH;
- s. 29: Autor pisze, że reakcję bromowania fluorenu prowadzono stosując jako środowisko reakcji m.in. węgiel propylenu (PC). Zarówno tutaj jak i w *Wykazie skrótów* należało by zdefiniować że używano węglanu 1,2-propylenu (a nie 1,3-propylenu);
- s. 30: W ostatnim zdaniu trochę nieszczęśliwie połączono konwersję z wydajnością reakcji.

Część badawcza, to kolejny rozdział dysertacji, w którym Autor na początku przy pomocy odliczeń DFT wykazał, iż postawiona hipoteza zakładająca, że wprowadzenie mostka acetylenowego do łączenia wybranych fragmentów aromatycznych lub/i heteroaromatycznych ma decydujący wpływ na efektywność sprzężenia pomiędzy elementami złożonej struktury docelowej jest poprawna. Następnie Doktorant omawia krok po kroku kolejne syntezy poszczególnych półproduktów aby w ostatecznie doprowadzić do otrzymania pożądaných produktów końcowych. Warunki reakcji (droga syntezy, temperatura czy stosunki molowe reagentów} wybrał tak by uzyskać możliwie najlepszy efekt. Autor w oparciu o wybrane procedury literaturowe (często zmodyfikowane) otrzymał 53 półprodukty z których następnie zsyntezował 33 związki docelowe (co warte podkreślenia, wiele z nich nieopisanych w literaturze), które ze względu na budowę podzielił na 8 grup. W syntezach korzystał z reakcji sprzęgania Sonogashiry prowadzonego zarówno w sposób klasyczny jak i w wersji „one-pot”, proponując mechanizm tego wariantu sprzęgania. Kolejnym etapem prowadzonych badań była analiza właściwości termicznych wybranych półproduktów oraz wszystkich związków docelowych, która wykazała, że stabilność termiczna wszystkich związków docelowych jest odpowiednia do zastosowań w organicznej elektronice. W rozdziale tym poświęcono również sporo uwagi charakterystyce właściwości optycznych (absorpcyjnych oraz emisyjnych) badanych wybranych półproduktów oraz wszystkich związków docelowych, co stanowi istotną kwestię w recenzowanej rozprawie, jako że otrzymane związki syntezowane są z myślą o ich potencjalnym zastosowaniu w obszarze optoelektroniki. Badania właściwości absorpcyjnych oraz emisyjnych dla zsyntezowanych związków, podzielonych na poszczególne grupy ze względu na ich budowę chemiczną, pozwoliło na określenie zależności pomiędzy zawartymi w molekuale ugrupowaniami oraz położeniem jak i kształtem pasm absorpcji oraz emisji. Ponadto dla docelowych materiałów molekularnych określono wartość przesunięcia Stokesa wykazując wyraźne różnice w przesunięciu Stokesa pomiędzy grupami otrzymanych materiałów docelowych. Obecność w strukturach dodatkowych fragmentów antracenowych, perylenowych i perylenodiimidowych oraz ich połączeń przy pomocy mostka acetylenowego z fragmentami zawierającymi fluoren i/lub karbazol, ma zasadniczy wpływ na

właściwości optyczne związku, a tym samym oddziałuje wyraźnie na położenie pasm absorpcji oraz emisji a także na ich wzajemne rozseparowanie.

Układ tej części pracy również nie budzi zastrzeżeń jednak jej lektura generuje pewne drobne uwagi i wątpliwości, a mianowicie:

- we Wprowadzeniu do tego rozdziału Autor wspomina o nanomateriałach – otrzymane związki oczywiście nie są nanomateriałami;
- szkoda, że Autor w Schemacie 12 nie przedstawił wydajności poszczególnych półproduktów – było by to przydatne w trakcie lektury pracy; oczywiście dane te można znaleźć w *Części eksperymentalnej* jednakże powinny one znajdować się również w *Części badawczej*, gdyż ich brak komplikuje analizę wyników prezentowanych w tej części pracy doktorskiej;
- s. 82: zdanie „*Sygnal charakterystyczny pochodzący od dołączonej grupy trimetylosililowej w strukturze opisywanych pochodnych, obserwowano na widmach obu zarejestrowanych izotopów.*” jest trochę nieszczęśliwe – może lepiej było by napisać*na widmach ¹H i ¹³C NMR.*

Dodatkowo na tej samej stronie Autor stwierdza, że: „*Dodatkowo, na widmie ¹³C NMR rejestrowano dwa stosunkowo niskie sygnały pochodzące od czwartorzędowych atomów węgla tworzących mostek acetylenowy, położone w charakterystycznym dla wiązania potrójnego obszarze.*” Trudno mi stwierdzić, że jest to niewłaściwe jednak z mojego doświadczenia wynika, że mówiąc o rzędowości atomu węgla zwykle mamy na myśli węgiel o hybrydyzacji sp^3 a nie sp^2 czy sp . Pomimo prób wyjaśnienia problemu nie udało mi się znaleźć potwierdzenia czy w przypadku atomów węgla o innej hybrydyzacji niż sp^3 można mówić o ich rzędowości ale nie znalazłem także informacji o tym, że jest to błędem. Jeśli to możliwe to proszę o krótką dyskusję tego problemu (może Doktorant zna jakieś opracowania pozwalające na jednoznaczne wyjaśnienie tego zagadnienia);

- w opisie Tabeli 4 Autor wyjaśnia w kolumnie przedstawiającej temperaturę krystalizacji (T_k): „*[g] krystalizacja podczas schładzania stopionej próbki*”, co jest błędne gdyż krystalizacja jest procesem a nie temperaturą;
- Proszę o wyjaśnienie dlaczego Autor jako temperaturę topnienia przyjął początek endotermy topnienia a nie maksimum piku, jak to zwykle jest przyjęte i jak zaleca norma PN-EN ISO 11357-3:2018-06;
- s. 114, pierwsza linia:*obserwowano endotermiczny pik odpowiadający temperaturze topnienia.* Pik ten odpowiada topnieniu kryształów a nie temperaturze. Podobnie jest na s. 118;
- Autor prezentując wyniki analizy metodą DSC nie przedstawił wartości entalpii topnienia oraz entalpii krystalizacji, które są dosyć istotne i pozwoliły by uzyskać więcej informacji dotyczących krystaliczności otrzymanych związków;
- Szkoda, że Doktorant nie przedyskutował możliwości zastosowania otrzymanych związków docelowych w elektronice organicznej w zależności od ich właściwości termicznych, szczególnie temperatury przemian fazowych.

Część eksperymentalna pracy jest napisana w zasadzie poprawnie. Procedury opisujące otrzymywanie poszczególnych związków są jasne oraz precyzyjne, pozwalające średnio doświadczonemu chemikowi powtórzyć przeprowadzone reakcje. Również właściwy jest dobór użytych technik analitycznych do prawidłowej charakterystyki otrzymanych produktów.

Układ tej części pracy jest w poprawny, jednakże w trakcie analizy tej części znowu nasunęły mi się pewne krytyczne uwagi, a mianowicie:

- W przypadku niektórych związków brakuje wyników analizy metodą spektrometrii mas określającej masę molową związku a tym samym stanowiącej obok analizy ^1H i ^{13}C NMR, szczególnie w przypadku związków nieopisanych w literaturze, podstawę identyfikacji/charakterystyki otrzymanych związków. Ponadto o ile jest do przyjęcia fakt niezamieszczenia w pracy wyników analizy elementarnej prekursorów i związków przejściowych (dla większości są wyniki analiz HRMS), to w przypadku związków docelowych wyniki analizy elementarnej, podobnie jak informacje o czystości poszczególnych związków docelowych powinny być zamieszczone w tym rozdziale;
- Niewłaściwym, moim zdaniem, dla rozprawy doktorskiej wydaje się prezentowanie wyników analizy widm magnetycznego rezonansu jądrowego w sposób jak w dysertacji. W takim opracowaniu, niezależnie od tego, że niektóre czasopisma naukowe przyjmują wyniki analizy NMR w takiej formie, należało by jednak obok przesunięć obserwowanych sygnałów podać również, przynajmniej tam gdzie jest to możliwe, ich przyporządkowanie.
- Wartości przesunięć chemicznych w widmach ^{13}C NMR dla niektórych związków są prezentowane z dokładnością do jednej setnej a dla innych do jednej dziesiątej ppm. W dysertacji powinny one być podawane jednolicie, i raczej podobnie jak to jest praktykowane w prestiżowych czasopismach chemicznych (JACS czy J.Org.Chem.) z dokładnością do jedne dziesiątej.

W części **Podsumowanie i wnioski** Autor przedstawił w punktach główne wnioski podsumowujące przeprowadzone badania. W punkcie 10 dotyczącym badań pre-aplikacyjnych, w zasadzie nie opisanych w niniejszej dysertacji, prace do których odnosi się Doktorant w posumowaniu powinny być również ujęte w *Spisie cytowanej literatury* i odpowiednio zacytowane.

Reasumując uważam, że przedstawiona do recenzji **praca zawiera bardzo cenny materiał doświadczalny dotyczący zarówno opracowania metod syntezy nowych nieopisanych dotychczas związków jak również nowych metod syntezy związków o budowie jak opisano w literaturze i wnosi istotny wkład w rozwój nauk chemicznych**. Znaczna część wyników badań została już zweryfikowana przez środowisko naukowe, jako że stanowią one, jak dotychczas, przedmiot 10 publikacji (spośród 17 zawartych w dorobku naukowym Autora pracy doktorskiej), które ukazały się w prestiżowych czasopismach naukowych, 4 zgłoszeń patentowych, 8 uzyskanych patentów oraz były prezentowane na kilkunastu konferencjach naukowych w formie komunikatów ustnych lub posterowych. **Autor wykazał się znaczną wiedzą w dziedzinie chemii i syntezy organicznej. Poznał i z sukcesem stosował nowoczesne techniki badawcze niezbędne w różnorodnej charakterystyce związków organicznych** natomiast w przypadku gdy jego wiedza czy umiejętności nie pozwalały w wystarczającym stopniu na przeprowadzenie innych specjalistycznych badań (obliczenia DFT czy badania aplikacyjne otrzymanych pochodnych) podjął udaną współpracę z innymi specjalistami.

Na podstawie szczegółowej analizy przedłożonej mi do recenzji rozprawy doktorskiej Pana mgr. Marka Matusska **stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami i zwracam się do Wysokiej Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr. Marka Matuska do dalszych części przewodu doktorskiego.**

Jednocześnie biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom naukowy badań przedstawionych w powyższej rozprawie jak i ilość publikacji oraz patentów Doktoranta dotyczących przedmiotu dysertacji wnioskuję o jej wyróżnienie.



Piotr Kurcok

Gliwice 29 maja 2019r.