

Gliwice, 15. 08. 2017 r.

Dr hab. inż. Anna Chrobok, prof. nadzw.
Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Chemicznej
Organicznej i Petrochemii

OCENA

rozprawy doktorskiej Pana mgra Sławomira Kuli

pt. *„Reakcje cykloaddycji alkinów do β -ketoestrów – nowe możliwości w syntezie
prekursorów polimerów przewodzących”*

Przedłożona do oceny praca doktorska została wykonana przez Pana mgra Sławomira Kulę na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach w Instytucie Chemii, promotorem pracy jest Pan profesor Stanisław Krompiec, a promotorem pomocniczym dr Michał Filapek.

Głównym celem dysertacji są badania nad syntezą prekursorów polimerów przewodzących z grupy politiofenów na drodze reakcji cykloaddycji alkinów do β -ketoestrów oraz cykloaddycji Dielsa-Aldera. Zbadano również właściwości elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne otrzymanych związków oraz dokonano prób korelacji pomiędzy ich budową a właściwościami za pomocą obliczeń.

Polimery przewodzące to materiały organiczne o wysokim przewodnictwie elektrycznym, które fascynują badaczy od lat 70 ubiegłego wieku. Budzą one zainteresowanie dzięki swoim właściwościom oraz przede wszystkim, możliwościom ich stosowania w wielu dziedzinach techniki i nauki, m.in. w elektronice, sensorach, ogniwach. Postęp w dziedzinie materiałoznawstwa sprawił, że obecnie znana i opisana jest już dość szeroka gama związków zarówno małocząsteczkowych jak i polimerów o coraz lepiej zdefiniowanych parametrach, które wykazują wysokie przewodnictwo elektryczne, zdolność do akumulowania ładunków elektrycznych czy coraz lepszą stabilność chemiczną. Według BCC Research oraz Global Industry Analysts wartość popytu na polimery przewodzące w przemyśle elektronicznym stale rośnie (1,9 mld \$ w 2010 r. do ok. 5,9 mld \$ w 2015 r.) i będzie dalej wykazywać tendencję wzrostową. Przedłożona praca doktorska jest zatem niezmiernie ważna nie tylko ze względów poznawczych ale i praktycznych. Podejmowana w pracy tematyka jest przedmiotem badań grupy profesora Krompca od kilku lat.

Oceniana rozprawa doktorska to przykład solidnego i przemyślanego projektu badawczego, a jej rezultaty wnoszą istotną wartość do chemii organicznej oraz są bazą dla

przyszłych zastosowań. Imponuje ogromem włożonej przez Doktoranta pracy. Szeroki zakres przeprowadzonych badań oraz interdyscyplinarny charakter pracy świadczy nie tylko o bardzo dobrym rozumieniu przez Doktoranta zagadnień związanych z badaną problematyką, ale również o Jego wysokich umiejętnościach syntetycznych i analitycznych.

Rozprawa została podzielona na 3 zasadnicze części: część literaturową obejmującą 20 stron, część badawczą zawierającą 90 stron i 30-sto stronicową część eksperymentalną. Ostatni rozdział zatytułowany „Podsumowanie” zawiera głównie podsumowanie pracy ale też i najważniejsze wnioski, więc powinien się nazywać „Podsumowanie i wnioski”. Należy podkreślić, że po każdym rozdziale badawczym Doktorant pieczołowicie podsumowuje osiągnięcia i zamieszcza krótkie „Podsumowanie podrozdziału”. Świadczy to o krytycznym spojrzeniu Doktoranta na swoje wyniki, dodatkowo uważam, że przy tak szerokim zakresie prac jaki został przedstawiony w pracy ułatwia to jej lekturę.

Rozdział dotyczący literatury przedmiotu to tylko około 13% całej pracy. Część poruszanych tu zagadnień, np. polimery przewodzące, reakcje sprzęgania Sonogashiry czy synteza β -ketoestrów jest bardzo szeroko opisywana w literaturze. Tak więc wybór najważniejszych cytowanych pozycji to trudne wyzwanie. Autor ogranicza się do minimum lecz podaje najważniejsze i umiejętnie dobrane odnośniki literaturowe. Należy również podkreślić, że w rozdziale dotyczącym badań własnych, za każdym razem autor jeszcze raz przywołuje najważniejsze prace, wybierając lub opracowując metodę syntezy kolejnych związków. Na końcu analizuje również jej rezultat na tle wyników literaturowych.

Jedynie pewien niedosyt w części literaturowej pozostawia rozdział dotyczący polimerów przewodzących (4 strony, 24 odnośniki literaturowe) – głównego celu pracy. W rozdziale przedstawiono jedynie najważniejsze polimery przewodzące i krótko ich zastosowania. Cytowane tu prace oscylują raczej wokół 2010 roku.

Część badań własnych obejmuje opis syntez wybranych alkinów w reakcjach sprzęgania Sonogashiry oraz syntezę β -ketoestrów zawierających podstawniki heteroaromatyczne. Następnie Doktorant przechodzi do reakcji cykloaddycji otrzymanych wcześniej substratów otrzymując: tetrapodstawione pochodne benzenu, pochodne 2-piranonu oraz penta- i heksapodstawione pochodne benzenu. Ostatni rozdział jest poświęcony hydrolizie wielopodstawionych pochodnych kwasu benzenokarboksylowego. W sumie Doktorant syntezuje 29 związków, z których część jest nowa i nie była dotychczas opisana w literaturze. Budowa otrzymanych związków potwierdzona jest za pomocą widm NMR (bardzo rzetelnie

interpretowanych) oraz HRMS, dodatkowo zbadane są właściwości elektrochemiczne oraz w przypadku tetrapodstawionych pochodnych benzenu również właściwości elektrochromowe badanych związków. Dodatkowo w pracy dołączone są obliczenia DFT (Teoria funkcjonału gęstości). Ta część badań została wykonana za pomocą komputerów Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego. Obliczenia wykonała pani mgr Agata Szłapa-Kula. Badania pozwoliły na określenie zależności między strukturą a właściwościami (szczególnie wynikającymi z pomiarów elektrochemicznych) otrzymanych związków.

W całej pracy doktorant stosuje schematy reakcji, pomijając stechiometrię reakcji oraz zapis innych produktów powstających w reakcji. Może warto by było na schemacie zapisać je choć pod strzałką reakcji?

Część badawczą dotyczącą syntezy wybranych alkinów czytałam z dużym zainteresowaniem zastanawiając się nad możliwością zastosowań cieczy jonowych w reakcjach sprzęgania Sonogashiry. Może ich wykorzystanie pozwoliłoby na immobilizację cennego układu katalitycznego, a co za tym idzie umożliwiłoby jego efektywny recykł? W pracy można odnaleźć również informację, że ważną kwestią w reakcjach sprzęgania Sonogashiry z gazowym acetylenem jest rozpuszczalnik i tu wymienione są nazwy rozpuszczalników, w których najczęściej prowadzi się syntezy (DMF, THF, 1,4-dioksan, benzen, acetonitryl) i w których acetylen niestety słabo się rozpuszcza. Rozpuszczalność acetyleny w cieczach jonowych jest stosunkowo wysoka ("Correlation between Hydrogen Bond Basicity and Acetylene Solubility in Room Temperature Ionic Liquids", P. Jelliarko et al., J. Phys. Chem. B, 2011, 115, 1067). W literaturze można odnaleźć propozycje wykorzystania cieczy jonowych do rozdziału mieszanin gazowych etylen/acetylen w przemyśle rafineryjnym. Z drugiej strony ciecze jonowe wykorzystuje się w reakcjach Sonogashiry z innymi podstawionymi terminalnymi alkinami.

Na wyróżnienie zasługuje jednak modyfikacja wprowadzona przez Doktoranta metody literaturowej otrzymywania 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)acetyleny polegająca na użyciu gazowego acetyleny. Doktorant wykorzystuje aceton, który umożliwił zwiększenie rozpuszczalności przepuszczanego przez układ reakcyjny acetyleny. Na wyróżnienie zasługuje również metodyka odzyskiwania odpadowego palladu, której Doktorant jest współautorem.

Celnie Doktorant wybiera również metodę syntezy β -ketoestrów zawierających podstawniki heteroaromatyczne stosując do tego celu tani i cieszący się ostatnio dużą popularnością węglan dimetylu. Zastępuje również wodorek sodu bezpieczniejszym *tert*-

butanolanem potasu. Czy nie można by było iść o krok dalej i wyeliminować całkowicie silną zasadę organiczną wprowadzając technikę katalizy przeniesienia międzyfazowego?

W pierwszej części dotyczącej reakcji cykloaddycji [2+2+2] β -ketoestrów do alkinów Doktorant otrzymał szereg jak dotąd nieznanych w literaturze tetrapodstawionych pochodnych benzenu. Część z nich pozwoliła na otrzymanie w procesie elektropolimeryzacji, trwałych i stabilnych polimerów o właściwościach elektrochromowych. Zastosowana metodyka syntezy pozwala na wprowadzenie do cząsteczki benzenu dwóch podstawników aromatycznych lub heteroaromatycznych za pośrednictwem alkinu a za pośrednictwem β -ketoestru dodatkowego podstawnika alifatycznego, aromatycznego lub heteroaromatycznego.

Na drodze reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] Doktorant otrzymał szereg pochodnych 2-piranonów zawierających w pozycjach orto względem siebie podstawniki fenyłowe lub 2,2'-bitiofen-5-yłowe. Wykazano, że poprzez odpowiedni dobór substratów można do produktu wprowadzić odpowiednie podstawniki determinujące jego pożądane właściwości. Doktorant poddał też część związków elektropolimeryzacji otrzymując nowe politiofeny, zawierające w łańcuchu polimeru jednostki 2-piranonów. Doktorant opisując układy aromatyczne, którymi funkcjonalizowany jest benzen posługuje się terminem motywy, który jest bezpośrednim tłumaczeniem z języka angielskiego. Może lepiej byłoby go zastąpić innym terminem np. jednostki.

W pracy zaprezentowano również ciekawą koncepcję połączenia reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] z cykloaddycją Dielsa-Aldera stosując drugi alkin (reakcja typu one-pot), do syntezy penta- i heksapodstawionych pochodnych benzenu z podstawnikami fenyłowymi oraz 2,2'-bitiofen-5-yłowymi. W tej części badań udało się otrzymać jeden stabilny i trwały politiofen.

Finalnie Doktorant poddał hydrolizie cztery wielopodstawione pochodne benzenu zawierające grupy estrowe. Dla związków zawierających w swej strukturze dwa fragmenty elektropolimeryzowalne zostały przeprowadzone próby polimeryzacji. Zamiana grupy estrowej na karboksylową wpłynęła na właściwości otrzymanych polimerów.

Doktorant poddawał otrzymane monomery elektrochemicznemu utlenianiu, celem zbadania możliwości wytworzenia z nich materiałów oligomerowych/polimerowych. Czy badano rodzaj wytworzonych oligomerów/polimerów? Doktorant wspomniał, że celem wprowadzenia dłuższego lub cyklicznego łańcucha alifatycznego do struktury monomerów

było poprawienie rozpuszczalności monomerów i wytworzonych z nich polimerów, co powinno umożliwić przeprowadzenie analiz metodą GPC czy MALDI TOF MS.

Może poprawniej byłoby dla opisywanych produktów polimeryzacji inicjowanej elektrochemicznie stosować pojęcie oligomery, a nie polimery, bowiem zwykle w tych procesach otrzymuje się związki o bardzo niskim stopniu polimeryzacji, a w pracy nie przedstawiono informacji o rodzaju wytworzonych produktów.

W pracy opisano, że dla związku PB-2 zarejestrowano dwu- a dla PB-3 nawet czterostopniową redukcję. Czy doktorant zastanawiał się skąd bierze się ta różnica i w jaki sposób związki te mogłyby ulegać redukcji?

Pochodne benzenu funkcjonalizowane podstawnikami elektronodonorowymi i elektronoakceptorowymi stanowią bardzo ciekawą grupę związków wykazujących wysokie wydajności kwantowe fluorescencji, co daje potencjał do zastosowania ich w diodach elektroluminescencyjnych (Nature 2012, 492, 234–238.) Czy dla penta- i heksapodstawionych pochodnych benzenu doktorant badał wydajności kwantowe fluorescencji? W literaturze opisywane są również pochodne benzenu wykazujące wyższą fluorescencję na skutek agregacji wynikającej z ograniczonej rotacji podstawników, tzw. efekt AIEE "Aggregation-induced emission enhancement (Chem. Commun., 2007, 70–72). Czy związki te były również badane pod tym kątem?

Pracę czyta się z przyjemnością, ładna jest szata graficzna, choć zdjęcia olejów czy proszków (szczególnie pierwszych) nic nie wnoszą do dyskusji wyników. Zastanowiłabym się nad przełożeniem ich do części eksperymentalnej. Doktorant w sposób niezwykle uporządkowany przedstawia kolejne części rozprawy nawiązując do literatury i naświetlając wszystkie niezbędne problemy tak aby cel pracy i wyniki jego badań były zrozumiałe. W końcu warto również pochwalić bardzo staranną redakcję pracy – znalazłam tylko niewielką liczbę błędów edytorskich (np. str. 30, 41, 47, 65, 76, 83, 103, 104, 110, 120, 122, 127). W spisie literatury powinno się używać skrótów nazw czasopism, konsekwentnie w całym wykazie, oraz zadbać o jednolitość zapisu (kropki, średniki).

Wybitny dorobek naukowy doktoranta to zapewne nie tylko wynik pracy w ambitnym zespole badawczym, ale również niezwyklej aktywności naukowej oraz zdolności Doktoranta. Mgr Sławomir Kula jest współautorem 13 publikacji, licznych posterów (ponad 50) (szkoda, że nie prezentował wyników w postaci ustnych komunikatów, np. na corocznym Zjeździe PTChem) oraz zgłoszeń patentowych (12) i patentów (5). Pracy doktorskiej dotyczą

bezpośrednio 4 publikacje, 1 patent i 1 zgłoszenie patentowe. Doktorant odbył trzy krótkie staże naukowe, w dwóch Instytutach badawczych oraz jeden w firmie.

Badania realizowane w ramach niniejszej dysertacji stanowią fragment trzech Grantów naukowych, finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki oraz Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Na wyróżnienie zasługuje fakt, że jednym z projektów zarządza sam Doktorant, dwoma kolejnymi kieruje Profesor Stanisław Krompiec. Czytelnik jest systematycznie informowany, o finansowaniu poszczególnych części badań z kolejnych projektów.

Należy podkreślić, że Doktorant przedstawił szerszy kontekst swoich prac, zwracając uwagę na ich praktyczne aspekty i potencjalne możliwości wykorzystania uzyskanych wyników w przemyśle. Wyraźny aspekt praktyczny badań prowadzonych przez mgr Sławomira Kulę w mojej ocenie podnosi dodatkowo ich wartość.

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa jest przykładem dobrej i rzetelnie wykonanej pracy. Doktorant wykazał się umiejętnością prowadzenia pracy badawczej, znajomością spektroskopowych metod analitycznych oraz w sposób poprawny sformułował wnioski na podstawie obszernego i wartościowego materiału doświadczalnego. Zdobyte doświadczenia z pewnością zaowocują w dalszym rozwoju naukowym.

Praca spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim. Wnoszę więc do Rady Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Pana mgr Sławomira Kuli do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo pracę doktorską mgr Sławomira Kuli oceniam jako wyróżniającą ze względu na wysoki poziom naukowy, który jest udokumentowany znakomitymi publikacjami. Doktorant zrealizował bardzo obszerny program badawczy, wykazując przy tym wysokie kompetencje zarówno w zakresie planowania eksperymentu jak i opracowania wyników i formułowania wniosków. Ponadto, całkowity dorobek publikacyjny, aktywność konferencyjna i udział w projektach badawczych są imponujące na tak wczesnym etapie kariery. Wszystko to pozwala mi postawić wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana mgr Sławomira Kuli.

