



POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
Prof. Adam Proń

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



Warszawa 29.09.2017

Recenzja pracy doktorskiej mgr Sławomira Kuli pt.

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

Uwagi ogólne

Rozprawa doktorska p. Sławomira Kuli jest pracą interdyscyplinarną, zawiera bowiem elementy syntezy organicznej i elektrochemii. Autor opracował szereg metod otrzymywania nowych, aktywnych elektrochemicznie, organicznych związków półprzewodnikowych. Związki te, w najogólniejszy sposób podzielić można na trzy grupy. W grupie pierwszej jednostkę centralną stanowił tetrapodstawiony benzen zawierający w pozycjach *para* podstawniki fenyłowe, karbazolowe lub bitiofenowe (11 związków). W grupie drugiej penta- lub heksapodstawiony benzen zawierał podstawniki fenyłowe lub bitiofenowe w pozycjach *orto* (6 związków). Wreszcie grupę trzecią stanowiły pochodne 2-piranonu z podstawnikami fenyłowymi lub bitiofenowymi w pozycjach 4 i 5 (7 związków). Doktorant zbadał ich właściwości redoksove metodami woltamperometrii cyklicznej (CV) oraz różnicowej woltamperometrii pulsowej (DPV). Dla niektórych z otrzymanych związków przeprowadził badania metodami spektroelektrochemii UV-vis. Badania eksperymentalne wsparte zostały obliczeniami DFT, co stanowi bardzo mocną stronę dysertacji.

Część syntetyczna rozprawy jest na bardzo wysokim poziomie. Szkoda jednak, że w rozdziale „*Cel i zakres pracy*” Autor nie uzasadnił szczegółowo kryteriów jakie stosował przy projektowaniu syntezowanych potem cząsteczek, ograniczając się właściwie do stwierdzenia, że będą to związki elektropolimeryzowalne, mające dać w zamyśle polimery naprzemienne np. tetratiofenów i podstawionych fenylenów. Zaprojektowane przez Autora monomery podlegają oczywiście elektrochemicznej polimeryzacji utleniającej, ale należy zwrócić uwagę, że ich jednostka centralna (podstawiony benzen lub piranon) nie są symetryczne. Z kolei utlenianie elektrochemiczne nie jest regioselektywne i może prowadzić do utworzenia makrocząsteczek nieregulegarnych, a nawet do makrocząsteczek, w których istnieją połączenia C_{α} - C_{β} pomiędzy pierścieniami tiofenowymi sąsiadujących merów. Brak

podstawników solubilizujących w pierścieniach tiofenowych powoduje, że produkty utleniania elektrochemicznego otrzymanych związków są bardzo trudno rozpuszczalne lub wręcz nierozpuszczalne. Uniemożliwia to zbadanie mikrostruktury łańcucha i określenie takich parametrów makromolekularnych jak masa molowa i jej rozkład. Wydaje się więc, że zaprojektowanie nieco innych cząsteczek, zawierających odpowiednio długie grupy alkilowe lub alkoksylowe w jednym z pierścieni tiofenowych, powinno było przynieść bogatszy materiał eksperymentalny w tej części pracy, która dotyczy charakteryzacji produktów polimeryzacji. To samo dotyczy monomerów z podstawnikami fenyłowymi i karbazyłowymi. Co więcej, zwiększenie rozpuszczalności produktu polimeryzacji mogłoby pozwolić na syntezę elektroaktywnych związków wielkocząsteczkowych o regularnej budowie łańcucha metodami polikondensacji, przy wykorzystaniu szeregu reakcji sprzęgania C-C.

Rozprawa jest starannie zredagowana. Zauważyłem niewielką tylko liczbę drobnych błędów redakcyjnych, znacznie mniej niż w przeciętnym doktoracie z dziedziny nauk chemicznych. Natomiast znaczącym niedociągnięciem jest brak streszczenia zarówno w języku polskim jak i angielskim, przynajmniej w kopii pracy, którą otrzymałem. Nie będę tutaj wymieniał tych szczegółowych uwag do tekstu rozprawy, mogłoby to bowiem utrudnić percepcję recenzji. Uwagi te zamieściłem w osobnym liście do promotora i Doktoranta, prosząc o ustosunkowanie się do nich w trakcie obrony pracy.

Opinia o części literaturowej pracy

Część literaturowa jest stosunkowo krótka (20 stron) i stanowi zaledwie nieco ponad 10% całości tekstu. Składa się ona z dwóch niezależnych części, z których jedna omawia metody syntezy alkinów i β -ketoestrów oraz różnego typu reakcje cykloaddycji tych związków, druga natomiast koncentruje się na omówieniu specyficznych właściwości polimerów przewodzących elektronowo. Część dotycząca syntezy monomerów wyróżnia się korzystnie na tle tej drugiej. Tekst jest bardzo klarowny, a odnośniki literaturowe świetnie dobrane. Trochę szkoda, że rozważania na temat stosowanych metod syntezy mają charakter raczej raportu technicznego (choć znakomitego!), a Autor tylko w nielicznych przypadkach omawia mechanizmy reakcji. Pewnym mankamentem jest również całkowicie marginalne przedstawienie reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera, która nie tylko jest jedną z fundamentalnych reakcji w syntezie organicznej, ale którą autor również stosuje w przedstawionych w rozprawie syntezach. Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego ma się

w najbliższym czasie przenieść do Chorzowa, czyli miasta, w którym urodził się i uczył Alder. Można więc stwierdzić, że Doktorantowi nie dostało lokalnego patriotyzmu.

Znacznie gorzej napisany jest przegląd literatury dotyczący polimerów przewodzących. Brak tu wyraźnej myśli przewodniej, dobór odnośników jest w dużej liczbie przypadków co najmniej kontrowersyjny, a opis właściwości chaotyczny. Autor opisuje, zresztą w powierzchowny dosyć sposób, polipirol, poli(*p*-fenylenowinylen) czy poli(3,4-etylenodioksytioden), których mery nie są obecne w syntezowanych przez Niego kopolimerach naprzemiennych, a nie omawia pochodnych polikarbazolu, mimo że niektóre badane przez niego pochodne zawierają jednostki N-etylokarbazolowe.

W celach dydaktycznych naszkicuję tutaj jak powinien wyglądać poprawny przegląd literaturowy dotyczący tych zagadnień.

1) Przede wszystkim Autor powinien był stwierdzić, że elektroaktywne związki wielkocząsteczkowe w stanie neutralnym mają właściwości półprzewodników i w takim stanie mogą być stosowane jako składniki półprzewodnikowe urządzeń elektronicznych czyli np. jako warstwy aktywne w tranzystorach polowych, diodach elektroluminescencyjnych czy ogniwach fotowoltaicznych. W warstwach tych związków nie ma trwałych nośników ładunku, więc muszą być one generowane albo poprzez efekt polowy jak w przypadku tranzystorów polowych lub poprzez dysocjację ekscytonów jak w ogniwach fotowoltaicznych, albo wstrzykiwane z elektrody jak w przypadku diod elektroluminescencyjnych.

2) Neutralne polimery przewodzące mogą być poddawane reakcjom redukcji, utleniania lub reakcjom kwasowo-zasadowym w ujęciu zarówno Brönsteda jak i Lewisa, które przekształcają te związki półprzewodnikowe w przewodniki, a w niektórych przypadkach nawet w metale organiczne. Reakcje te nazywamy reakcjami domieszkowania, jedynie ze względu na ich fenomenologiczne podobieństwo do reakcji domieszkowania półprzewodników nieorganicznych. W domieszkowanych polimerach elektroaktywnych istnieją trwałe nośniki ładunku, nie mogą więc być one wykorzystywane jako materiały aktywne w tranzystorach czy elektroluminofores w diodach elektroluminescencyjnych, tak jak ich niedomieszkowane odpowiedniki. Domieszkowane polimery elektroaktywne wykorzystuje się więc jako lekkie przewodniki elektryczności, warstwy transportujące elektrony lub dziury elektronowe, a w formie kompozytów z polimerami konwencjonalnymi tam, gdzie potrzebne są przewodniki przeźroczyste (ze względu na niski próg perkolacji).

3) Trzecim typem zastosowań polimerów eklektroaktywnych są urządzenia, w których wykorzystuje się przejście pomiędzy ich formami niedomieszkowanymi i domieszkowanymi, co wywołuje znaczące i czasami skokowe zmiany we właściwościach elektrycznych, optycznych, magnetycznych i in. tych związków. Przykładem takich zastosowań są wszelkiego typu czujniki (włączając w to czujniki elektrochemiczne), warstwy zabezpieczające przed korozją czy wreszcie materiały elektrochromowe, które bada Doktorant.

Podsumowując, opis właściwości i zastosowań polimerów elektroaktywnych stanowi pewien dysonans w stosunku do bardzo przejrzystej przedstawionej tej części przeglądu literaturowego, która dotyczy syntezy nowych związków. Dla większej spójności pomiędzy częścią literaturową pracy i jej częścią eksperymentalną lepiej byłoby, gdyby Kandydat opisał małowartościowe związki elektroaktywne typu donor-akceptor-donor (DAD) i tę część rozdziału zakończył analizą procesu ich elektropolimeryzacji.

Opinia o części eksperymentalnej i dyskusji wyników.

Pierwsze dwa podrozdziały w części eksperymentalnej dotyczą syntezy alkinów przy zastosowaniu sprzęgania Sonogashiry oraz syntezy β -ketoestrów będących reagentami w późniejszych reakcjach cykloadycji. Pozostałe podrozdziały dotyczą syntezy produktów końcowych, badania ich właściwości elektrochemicznych (w tym polimeryzacji typu utleniającego) oraz elektrochromowych. Każdy z nich jest zakończony opisem badań DFT.

Tę część pracy, która dotyczy procedur syntezy oceniam bardzo wysoko. Moje drobne zastrzeżenia dotyczą braku analizy elementarnej produktów końcowych. Brak analiz elementarnych we współczesnych pracach doktorskich jest niestety nagminny, a chemicy upierający się przy konieczności przeprowadzania takich analiz stanowią gatunek ginący i powinni być pod ochroną. Mam też kilka uwag do interpretacji widm NMR, które, jak już wspominałem, przedstawiłem w osobnym liście do promotora i Doktoranta.

Autor przeprowadza szereg polimeryzacji elektrochemicznych syntezowanych związków i bada właściwości redoksose osadzonych warstw. Należy tu podkreślić, że zarówno woltamperometria cykliczna jak i pulsowa woltamperometria różnicowa dostarczają informacji o charakterze czysto fenomenologicznym, a ich połączenie ze spektroelektrochemią UV-vis pozwala jedynie na sprawdzenie ich właściwości elektrochromowych. Zdaję sobie sprawę, że zbadanie takich warstw metodami NMR jest

bardzo trudne, z powodu ich nierozpuszczalności. NMR ciała stałego też byłby w tym przypadku mało przydatny, ze względu na spodziewaną nieregularność łańcucha. W tym kontekście znaczenia nabiera analiza elementarna oraz badania XPS, z których prawdopodobnie można by było oszacować w sposób bardzo przybliżony masę molową - M_n . Istotne znaczenie dla charakteryzacji otrzymanych warstw miałyby także badania spektroskopowe IR i/lub Ramana zarówno w stanie neutralnym, jak i w funkcji potencjału elektrody pracującej.

Mam też uwagę polemiczną dotyczącą hydrolizy estrowych form otrzymanych związków. Przekształcenie grupy estrowej w karboksylową w tego typu związkach powoduje, zazwyczaj, podwyższenie potencjału tworzenia się kationorodnika. Elektrochemiczne generowanie kationorodników stanowi etap inicjowania procesu elektropolimeryzacji, więc podwyższenie tego potencjału utrudnia polimeryzację, co na ogół jest zjawiskiem negatywnym. Zazwyczaj monomery polimeryzuje się w ich formie estrowej, a potem przekształca się otrzymany polimer w formę kwasową poprzez hydrolizę *post-polimeryzacyjną*. Polimer z grupami karboksylowymi może podlegać dalszej funkcjonalizacji. Chciałbym, aby Doktorant uzasadnił podczas obrony pracy wybór swojej strategii tzn. zastosowanie hydrolizy *pre-polimeryzacyjnej*.

Podsumowując, bardzo mocną stroną przedstawionej mi do oceny dysertacji jest opracowanie szeregu procedur preparatywnych pozwalających na otrzymanie nowych małowymiarowych półprzewodników organicznych typu DAD, podlegających elektrochemicznej polimeryzacji typu utleniającego. Bardzo ważne jest wsparcie tych badań obliczeniami kwantowo-chemicznymi (DFT). Można śmiało powiedzieć, że biorąc pod uwagę jedynie jej część syntetyczną, praca jest godna wyróżnienia. Słabszym elementem rozprawy jest nie do końca przemyślana ta część literaturowa, która dotyczy polimerów przewodzących oraz niepełna charakterystyka produktów polimeryzacji. W tym ostatnim przypadku można jednak powiedzieć, że Doktorant sam sobie zgotował ten los, projektując monomer prowadzący do nieregularnego i nierozpuszczalnego produktu.

Wniosek

Opiniowana rozprawa doktorska zawiera szereg elementów nowości naukowej w dziedzinie syntezy nowych półprzewodników organicznych i w tej części jest pracą wyróżniającą. Czynniki nie pozwalającymi na zaproponowanie wyróżnienia są niezupełnie przemyślana część literaturowa dotycząca polimerów przewodzących oraz bardzo ograniczona charakterystyka produktów elektropolimeryzacji. Jednak nie mam

wątpliwości, że recenzowana dysertacja spełnia wszystkie warunki ustawy o stopniach i tytule naukowym. Składam więc wniosek o dopuszczenie pana mgr Sławomira Kuli do publicznej obrony pracy doktorskiej.



Adam Proń