



Profesor Jadwiga Sołoducho
Wydział Chemiczny
Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

Ocena rozprawy doktorskiej
mgr inż. Radosława Motyki
zatytułowanej *Synteza wybranych π -skoniugowanych połączeń*
dialkoksybenzenów z terminalnymi resztami chalkogenofenów

Synteza nowych związków heterocyklicznych o mniej lub bardziej rozbudowanej architekturze molekularnej w oparciu o znane metodologie i procedury syntetyczne, stanowi istotny fragment współczesnej syntezy organicznej.

Polimery przewodzące to jedna z licznych grup związków, które w zależności od swoich właściwości są różnie wykorzystywane. Pełnią one między innymi rolę przewodników i półprzewodników w różnego typu urządzeniach mikroelektronicznych (np. kondensatory, wyświetlacze). Charakteryzują się wysoką odpornością chemiczną, znajdują coraz szersze zastosowanie jako materiały elektroaktywne (m.in. w diodach świecących i cienkowarstwowych tranzystorach polowych), poprawiają właściwości luminescencyjne, a także właściwości mechaniczne/przetwórcze urządzeń elektroluminescencyjnych.

W ciągu ostatnich dwudziestu lat nastąpił dynamiczny rozwój badań nad układami sprzężonymi, którego ukoronowaniem było przyznanie w 2000 roku Nagrody Nobla z dziedziny chemii za odkrycie i badania polimerów przewodzących.

Celem recenzowanej pracy *Synteza wybranych π -skoniugowanych połączeń dialkoksybenzenów z terminalnymi resztami chalkogenofenów* była synteza sprzężonych układów z uwzględnieniem różnych elementów strukturalnych np. podstawników alkoksylowych czy konfiguracji wiązań winylowych oraz elementów elektronowych, na które główny wpływ ma między innymi długość/wartość sprzężenia, obecność grup elektrono-akceptorowych w układzie sprzężonym.

Przegląd literatury jest wprowadzeniem do tematyki dysertacji, zawiera informacje o budowie, otrzymywaniu, właściwościach i zastosowaniu polimerów przewodzących. Z przeglądu literatury wynika, że pierwszy opisany polimer przewodzący - PPV [poli(*p*-fenylenowinylen)], polimer, który po przyłożeniu napięcia emituje światło zielone lub żółtozielone wykazuje duży potencjał aplikacyjny. Pomimo licznych badań, tematyka ta jest nadal aktualna. Szczególnie ze względu na właściwości materiału wskazana jest kontynuacja prac w tym obszarze.

W części rozprawy *Cele badawcze*, istotnym przedsięwzięciem realizowanej pracy było opracowanie (w oparciu o wnikliwy przegląd literatury - 387



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



cytowanych pozycji) wydajnych metod syntezy sprzężonych układów heterocyklicznych oraz potwierdzenie metodami spektroskopowymi struktur nowych zsyntetyzowanych układów.

Włączając się w nurt aktualnych badań, doktorant mgr inż. Radosław Motyka podjął próby otrzymania polimerowych układów chemicznych, projektowanych w taki sposób, żeby mogły spełniać rolę krótko-łańcuchowych modeli dla modyfikowanego PPV. Istotnym jest fakt, że grupy alkilowe bądź alkoksylowe przy pierścieniu benzenowym poprawiają rozpuszczalność/zwiększają gęstość elektronową w łańcuchu głównym, poprawiając wydajność elektroluminescencji. Jednostki chalkogenofenowe są natomiast istotne w regulacji wielkości przerwy energetycznej, co wpływa na długość emitowanej fali świetlnej.

W dysertacji mgr inż. Radosław Motyka dyskutował modyfikacje struktury wiodącej – symetrycznego/niesymetrycznego 1,4-dialkoksybenzenu. Starannie opisał drogi syntezy tych układów oraz argumentację, na podstawie której wybrał stosowne szlaki syntetyczne. W celu wyboru ścieżki syntezy, po wnikliwej analizie, doktorant zastosował retrosyntezę, teoretyczną - procedurę poszukiwania sposobu otrzymania zaprojektowanych związków chemicznych.

W przypadku syntezy z centralnym pierścieniem dialkoksybenzenu doktorant wnikliwie przeanalizował powszechnie stosowane metody kondensacji Sonogashiry, Wittiga, Hecka. Na drodze reakcji Hecka, synteza niezbędnych substratów wydawała się trudniejszą, aniżeli otrzymanie układu innymi sposobami np. wymagającymi użycia mniej skomplikowanych procedur. Natomiast stosując reakcję Wittiga można otrzymać produkt w postaci mieszaniny izomerów.

Fosfoniany alkilowe w badanych układach można natomiast zsyntetyzować kilkoma metodami. Optymalnym sposobem jest zastosowanie reakcji Michaelisa-Arbuzowa, trialkoksyfosfina jest tańsza od fosfonianu dialkilu (istotnego np. w reakcji Michaelisa-Beckera).

Po wnikliwej analizie metod syntezy niesymetrycznych eterów hydrochinonu, wykorzystano jako substrat fenole, posiadające w pozycji C-4 pierścienia podstawnik, który w łatwy sposób przeprowadzić można w grupę hydroksylową.

Do syntezy *p*-alkoksyfenoli z *p*-aminofenolu, autor pracy analizował metodę opracowaną w zespole profesora Jerzego Suwińskiego. Jednak w tym przypadku, synteza odpowiednich soli diazoniowych okazała się problematyczna. Jak wykazano, sole o takiej strukturze są stabilne, natomiast ich rozkład poprzez długotrwałe ogrzewanie prowadzi do powstania wielu produktów ubocznych.

Realizując założenia pracy, Radosław Motyka przestudiował sposoby syntezy dialkoksycyjanochalkogenofenyloetenylbenzenu. Układ ten można otrzymać w wyniku reakcji kondensacji Knoevenagela. Znana jest także kondensacja Perkina. Niezbędny w kondensacji Knoevenagela substrat - 2-formyl-chalkogenofen jest dostępny handlowo podobnie jak aldehyd 2-tienylowy czy furfural. Aldehydy te można otrzymać również stosując reakcję Vilsmeiera-Haacka.

Kondensacja Knoevenagela jest jedną z metod syntezy pochodnych cyjanoetenylowych dialkoksybenzenu. Grupę formylową do pierścienia



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



aromatycznego wprowadzić można kilkoma metodami. Reakcja Vilsmeiera-Haacka to jedna z najczęściej wykorzystywanych, głównie ze względu na jej wysokie wydajności. Metoda ta, podobnie jak inne, ma jedną zasadniczą wadę: wprowadzenie do pierścienia aromatycznego jednej grupy formylowej powoduje jego dezaktywację, co uniemożliwia/utrudnia wprowadzenie kolejnego podstawnika. Innym z proponowanych sposobów syntezy tereftaldehydów jest utlenienie alkoholi. Reakcję tą przeprowadzić można z wykorzystaniem różnych czynników utleniających np. chlorochromianu pirydyny (PCC), odczynnika Sareta ($\text{CrO}_3 \cdot \text{Py}$), odczynnika Friesa ($\text{CrO}_3/(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$). Wydajności prowadzonych reakcji były bliskie 80%. Fakt ten zdecydował o wyborze metody do dalszych syntez realizowanych przez doktoranta.

Pan Radosław Motyka, wybierając metodę syntezy kolejnych pochodnych dialkoksy-bis(chalogenofenylo)benzenu kierował się dostępnością substratów oraz stosunkowo prostym sposobem prowadzenia reakcji. W pracy wykorzystał popularne w syntezie organicznej reakcje prowadzone w obecności katalizatora palladowego - Suzuki oraz Stille'a.

Dużo uwagi doktorant poświęcił badaniom nad syntezą substratów. Symetryczne (i bardziej skomplikowane w syntezie) niesymetryczne etery hydrochinonu, stanowią rdzeń dla syntetyzowanych produktów końcowych realizowanej pracy. Związki te doktorant otrzymał stosując standardowe reakcje: reakcja Williamsona dla symetrycznych układów, modyfikowane procedury np. Watanabe i współpracowników oraz przegrupowanie Baeyera-Villigera w przypadku niesymetrycznych eterów, których zsyntetyzowano sześć.

W pracach prowadzonych nad niesymetrycznymi eterami hydrochinonu należało uwzględnić fakt, że wprowadzane grupy chlorometylowe (w obecności dwóch różnych podstawników alkoksylowych), mogą zająć mniej „zatłoczone” sterycznie pozycje C-2 i C-6 *orto* względem grupy OR, zamiast podstawić się we wskazanych pozycjach C-2 i C-5. Biorąc pod uwagę powyższe, istotną okazała się wnikiwa analiza widm ^1H - i ^{13}C -NMR zsyntetyzowanych związków. Realizując założenia pracy, na drodze alkilowania trifenylofosfiny zsyntetyzowano sole fosfoniowe (stosując procedurę opracowaną przez Crespa i współpracowników). Należy podkreślić fakt, że jodki fosfoniowe są znacznie stabilniejsze, wobec tego podjęto próby wymiany anionu chlorkowego na jodkowy. Dla otrzymanego związku, wykonano widmo fosforowe ^{31}P -NMR, obecność sygnałów w zakresie 20.55 i 20.21 ppm potwierdziła celowość badań strukturalnych.

Realizując część założeń dysertacji, stosując reakcję Michaelisa-Arbuzowa, Radosław Motyka otrzymał odpowiednie pochodne fosfonometylowe, natomiast modyfikując procedurę opisaną przez Chena i Changa - pochodne cyjanoetylowe dialkoksybenzenów. Otrzymane struktury potwierdzone zostały widmami ^1H -NMR.

Kolejne związki, tereftaldehydy, syntetyzowano na drodze selektywnego utlenienia alkoholi pierwszorzędowych z odpowiednich pochodnych halogenometylowych w wyniku bezpośredniej wymiany halogenu na grupę hydroksylową, względnie hydrolizy odpowiednich octanów.

W realizowanych pracach syntetycznych, istotne było wykorzystanie pochodnych pięciocłonowych pierścieni heteroaromatycznych do syntezy



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



układów wielopierścieniowych z wykorzystaniem kondensacji Wittiga, Knoevenagla, sprzęgania Stille'a oraz Suzuki.

Reakcja Wittiga zastosowana została do syntezy związków, dla których otrzymać można mieszaniny izomerów *E* i *Z*, ostatecznie czyste izomery konstytucyjne. Celem tego było określenie wpływu konfiguracji podstawników na wiązaniu podwójnym, wpływu na zachowanie podczas procesów elektrochemicznych, szczególnie elektropolimeryzacji. Związki symetryczne w reakcji tworzyły mieszaniny trójskładnikowe (izomery *EE*, *EZ* i *ZZ*), natomiast produkty niesymetryczne tworzyły mieszaniny czteroskładnikowe (izomery *EE*, *EZ*, *ZE*, *ZZ*). Otrzymane związki zawierające w strukturze EDOT, były wrażliwe na działanie światła i tlenu, co sprawiało, że ulegały rozkładowi już na etapie oczyszczania.

Zsyntetyzowane mieszaniny związków rozdzielano z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczerwowej. Dla niektórych związków wykonano pomiary rentgenograficzne. Dla pochodnych z pierścieniem tiofenu, w kryształach obserwowano pewne nieuporządkowanie w położeniu tiofenu, natomiast cząsteczka była płaska.

Kondensację Hornera-Wadswortha-Emmonsa, reakcję stabilizowanych karboanionów fosfonianowych aldehydami/ketonami zastosował doktorant do otrzymania *E*-alkenów. Struktury kilkunastu związków potwierdzone zostały za pomocą widm spektroskopowych.

Stosując kondensację Knoevenagela, reakcję podobną do reakcji Doebnera, katalizowaną przez aminy doktorant otrzymał serię kilkunastu nowych związków π -sprzężonych pochodnych dialkoksybenzenu.

Popularne w syntezie organicznej sprzęganie Suzuki-Miyaura, reakcji tworzenia wiązania węgiel-węgiel, zachodzącej pomiędzy halogenkami aryłowymi lub winylowymi, katalizowanej przez kompleksy palladu, autor rozprawy doktorskiej wykorzystał z powodzeniem do otrzymania 8 nowych związków chemicznych, nieopisanych w literaturze przedmiotu.

W wyniku sprzęgania Stille'a, jednej z najczęściej stosowanych reakcji sprzęgania w syntezie organicznej, przy zastosowaniu pewnych modyfikacji, Radosław Motyka otrzymał cztery związki.

Istotnym zadaniem recenzowanej pracy było zbadanie struktury i charakteru fizykochemicznego otrzymanych układów. Tym samym recenzowana rozprawa doktorska poszerza i uzupełnia w interesujący sposób program badań nad chemią sprzężonych połączeń pochodnych dialkoksybenzenów.

Otrzymane w wyniku syntez liczne związki - π -skoniugowane połączenia dialkoksybenzenów z terminalnymi resztami chalkogenofenów, zostały zbadane w zespole profesora Mieczysława Łapkowskiego z Katedry Fizykochemii Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Niektóre struktury charakteryzowały interesujące właściwości fizykochemiczne.

Zsyntetyzowany związek (*EE*) 1,4-dietoksy-2,5-bis[2-(tellurofen-2-yl)etynyl]benzen zawierający pierścień tellurofenu połączone przez wiązanie winylowe z dietoksybenzenem jest pierwszą opisaną pochodną tellurofenu, której polimer wykazał fotoluminescencję.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Bank Zachodni WBK S.A.

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Recenzowana praca doktorska *Synteza wybranych π -skoniugowanych połączeń dialkoksybenzenów z terminalnymi resztami chalkogenofenów* stanowi dobre kompendium wiedzy o syntezie i właściwościach materiałów - pochodnych dialkoksybenzenów. Układ pracy (cel i zakres pracy, część literaturowa, część badawcza, część eksperymentalna, literatura, która zawiera 387 pozycji) jest właściwy i przejrzysty. Uwagę recenzenta zwraca staranność w przygotowaniu tabel, schematów oraz w opracowaniu widm $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$. Zastrzeżeń merytorycznych nie mam wiele, nie mniej jednak czytając tekst rozprawy uwagę recenzenta zwracają niepoprawne sformułowania (np. str. 21- „...odpowiednie wartości energii orbitali HOMO i LUMO”..., moim zdaniem powinno być odpowiedni rozkład orbitali, str. 66 - „... Wydzielenie produktu prowadzi się na zasadzie ekstrakcji i oczyszczania chromatograficznego”..., str. 68 - „...straty substratu nie są bardzo dotkliwie”..str. 74 - „...Idealnym kandydatem do wykonania takiej reakcji jest jodek potasu”..str. 76 - „...”syntezy nie sprawiały problemów”.. co to znaczy?, str. 77, 113, 125 - doktorant wylewa mieszaninę reakcyjną na wodę, powinno być do wody). Inne błędy występujące w pracy doktorskiej to np. na stronie 73 - „...reakcje skutkowały dobrymi wydajnościami”... str. 77 - „... Najgorzej sytuacja wyglądała dla pochodnej **24g**”...

Zdaniem recenzenta rysunek 14, jego opis, wymaga korekty „...możliwe rozmieszczenie seksetów elektronowych po jego zespoleniu...” jak to należy rozumieć? Kilkakrotnie w recenzowanej pracy występuje określenie pochodne tributylostannyłowe/związki stannyłowe (np. na stronach 87-88, 103), poprawna nazwa - związki cynopochodne. Jak należy rozumieć zdanie „...ten dodatkowy krok nie powinien stanowić problemu” - strona 67?

Czytając pracę *Synteza wybranych π -skoniugowanych połączeń dialkoksybenzenów z terminalnymi resztami chalkogenofenów* zauważyłam również drobne błędy - tak zwane literówki (np. na stronach 11, 15, 27, 30-32, 35, 48, 51, 65, 67, 77, 80, 85, 96, 109). W mojej ocenie w tym względzie wskazana jest większa staranność. W dysertacji nie zabrakło błędów interpunkcyjnych i innych drobnych niedociągnięć.

Wymienione uwagi nie umniejszają dobrej oceny, jaką stawiam jako recenzent pracy, która charakteryzuje się dużą wartością naukową. Praca nad wybranymi π -sprzężonymi połączeniami dialkoksybenzenów z terminalnymi resztami chalkogenofenów świadczy o samodzielności naukowej mgr inż. Radosława Motyki, a także o umiejętności rozwiązywania problemów badawczych.

Realizacja rozprawy dowodzi, że postawione zadania badawcze o charakterze syntetycznym, zostały w pełni zrealizowane. Na uznanie zasługuje fakt, na wstępie realizując założenia rozprawy, pan Radosław Motyka, dokonał wnikliwej analizy literatury pod kątem wyboru struktur związków, które powinny charakteryzować się ciekawymi właściwościami optoelektronicznymi. Na tej podstawie opracował model, w którym głównym motywem jest pierścień benzenu umożliwiający wiele modyfikacji (np. posiadający układ elektronów π mogących wejść w sprzężenie z innymi jednostkami o nienasyconym układzie wiązań).



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Niewątpliwym sukcesem doktoranta jest otrzymanie kilku zsyntetyzowanych pochodnych - izomerów geometrycznych w postaci czystych związków (*EE*, *EZ*, *ZZ*). Aktualnie, w literaturze brak jest doniesień na temat badań nad takimi strukturami. Otrzymane przez mgr Radosława Motykę wyniki badań nad syntezą wybranych π - sprzężonych połączeń dialkoksybenzenów pozwalają na stwierdzenie, że związki te posiadają znaczny potencjał aplikacyjny i mogą być z sukcesem wykorzystane w optoelektronice.

Realizacja programu badawczego rozprawy dowodzi, że jej autor jest wykształconym chemikiem zdolnym do rozwiązywania zadań syntetycznych i określania struktury otrzymywanych nowych połączeń. O wartości badań naukowych prowadzonych przez doktoranta świadczą publikacje w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym (10), 8 posterów na krajowych konferencjach, a także realizowane granty badawcze (8).

Reasumując, jestem przekonana, że recenzowana praca doktorska *Synteza wybranych π -skoniugowanych połączeń dialkoksybenzenów z terminalnymi resztami chalkogenofenów* 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 roku (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 roku 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) pracom doktorskim. Pozwala mi to z przekonaniem wystąpić z wnioskiem do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach o dopuszczeniu mgr inż. Radosława Motyki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jadwiga Sołoducho

Wrocław 15.12.2017

JADWIGA SOŁODUCHO



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434