



UNIwersytet
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU
Wydział Chemii

dr hab. inż. Borys Ośmiałowski, prof. UMK
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
Ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

Toruń, 2019.08.16

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Marty Głodek pt. „Zastosowanie sprzężonych nienasyconych ketonów arylowych w syntezie wybranych związków organicznych i metaloorganicznych o właściwościach fluorescencyjnych” wykonanej w Katedrze Chemii Organicznej Uniwersytetu Łódzkiego pod kierunkiem dr hab. Damiana Plażuka, prof. UŁ

Badania materiałów fluorescencyjnych, ze względu na ich powszechne użytkowanie w życiu codziennym, są obecnie bardzo potrzebne tak ze względów typowo aplikacyjnych jak i poznania mechanizmów zjawisk fotofizycznych i fotochemicznych charakterystycznych dla fluoroforów. Jednak, badania takie nie mogą być rozpoczęte, jeśli odpowiednich związków nie zaprojektuje się oraz nie otrzyma w bardzo czystej postaci. Dopiero takie zabiegi pozwalają na badania samych związków wykazujących fluorescencję, a następnie zastosowanie ich w materiałach. Autorka podjęła się dość trudnego zadania modyfikowania m.in. perylenu. Związek ten jest znany z niebieskiej fluorescencji, a stosowany jest m.in. w diodach OLED.

Rozprawa mgr Głodek została przedstawiona w formie przewodnika po publikacjach jakie ukazały się w latach 2016-2018. Prace naukowe jakie prowadziła Pani Głodek dotyczyły syntezy i badań związków aromatycznych podstawionych grupą karbonylową. Do tych należały peryleny oraz pochodne pirenu. Jako dodatkowy wątek badań mgr Głodek podjęła się syntezy kompleksów złota z pochodnymi pirenu i ferrocenu. Wyniki prac zostały opublikowane w trzech pracach. Należy zaznaczyć, że każda z publikacji ukazała się w ogólnie uznanych w środowisku naukowym czasopismach (*Dalton Transactions*, *Journal of Organic Chemistry* oraz *European Journal of Organic Chemistry*). Sam przewodnik to 48 stron tekstu z rysunkami, 7 stron referencji (w sumie 100 pozycji) oraz podsumowanie działalności naukowej Pani mgr Głodek.

Ponieważ przedstawiona praca składa się z trzech publikacji pozwolę sobie skomentować wyniki badań w kolejności ukazywania się artykułów. Również, z obowiązku recenzenta, wymienię kilak uwag jakie nasunęły mi się podczas lektury.

Publikacja *Eur. J. Org. Chem.* **2016** 24, 4215-4223

Publikacja przedstawia szereg reakcji prowadzonych z użyciem perylenu jako substratu i opisuje metody jego funkcjonalizacji za pomocą kwasów karboksylowych przy obecności bezwodnika kwasu trifluorooctowego oraz kwasu trifluorometanosulfonowego. Wyniki są bardzo ciekawe szczególnie, gdy mowa jest o diastereoselektywności reakcji. Publikację i część przewodnika opisującą te badania czyta się bardzo dobrze, a rezultaty są skomentowane w ciekawy sposób. Jednak, w stosunku do części z nich nasuwają się pytania:

1. Czy reakcja opisana w Tabeli 1 (pozycja 3) była prowadzona przy stosunku reagentów (**3:7:TFAA:TfOH**) 1:2:2:2 czy 1:2:2:1? Opis w treści publikacji wymienia obie możliwości (strona 4215 publikacji).

W wyniku reakcji perylenu z podstawionymi kwasami propenowymi otrzymano dwa produkty o konformacji *cis* i *trans*. Stosunek ilościowy tych produktów (seria **6**) jest w pewnym stopniu zależny od wielkości podstawnika obecnego w zastosowanym kwasie.

2. Czy z racji tej, że diastereoselektywność reakcji z kwasami oznaczonymi w pracy jako **10i**, **10k**, **10l**, **10m**, **10n** oraz **10o** była skomentowana jako „korelująca” z wielkością podstawnika dokonano próby skorelowania wyników ze stałymi sterycznymi odpowiednich podstawników?

W przypadku związku **6n** pokazanego na rysunku 1 zanotowano dwie różne wydajności reakcji, jak również dwa różne stosunku odpowiednich izomerów. Reakcje prowadzono przy różnych temperaturach oraz różne były czasy ich prowadzenia.

3. Jakie można podać wyjaśnienie różnic w stosunkach izomerów *cis* do *trans* w przypadku reakcji otrzymywania związku **6n** (reakcja z **10n**) pokazanego na rysunku 1?

W drugiej publikacji Autorka bardzo szczegółowo opisała produkty reakcji perylenu z pochodnymi kwasu propynowego. Wyniki te są bardzo ciekawe i użyteczne dla dalszego rozwoju metod funkcjonalizacji perylenu i podobnych pochodnych, a to ze względu na rozdział i charakterystykę czterech produktów reakcji. Autorka zaproponowała mechanizmy jakie prawdopodobnie są odpowiedzialne za reaktywność perylenu z wybranymi kwasami oraz poparła je badaniami z użyciem odpowiednich pochodnych deuterowanych. We wszystkich badanych przypadkach w suplemencie do publikacji zamieszczono obszerny materiał składający się z widm NMR, a potwierdzający struktury otrzymanych związków. Co więcej, reakcje syntezy benzoannulacji perylenu w reakcji z arylobyt-2-yn-1-onami prowadzą do równie ciekawych struktur, lecz w tym przypadku wyizolowano jedynie jeden produkt dla każdej z tych reakcji. Tu należy zwrócić uwagę na fakt, że użycie różnych podstawników w pierścieniu fenylowym ketonów arylo- propynowych było dobrym posunięciem, ale spodziewałbym się ciekawszych wyników. Byłoby tak, gdyby charakter podstawników w pozycji 4 zmieniał się w sposób systematyczny od silnego donora (NMe_2) do akceptora (NO_2). Pozwoliłoby to nie tylko wnioskować na temat reaktywności ketonów, ale również mogłoby w systematyczny sposób wpłynąć na właściwości otrzymywanych struktur. Prawdopodobnie wykazywałyby one różne właściwości fotofizyczne, a więc niejako przy okazji samej syntezy można otrzymać serię nowych fluoroforów o systematycznie zmieniających się właściwościach. Tymczasem, wyniki pomiarów absorpcji i fluorescencji zamieszczone w pracy są nieco szczątkowe w stosunku do dużego nakładu pracy syntetycznej, a w suplemencie do publikacji znajduje się jedna tabela (S1, strona S7) zawierająca, z punktu widzenia zjawisk fotofizycznych, najciekawsze dane dla tej serii związków. I tak, bardzo ciekawym jest fakt, że zmiana podstawnika z OMe na CF_3 (związki **8e** i **8b**) daje zmianę położenia pasma fluorescencji o 100nm. Jednocześnie przesunięcie Stokesa jest najwyższe dla pochodnej CF_3 zaś najmniejsze dla związku podstawionego grupą OMe. Związek bez podstawnika plasuje się między wymienionymi. Wniosek stąd taki, że właściwości tych cząsteczek mogą być liniowo zależne od charakteru elektronowego podstawnika. W tabeli S1 brakuje danych dla związku **8j**. Z kolei dla drugiej serii związków (**15b, c, e, f**) dane fotofizyczne nie zmieniają się znacznie, czego należało się spodziewać biorąc pod uwagę alkiłowy charakter podstawników

przyłączonych do benzo[ghi]peryleny w pozycji 2. W dyskusji na temat fluorescencji badanych związków należało rozdzielić dane pochodzące z pomiarów w roztworze od tych z pomiarów w ciele stałym zamiast podawać szeroki zakres spektralny obejmujący oba rodzaje pomiarów.

Publikacja *Dalton Transactions* **2018** 47, 6702-6712

W ostatniej z cyklu pracy Autorka opisuje syntezę i właściwości kompleksów złota z alkinami podstawionymi fragmentem aromatycznym. Praca skupia się nie tylko na samej syntezie, czy szczegółowych badań za pomocą technik NMR, ale również na wykazaniu dynamicznej wymiany ligandów prowadzących do równowagi między dwoma rodzajami kompleksów złota. I tak, jedynie dla części związków zaobserwowano przemiany związane z wymianą ligandów - po dwie formy obserwuje się dla związków **1a** i **1b**. W tabeli 1 na stronie 6706 pracy *Dalton Transactions* **2018** 47, 6702-6712 w pozycji odpowiadającej związkowi **1a'** pojawia się adnotacja, która mówi, że widmo absorpcji nie zostało rejestrowane, ponieważ w badanym związku występuje szybka wymiana ligandów. Stąd nasuwa się pytanie. Skoro związki **1a** i **1a'** pozostają w równowadze, która ustala się szybko, to a) w jaki sposób zostało zarejestrowane widmo absorpcji dla związku **1a** lub b) czy widmo **1a** opisane w tabeli również jest wynikiem pomiaru mieszaniny **1a/1a'**? W takim wypadku należało dodać odpowiednią adnotację również do danych dla struktury **1a**.

Jednocześnie nasuwają dodatkowe się pytania:

1. Czy widma NMR były rejestrowane w różnych temperaturach dla związków **1a** i **1b**, gdzie mamy do czynienia z równowagą między symetrycznym i niesymetrycznym kompleksem złota?
2. Skoro w wyniku krystalizacji z użyciem dwóch różnych rozpuszczalników otrzymano dwie różne struktury (wymiana ligandów) to czy nie byłoby zasadnym dokonać pomiarów NMR miareczkując niepolarny roztwór związku **1a/1b** rozpuszczalnikiem o znacznej polarności?

W przypadku dyskusji wyników pomiarów fluorescencji w tej samej pracy zakradł się błąd. Na stronie 6707, kolumnie lewej, drugi akapit od góry powinno być „blue-shifted”

zamiast „red-shifted” (luminescencja związku **1a'** względem **1a**) – pomyłkę w tekście uwidacznia wykres 8 na tej samej stronie.

W przypadku otrzymywania monokryształów związków zrozumiałym jest, że z bardziej polarnego rozpuszczalnika krystalizować będzie związek pod postacią soli, bardziej polarny, gdyż polarne środowisko stabilizuje takie właśnie struktury. Ten zgrabny zabieg zmiany rozpuszczalnika i efekt jaki wywołał sprawia, że aż prosi się o kolejne badania w tym kierunku. Wyniki te mogą być z powodzeniem używane w chemii materiałowej, gdzie tworzenie oddziaływań między atomami metalu może być celem nadrzędnym. Szkoda, że następna praca mgr Głodek, która dotyczy podobnych zagadnień, a która ukazała się niedawno w *Chemistry – A European Journal* pt. „*The impact of crystal packing and aurophilic interactions on the luminescence properties in polymorphs and solvate of aroylacetylidgold(II) complexes*” (DOI: 10.1002/chem.201901101) nie została włączona do omawianej rozprawy doktorskiej.

Podsumowując, cykl prac jakie opublikowała mgr Głodek dotyczący syntezy oraz badania struktury otrzymanych produktów wraz z charakterystyką fotofizyczną wybranych związków oceniam wysoko – to bardzo dobre publikacje pokazujące w elegancki sposób rozwikłanie nietrywialnych problemów strukturalnych nowych cząsteczek. Z pewnością podczas wykonywania badań mgr Głodek nauczyła się wiele pod uważnym okiem promotora, a co za tym idzie z pełnym przekonaniem i spokojnym sumieniem rekomenduję dopuszczenie mgr Marty Głodek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Stwierdzam, że cykl prac pod wspólnym tytułem „*Zastosowanie sprzężonych nienasyconych ketonów arylowych w syntezie wybranych związków organicznych i metaloorganicznych o właściwościach fluorescencyjnych*” spełnia wymogi stawiane przewodom doktorskim w myśl obowiązujących przepisów.

Dr hab. inż. Borys Ośmiałowski, prof. UMK

