

dr hab. inż. Tomasz Kliś

Warszawa dn. 18.03.2019

Politechnika Warszawska

Wydział Chemiczny

Ul. Noakowskiego 3

00-661 Warszawa

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ MGR. RAFAŁA FLAMHOLCA

„SYNTEZA I BADANIA FOTOFIZYCZNE NOWYCH FLUOROFORÓW PIRENOWYCH”

Przedstawiona do recenzji rozprawa związana jest z badaniami nad syntezą i właściwościami fotofizycznymi pochodnych pirenu. Pochodne pirenu od przeszło pięćdziesięciu lat są szeroko badane pod kątem zdolności luminescencyjnych. Wymienić tu należy ich zastosowania w badaniach strukturalnych protein, peptydów, rozpoznawania DNA lub membran lipidowych w oparciu o luminescencyjny znacznik pirenowy. Najnowsze zastosowania pochodne pirenu znajdują w optoelektronice jako składniki organicznych diod luminescencyjnych (OLED), w polowych tranzystorach organicznych (ang. organic field effect transistors, OFETs), oraz ogniwach fotowoltaicznych. Prowadzone były także badania nad zastosowaniem pochodnych pirenu w fotokatalizie redox. Uważam, że w związku wykazany dotychczas ogromnym potencjałem układów pirenowych podjęta tematyka pracy jest aktualna i może stanowić podstawę pracy doktorskiej.

Przedstawiona rozprawa oparta jest na wynikach badań ujętych w formę trzech prac naukowych. Pierwszym etapem prac było opracowanie metody syntezy szeregu pirenowych ynonów (praca P1). Doktorant wykorzystał tu doświadczenie grupy badawczej prof. Zakrzewskiego i z powodzeniem przeprowadził odpowiednie reakcje acylowania pirenu z udziałem bezwodnika trylfluoroctowego, kwasu trifluorometanosulfonowego i wybranych kwasów alkinowych. Dla produktu 1a zawierającego podstawnik metylowy przy wiązaniu potrójnym wyznaczono strukturę krystalograficzną a dla wszystkich związków wykonano widma absorpcyjne i fluorescencyjne. Stwierdzono przesunięcie batochromowe dla wszystkich związków w porównaniu ze związkiem odniesienia zawierającym podstawnik acetylowy oraz zaobserwowano wpływ rozpuszczalnika na wydajność fluorescencji. Wykonane pomiary zaniku fluorescencji wykazały istotne różnice zależne od budowy związku, przy czym dla wszystkich otrzymanych związków czasy były dłuższe niż dla związku odniesienia. Przedstawione w pracy P1 wyniki badań rozdzielczych w funkcji czasu powiązane z obecnością w układzie emitujących cząsteczek w kilku konformacjach. Przeprowadzono także badania fluorescencji związków w fazie stałej, które w porównaniu z pomiarami w roztworze wykazały przesunięcie batochromowe dla wszystkich układów oraz sześciokrotny wzrost wydajności kwantowej fluorescencji dla związku 1a. Dla tego związku przeprowadzono także badania czasu zaniku fluorescencji w fazie stałej, które wykazały tworzenie się ekscymerów. Zjawisko to powiązane z efektami upakowania cząsteczek 1a w

fazie stałej, gdzie zaobserwowano strukturę warstwową pierścieni pirenowych. Uzupełnieniem badań były tu obliczenia kwantowo-mechaniczne dla 1d i związku odniesienia, które wykazały min. obniżenie energii orbitali LUMO w 1d związane z rozszerzeniem delokalizacji tych orbitali na grupę etynyłową. Dodatkowo obliczono energie przejść elektronowych, które dla przejść HOMO-LUMO doskonale zgadzały się z eksperymentem.

Punktem wyjściowym kolejnej pracy (P2) była możliwość modyfikacji struktury otrzymanego wcześniej związku 1d poprzez reakcję z fenylohydrazyną. Doprowadziło to do utworzenia dwóch izomerycznych pochodnych 2a i 2b posiadających układ fenylopirazolowy. Związki te rozdzielono a następnie związek 2a poddano katalitycznej reakcji alkenylowania w pierścieniu benzenowym otrzymując w rezultacie pochodną 3 z grupą alkenyłową w pozycji „orto”. Dla otrzymanych związków 2a-b i 3 zmierzono widma absorpcji i emisji w roztworze. Interesujący efekt otrzymano dla związku 3, gdzie w widmie stwierdzono podwójną fluorescencję. Wynik ten powiązano z możliwością emisji ze stanu lokalnie wzbudzonego oraz emisji ze stanu wynikającego z wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku. Stwierdzono w osobnych pomiarach, że podwójna emisja dla 3 jest zależna od polarności środowiska. Pomiar zaniku fluorescencji w czasie opracowano dopasowując krzywe zaniku funkcjami trójparametrowymi co sugeruje obecność różnych konformerów 2a-b i 3 w stanie wzbudzonym. Analiza krzywej dopasowania dla 3 wykazała, że pasmo przy 420 nm może pochodzić od emisji ze stanu lokalnie wzbudzonego natomiast pasmo przy 520 nm związane jest z przeniesieniem ładunku przy wzbudzeniu. Widma emisji zmierzone w fazie stałej wykazały podobieństwo do wyników otrzymanych dla roztworów, jednak dla 2b w przeciwieństwie do 2a i 3 zaobserwowano strukturę wibracyjną. Przyjętą hipotezę o tym, że w przypadku 2b emitują cząsteczki monomerów a dla 2a i 3 agregaty potwierdzono badaniami struktury krystalograficznej. Dla 2a zaobserwowano tworzenie warstw poprzez oddziaływania π - π pierścieni pirenowych, podczas gdy dla 2b takich oddziaływań nie stwierdzono. W tym miejscu zabrakło dla porównania obliczeń kwantowo-mechanicznych. Można było je przeprowadzić jak w pracy P1 i P3. Może dałoby to możliwość dodatkowego potwierdzenia wysnutego wniosku o emisji związku 3 ze stanu lokalnie wzbudzonego oraz ze stanu wzbudzonego z przeniesieniem ładunku. Być może jednak mamy tu do czynienia z dwoma stanami wzbudzonymi z przeniesieniem ładunku, jednym z nich byłby stan, w którym cząsteczka po wzbudzeniu nie zmienia konformacji, drugi zaś byłby stanem wzbudzonym z przeniesieniem ładunku ze skręceniem (TICT) - za tworzeniem stanu TICT przemawiałby obserwowany tu efekt rozpuszczalnika.

W pracy P3 rozszerzono ponownie zakres badanych układów wprowadzając dodatkowy podstawnik elektronoakceptorowy do pierścienia pirazolowego. Opracowana synteza polegała na utworzeniu arylohydrazonu z acetylopirenu i fenylohydrazyny po którym nastąpiło zamknięcie pierścienia pirazolowego z jednoczesnym umocowaniem grupy karbonylowej w pozycji „4”. Związek ten posłużył następnie do tworzenia końcowych produktów 5a-e w reakcjach kondensacji aldolowej lub Kvoevenagla. Widma absorpcyjne otrzymanych związków oprócz głównego pasma w okolicach 350 nm wykazywały także pasmo powyżej 375 nm dla związków 5d-e, którego obecność przypisano wzbudzeniu z przeniesieniem

ładunku. Dla porównania przeprowadzono obliczenia kwantowo-mechaniczne energii wzbudzenia. W tabeli 5 na str. 32 długości fali podano z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku co wydaje się przesadzone wobec dużej naturalnej szerokości pasm w widmach elektronowych. Dodatkowo wstawiono indeks „em” przy długości fali a są to przecież długości fali absorpcji jak podano w pracy P3. Podany w tej części pracy wniosek, że dla 5c przejście HOMO-2 – LUMO jest typu CT nie znajduje poparcia w kształcie orbitali. Na rysunku 19 widać, że orbitale tych poziomów dość dobrze się nakrywają. Należy tu rozważyć możliwość przejścia z przeniesieniem ładunku typu HOMO – LUMO, gdyż orbitale te są rozmieszczone w różnych fragmentach cząsteczki. Z tego samego powodu dla związku 5e należy rozważyć, czy przejście HOMO-2 – LUMO można zakwalifikować jako przejście z przeniesieniem ładunku. Interesujące są widma emisji otrzymanych związków z maksimami pokrywającymi praktycznie cały zakres długości fal światła widzialnego. Dodatkowej wartości w tej części pracy dodają badania porównawcze geometrii struktur otrzymanych z pomiarów krystalograficznych oraz z obliczeń geometrii stanu podstawowego i wzbudzonego. Wynika z nich, że podczas wzbudzenia następuje wypłaszczenie struktury i związane z tym rozszerzenie delokalizacji ładunku w cząsteczce. W tej części pracy brakuje jednak obliczeń TD-DFT dla emisji. Ze względu na wykazany tu efekt solwatochromowy potwierdzający emisję poprzez przeniesienie ładunku modelowanie powinno się skupić także na emisji a nie tylko na absorpcji.

Autoreferat, który rozpoczyna pracę zawiera zwięźle przedstawione i podsumowane wyniki. Wydaje się jednak, że ta część pracy powinna rozpocząć się od szerszego wprowadzenia czytelnika w tematykę właściwości luminescencyjnych pochodnych pirenu i pirazolu. Pozwoliłoby to czytelnikowi na szybkie zorientowanie się odnośnie aktualnego stanu wiedzy w tej dziedzinie. Tymczasem autor pracy poprzestał na wymienieniu kilku kluczowych zastosowań pochodnych pirenu, stwierdzeniu jego silnej fluorescencji oraz zdolności do tworzenia ekscymerów. Przedstawione w publikacjach opisy syntez są na tyle szczegółowe, że nie powinno być problemów przy ich powtórzeniu przez osoby zainteresowane tematyką. Załączony atlas widm NMR dodatkowo ułatwia ocenę jakości otrzymanych produktów. Pewnym mankamentem jest brak integracji sygnałów w widmach protonowych. Dodatkowo można w tym miejscu zastanawiać się, czy związki 1c, 3 oraz 5a otrzymano w formie na tyle czystej, aby wykonać wiarygodne pomiary spektroskopowe. Na widmach protonowych widać bowiem pewne zanieczyszczenia w zakresie przesunięć chemicznych dla protonów układów aromatycznych. W pracy użyto pewnych niezręcznych lub błędnych sformułowań oraz pozostawiono pewne niedociągnięcia edytorskie: str.7 – $\pi\pi^*$ oraz $n\pi^*$ są to oznaczenia przejść elektronowych a nie stanów, powinno być „pomiędzy stanami π , π^* oraz n , π^* ”; „Figura 2” to kalka językowa, powinno być „rysunek”; str.17 powinno być „1-acetylopirenu”; str. 19 powinno być „mogłoby być”; str. 20 – użyto sformułowania „obliczenia teoretyczne metodą DFT struktur elektronowych” - metodą DFT oblicza się energie i lokalizacje orbitali molekularnych a nie struktury elektronowe; str. 20 - użyto sformułowania „najbardziej wygodna konformacja” – powinno być „najbardziej stabilna”; str.36 w drugim podpunkcie brak spacji po przecinku oraz po dwukropku. W pracy można było także bardziej dopracować grafikę: str. 8 – grupa karbonylowa w stosunku do pierścienia powinna być narysowana pod kątem 120 stopni. Struktury krystalograficzne powinny być narysowane w jednym programie.

W pracy struktury 1a, 2a i 2b str. 9 i 10 przedstawiono używając tego samego programu, natomiast strukturę 4 str. 13 przedstawiono w programie MERCURY. Rysunek struktury 1a na str. 20. jest znów w innym stylu i dodatkowo niewyraźny. Na rysunku 19 str. 30 są trzy osie pionowe, wystarczyłaby jedna. Praca wyglądałaby dużo lepiej, gdyby załączono kolorowe kopie artykułów. Rysunki widm UV-VIS w załącznikach są trudne do interpretacji z braku kolorów. Dodatkowo należałoby zadbać w procesie publikacji o właściwą formę wykresów: absorbancja nie może być ujemna więc nie ma potrzeby przedstawiania na skali wartości poniżej zera jak to jest np. na stronie 4 i 5 materiałów uzupełniających do publikacji P1. W rysunkach widm NMR na osi poziomej powinno być oznaczenie " σ /ppm" a nie „f1”. W schematach pokazujących wzory strukturalne stosowano różne style, np. struktura na rys. 4 str. 11 jest wyraźnie w innym stylu niż wcześniejsze rysunki. Autoreferat kończy się zwięzłym podsumowaniem. Podając we wstępie cel pracy określono badane układy jako związki typu donor – łącznik pi-elektronowy – akceptor. W tym miejscu przydałby się komentarz odnośnie łącznika w badanych układach. Jaka jest tu ostatecznie jego rola? Na podstawie przedstawionych wyników badań mam wątpliwości, czy nie należałoby scharakteryzować badanych układów jako typ donor – akceptor. Jak bowiem wykazały obliczenia, orbital molekularny w 4, 5c i 5e obejmujący łącznik (układ pirazolowy) rozprzestrzenia się także na podstawnik elektronoakceptorowy. Czy zatem pirazol nie jest razem z podstawnikiem jednym układem akceptorowym?

Przedstawione oświadczenia współautorów publikacji nie budzą wątpliwości i świadczą o samodzielności doktoranta w prowadzeniu badań.

W podsumowaniu stwierdzam, że mimo postawionych w niniejszej recenzji uwag praca mgr. Rafała Flamholca spełnia wszelkie wymagania odnośnie rozpraw doktorskich i niniejszym wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. inż. Tomasz Kliś