

Kraków 30.06.2020

Prof. dr hab. inż. Dariusz Bogdał
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska
ul. Warszawska 24
31-155 Kraków

**Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Tomasza Komonia**

Temat rozprawy: Dietylo(N-karbazolo)glin jako prekursor funkcjonalnych materiałów polimerowych i hybrydowych.

Promotor pracy: Prof. dr hab. inż. Zbigniew Florjańczyk

Karbazol jest związkiem heteroaromatycznym składającym się z dwóch pierścieni benzenowych połączonych po obu stronach pięciocząłowego pierścienia zawierającego azot. Centralne położenie atomu azotu pozwala na uzyskanie wielu struktur rezonansowych z elektronową delokalizacją rozciągającą się na dwa pierścienie aromatyczne. Dlatego pozycje 3- i 6- pierścieni karbazolilowych można łatwo sfunkcjonalizować różnymi grupami, takimi jak acylowe, aldehydowe, fluorowcowe i grupy nitrowe. Dzięki obecności ruchliwego atomu wodoru przy atomie azotu, karbazol można łatwo alkiłować, aby zwiększyć jego rozpuszczalność. Stąd karbazol jest stosunkowo tanim surowcem do produkcji barwników, pigmentów, pestycydów i polimerów. Spośród barwników i pigmentów największe znaczenie mają Hydron Blue R, który wyjątkowo dobrze nadaje się do barwienia tkanin bawełnianych (jeans), oraz Pigment Violet 23, który stosuje się do produkcji warstw wykończeniowych w lakiernictwie samochodowym, farb drukarskich, barwników do tekstyliów i tworzyw sztucznych. Natomiast polimery i materiały zawierające karbazol ze względu na swój charakter przewodnictwa poprzez dziury elektronowe i ich właściwości luminescencyjne są wykorzystywane w urządzeniach optoelektronicznych tj. organiczne ogniwa słoneczne, organiczne diody elektroluminescencyjne, organiczne tranzystory polowe. Najnowsze badania obejmują wykorzystanie takich zjawisk jak opóźniona fluorescencja, a zwłaszcza aktywowana termicznie opóźniona fluorescencja (TADF), które znacząco zwiększają wydajność urządzeń emitujących światło. Stąd tematyka podjętych przez Autora badań wpisuje się w dominujący nurt badań nad nowoczesnymi funkcjonalnymi materiałami polimerowymi zawierającymi pochodne karbazolu.

Dysertacja Pana mgr inż. Tomasza Komonia została zredagowana na 187 stronach w formie 7 rozdziałów wraz ze streszczeniami w języku polskim i angielskim oraz wykazem skrótów. Układ rozdziałów jest poprawny i podzielony na dwie części zawierające część literaturową - rozdziały 1 do 3 z wnioskami z przeglądu literaturowego oraz część dotyczącą badań własnych wraz z opisem części eksperymentalnej, metodyki prowadzenia reakcji – rozdziały 4 do 6 - i wykazem literatury, który liczy 259 pozycji – rozdział 7.

W rozdziale 1 zawarto odpowiednio wprowadzenie oraz sformułowano w sposób jasny cel pracy. Autor podzielił całość zaplanowanej przez siebie pracy na etapy, które miały umożliwić mu osiągnięcie zakładanego celu czyli wykorzystania glinopochodnych karbazolu do otrzymywania polimerów i materiałów hybrydowych.

Rozdział 2 poświęcono w pierwszej części przedstawieniu pochodnych organicznych glinu omawiając i charakteryzując związki trialkiloglinowe, amidki glinu, alkoholany glinu oraz karboksylany gliny, przy czym dla każdej grupy omówiono metody ich otrzymywania, budowę chemiczną i zastosowanie. Natomiast w kolejnej części przedstawiono właściwości fizykochemiczne karbazolu, alkaloidy oraz pochodne karbazolu o działaniu biologicznym, barwniki karbazolowe oraz pochodne karbazolu stosowane w elektronice i optoelektronice. Przedstawiono również krótko metody chemiczne otrzymywania karbazolu oraz metody wydzielania karbazolu ze smoły węglowej poprzez jej destylację, a następnie ekstrakcję oleju antracenowego. Zaprezentowano i omówiono schemat ideowy procesu oczyszczania surowego antracenu i wydzielania karbazolu polegający na kompleksowaniu karbazolu z N-metylopirolidonem, który opracowano w Instytucie Chemii Przemysłowej w latach osiemdziesiątych XX w. Natomiast w tym miejscu zabrakło w mojej opinii przedstawienia metody wydzielania antracenu i karbazolu z oleju antracenowego opatentowanego przez firmę RUTGERS VFG w 2002 r. (WO 02/064533 A1), która to metoda wydzielania w początkowym etapie polega na krystalizacji w stopie antracenu i karbazolu. Firma RUTGERS VFG jest jednym ze światowych producentów karbazolu.

W rozdziale przedstawiono także materiały hybrydowe oraz przykłady glinowych materiałów hybrydowych i polimerów hybrydowych.

Podsumowując część literaturową, stwierdzono, że istotnym jest otrzymywanie i określenie reaktywności chemicznej związków glinopochodnych karbazolu, które mogą być wykorzystane w polimeryzacji związków heterocyklicznych oraz do otrzymywania materiałów hybrydowych zawierających glin i karbazol.

Badania własne przedstawiono w rozdziale 4, który rozpoczęto od omówienia i syntezy dietylo(N-karbazolilo)glinu, który Autor nazywa dietylo(N-karbazolo)glinem, jednak przeglądając *Nomenklaturę związków organicznych: Rekomendacje IUPAC i nazwy preferowane 2013* (red. O.Achmatowicza, S.Achmatowicza, R.Bodalskiego B.Szechner), co prawda nie znajdziemy nazwy grupy karbazolilowej, ale przez analogię zauważymy, że preferowana nazwą IUPAC jest kwas (1H-indol-1-ilo)octowy zamiast kwas 1H-indolo-1-octowy, dlatego w dalszej części recenzji związek tytułowy będę nazywał dietylo(N-karbazolilo)glin.

W początkowym etapie badań Autor stwierdził, że w wyniku reakcji karbazolu z trietyloglinem w benzenie lub toluenie otrzymuje się dietylo(N-karbazolilo)glin. Badania rentgenograficzne wykazały, że w ciele stałym związek występuje w postaci centrosymetrycznego dimeru, natomiast badania NMR potwierdziły, że w stężonych roztworach w rozpuszczalnikach niepolarnych dominuje również forma dimeryczna, która pod wpływem temperatury lub zmniejszenia stężenia przechodzi stopniowo w formy monomeryczne i ustala się równowaga pomiędzy tymi formami.

Dietylo(N-karbazolilo)glin ulegał reakcjom z bezwodnikami kwasów organicznych, węglanami organicznymi i estrami kwasów organicznych tworząc odpowiednie pochodne amidowe kwasów karboksylowych oraz alkoholi. Wykazano, że prowadzenie reakcji wspomaganych ultradźwiękami znacząco wpływa na zwiększenie wydajności reakcji, redukcję czasu reakcji oraz zmniejszenie wymaganej temperatury reakcji. Przykładowo dla reakcji dietylo(N-karbazolilo)glinu z bezwodnikiem kwasu bursztynowego w trakcie konwencjonalnej reakcji otrzymywano produkt z wydajnością 10% po 10 h reakcji we wrzącym toluenie, podczas gdy ten sam produkt otrzymywano z wydajnością 74% po wystawieniu mieszaniny reakcyjnej na działanie ultradźwięków (30 KHz) przez 1 h w temperaturze pokojowej.

Przeprowadzono również próby N-alkilowania prowadząc reakcje dietylo(N-karbazolilo)glinu z bromkiem 2-etyloheksyłu, ale oczekiwany N-(2-etyloheksylo)karbazol otrzymywano z małą wydajnością ok. 8-10% i należy zgodzić się z Autorem, że dietylo(N-karbazolilo)glin nie jest „atrakcyjnym półproduktem” w reakcjach N-alkilowania karbazolu. W mojej opinii znacznie lepsze wydajności można uzyskać w reakcjach karbazolu w warunkach reakcji przeniesienia międzyfazowego lub w obecności np. wodoru sodu. Nie znalazłem wyjaśnienia dlaczego do badań reakcji alkilowania wykorzystano bromek z zawadą przestrzenną strukturze, można było wykorzystać prostsze w strukturze bromki n-butylu lub n-heksyłu.

Dietylo(N-karbazolilo)glin zastosowano także do inicjacji reakcji polimeryzacji cyklicznych estrów ϵ -kaprolaktonu oraz laktydu kwasu mlekowego, które przebiegają z otwarciem pierścienia. Polimeryzacja ϵ -kaprolaktonu zachodziła już w temperaturze pokojowej, konwersja monomeru wynosiła 95% po 24 h reakcji. Dla stosunku molowego inicjatora do monomeru 1:50 liczbowo średnia masa cząsteczkowa wyznaczona na podstawie SEC polimerów wynosiła 11 700 g/mol, a dyspersyjność polimerów była większa od 2 ($DI > 2$), natomiast masa cząsteczkowa wyznaczona na podstawie analizy grup końcowych w oparciu o widma NMR była nieco mniejsza i wynosiła 8 700 g/mol.

Polimeryzacja laktydu kwasu mlekowego przebiegała z dużą wydajnością około 90% po zwiększeniu temperatury reakcji do 80°C. Reakcje prowadzono przez 24 h przy stosunku molowym inicjatora do monomeru wynoszącym 1:50 oraz 1:20. Liczbowo średnie masy cząsteczkowe otrzymanego polilaktydu wynosiły odpowiednio 5 000 i 2 200 g/mol, a dyspersyjność polimerów była większa od 2 ($DI > 2$). Masy cząsteczkowe obliczono na podstawie analizy SEC wobec standardów polistyrenowych. Przeprowadzono również próby zwiększenia aktywności inicjatora poprzez początkowe działanie na mieszaninę reakcyjną ultradźwiękami przez pierwszą godzinę w czasie 24 h reakcji polimeryzacji lub wprowadzeniu związków, które miały spełniać rolę koinicjatorów tj. pirydyna, trietyloglin oraz węglan etylenu. W wyniku polimeryzacji otrzymywano polilaktyd charakteryzujący się liczbowo średnią masą cząsteczkową w zakresie od 4 100 do 6 200 g/mol dla polimeru otrzymanego bez obecności koinicjatorów i działania ultradźwięków, jednak dyspersyjność polimerów nadal była duża i wynosiła powyżej 1,6 ($DI > 1,6$), a pod wpływem ultradźwięków ulegała zwiększeniu do 2,6 ($DI > 2,6$).

W kolejnym etapie badań przeprowadzono reakcje dietylo(N-karbazolilo)glinu z bezwodnikami bursztynowym i ftalowym, których produkty tych reakcji po hydrolizie tworzą oligomeryczne połączenia hybrydowe z wbudowanymi grupami karbazolilowymi. Ze względu na małą rozpuszczalność trudno było ustalić jednoznaczną strukturę tych materiałów, a jedynie można było podać dominujące fragmenty strukturalne, natomiast widma FTIR materiałów hybrydowych otrzymanych w reakcjach z bezwodnikiem bursztynowym i ftalowym jednoznacznie świadczą o wbudowaniu się karbazolu w strukturę tych materiałów, co potwierdzają charakterystyczne dla karbazolu pasma absorpcji 730 i 750 cm^{-1} (Rys. 83 i 87).

W końcowym etapie badań porównano właściwości elektronodonorowe otrzymanych pochodnych karbazolu z właściwościami elektronodonorowymi karbazolu. W tym celu dokonano analizy widm UV-ViS roztworów karbazolu i jego otrzymanych pochodnych

w chloroformie i THF w zakresie stężeń 1 do 20 mmol dm⁻³ i porównano je z widmami UV-ViS tych samych roztworów po dodaniu do nich tetracyjanoetyleny, który ze względu na silny efekt indukcyjny grup cyjanowych jest akceptorem elektronów i tworzy barwne kompleksy z przeniesieniem ładunku ze związkami elektronodonorowymi, do których należy m.in. karbazol. Wykazano, że wszystkie badane związki zawierające karbazol w swojej tworzyły barwne kompleksy z tetracyjanoetylenem, co zostało potwierdzone pojawieniem się pasm absorpcji w zakresie 500-580 nm w widmach UV-ViS roztworów tych kompleksów.

Stwierdzam, że praca napisana jest dobrym językiem, mam tu na myśli jasne sformułowania oraz ich styl, również edytorską stronę pracy oceniam bardzo dobrze. W niektórych miejscach pracy występują pojęcia żargonowe tj. „niska gęstość”, str. 37, „obniżenie fotoprzewodnictwa”, str. 61, „niższe fale” w sensie krótsze fale, str. 148, „piki” w widmach UV-ViS zamiast pasma, str. 162, ale jest ich niewiele. W Części Eksperymentalnej podano ilości użytych reagentów tylko w gramach lub cm³ nie przeliczając ich jednocześnie na liczbę moli, co bardzo utrudnia recenzentowi czy czytelnikowi porównanie czy reagenty były stosowane w ilościach równomolowych albo czy stosowany był nadmiar któregoś z reagentów. Autor musiał wykonać takie obliczenia przed przeprowadzeniem każdej syntezy. Natomiast za mocną stronę pracy należy uznać różnorodność metod pomiarowych wykorzystywanych przez Autora w celu późniejszego potwierdzenia struktury i charakterystyki właściwości otrzymanych związków, polimerów i materiałów hybrydowych. Są to: dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, spektroskopia w podczerwieni (FT-IR), spektroskopia w nadfiolecie (UV-ViS), spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), chromatografia gazowa z detektorem masowym (GC-MS), chromatografia wykluczania (SEC/GPC), różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), termogravimetria (TG), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), dynamiczne rozpraszanie światła (DLS), spektrometria mas z desorpcją laserową (MALDI-ToF MS).

Należy podkreślić, że we wszystkich przypadkach Autor biegle interpretuje uzyskane wyniki. Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji dysertacja w pełni odpowiada warunkom Ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z dnia 20 lipca 2018 r. i wnoszę o jej przyjęcie przez Szanowną Radę Naukową Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej oraz dopuszczenie jej Autora Pana mgr inż. Tomasza Komonia do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

