



Wrocław, dn. 03.03.2020 r.

**RECENZJA****Rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Tomasza Komonia  
pt. „Dietylo(N-karbazolo)glin jako prekursor funkcjonalnych materiałów  
polimerowych i hybrydowych”**

Rozprawa doktorska mgr inż. Tomasza Komonia została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Zbigniewa Florjańczyka na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej.

Podstawą przedstawionej dysertacji jest 187 stronicowa monografia opracowana w klasycznym układzie zawierająca: streszczenie, indeks skrótów, wstęp i cel pracy, badania literaturowe zakończone wnioskami i planem badań eksperymentalnych, badania własne z dyskusją wyników, całość kończy część eksperymentalna i literatura. Wprowadzenie dotyczy głównie tradycyjnych zastosowań glinu, chlorku glinu i związków trialkiloglinowych. Końcowy fragment to wyszczególnienie głównego celu badań, skoncentrowanego na syntezie i charakterystyce dietylo(N-karbazolo)glinu, możliwości jego modyfikacji w kierunku syntezy funkcjonalnych materiałów polimerowych i hybrydowych. Ten cel w formie precyzyjnego opisu z propozycją planu badań jest powtórzony w rozdziale podsumowującym przegląd literaturowy.

W części literaturowej odwołano się do 259 aktualnych i w zdecydowanej większości angielskich odnośników literaturowych. Cytowana literatura uwzględnia dawne i obecne trendy badań oraz najistotniejsze reprezentatywne publikacje związane z tematyką rozprawy doktorskiej. Pojawiają się nieliczne niezręczne pozycje podręcznikowe odnoszące się do podstawowych definicji. Opracowanie literaturowe podzielono na trzy rozdziały zawierające skondensowane kompendium dotyczące organicznych pochodnych glinu w tym: amidków, alkoholatów, karboksylanów i związków trialkiloglinowych. Literatura tego zagadnienia jest bogata więc opracowanie w tym zakresie może budzić pewien niedosyt, jednak rozdział ten zawiera aspekty ściśle związane z tematem dysertacji. Kolejny rozdział krótko definiuje materiały hybrydowe na bazie glinu, natomiast ostatni charakteryzuje



potencjał aplikacyjny karbazolu. Wspomniano pochodne karbazolu stosowane w farmacji w tym szereg skomercjalizowanych przykładów oraz funkcjonalne materiały polimerowe z fragmentem karbazolowym istotne w elektronice. Przegląd literaturowy przedstawiony w minimalistycznej formie pozwala określić motywy wyboru tematyki badań oraz ocenić oryginalność rezultatów otrzymanych w trakcie realizacji pracy na tle osiągnięć innych grup badawczych w prezentowanej tematyce. W niektórych fragmentach pracy pojawiły się nieprecyzyjne sformułowania i błędy edytorskie np. „mostek węglowy”, „występują w postaci liniowej”, rysunek 19 przedstawiający związek koordynacyjny glinu zawiera niezręczny podpis – „wzór strukturalny zasady Schiffa, na którym zaszła polimeryzacja laktydu”, kolejne to: „wodór związany z azotem wykazuje pewną ruchliwość”, „przypuszczalny wzór” i „właściwy wzór strukturalny”, „atomy gliny, możliwość rozbijania azotowych wiązań mostkowych, obły sygnał, pik protonu, na skrajach przestrzennej struktury, w wyniku reakcji następuje rozwarstwienie struktury, obraz cząsteczki” zamiast struktura krystaliczna. Podkreślam, że te usterki nie wpływają na ogólną ocenę a zawartość treści przedstawionych w części literaturowej jest adekwatna do tych przedstawionych w dyskusji wyników badań własnych. Całość odnosi się do stanu wiedzy w eksplorowanym obszarze, cytowana literatura uwzględnia najistotniejsze publikacje związane z tematyką rozprawy doktorskiej.

Podstawowym celem była synteza i badania reaktywności amidków dialkiloglinowych na wybranym przykładzie dietylo(N-karbazolo)glinu. Szczegółowa analiza strukturalna tego związku była punktem wyjściowym do zastosowania tej pochodnej w syntezie organicznej, reakcjach polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROP) cyklicznych estrów oraz otrzymywania polimerowych materiałów hybrydowych.

Tytułowy dietylo(N-karbazolo)glin (DECAI) otrzymano w klasycznej reakcji  $AlEt_3$  z karbazolem, w cieple stałym związek jest dimerem co potwierdzono badaniami rentgenostrukturalnymi. Natomiast szczegółowe rozważania koncentrowały się na określeniu struktury tego związku w roztworze, w tym badań równowagi monomer – dimer. Optymalizacja warunków występowania formy monomerycznej była kluczowa dla opracowania strategii syntezy funkcjonalizowanych karbazolem

**WYDZIAŁ CHEMII**

Zakład Technologii Chemicznej

ul. F. Joliot-Curie 14

50-383 Wrocław

jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

kwasów karboksylowych oraz polimerowych materiałów hybrydowych. Dane eksperymentalne weryfikowano za pomocą metod obliczeniowych DFT. Zastosowano metody teoretyczne do optymalizacji struktur potencjalnych dimerów istniejących w roztworze w celu interpretacji widm  $^1\text{H}$  NMR charakteryzowanej pochodnej karbazolu. Istotne dane z obliczeń DFT nie zostały jednak w pełni wykorzystane w dyskusji wyników, i chociaż mogły to nie dają w tym przypadku jednoznacznej odpowiedzi odnośnie preferowanej struktury badanego związku w roztworze. Nie rozstrzygają również czy w widmach NMR obserwowana jest dynamika związana z transformacją dimerów, czy jest to równowaga monomer – dimer. Analiza tego fragmentu indukuje dalsze pytania: czy struktura dimeru wyznaczona eksperymentalnie w cieple stałym jest zgodna z najstabilniejszym dimerem wygenerowanym w obliczeniach teoretycznych? Ponadto, czy jest wyraźna różnica w relatywnych energiach optymalizowanych monomerów i dimerów co mogłoby wskazywać na obecność w roztworze mieszaninę dimerów lub preferować stabilizację jednej z form. Czy próbowano porównać widma eksperymentalne NMR z teoretycznymi i na tej podstawie określić strukturę badanego DECAI. Dodatkowo w identyfikacji form dimerycznych lub monomerów pomocna byłoby analiza widm DOSY. W części eksperymentalnej brakuje wyników badań czystego związku, np. pełnych danych  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{27}\text{Al}$  NMR. Przedstawiono natomiast trzy widma  $^1\text{H}$  NMR eksperymentów otrzymywania *in situ* produktu w probówce NMR w roztworze  $\text{C}_6\text{D}_6$  lub  $\text{THF-d}_8$ . W podobny sposób przedstawiono w części eksperymentalnej produkty reakcji dietylo(N-karbazolo)glinu z pirydyną, tetrahydrofuranem i trietyloglinem. Pomimo, iż ten fragment pracy nie wyjaśnia w pełni struktury badanej pochodnej karbazolu to można w oparciu o dane literaturowe stwierdzić, że w roztworze dominują formy dimeryczne. Reaktywność potencjalnych dimerów DECAI badano w reakcjach z zasadami Lewisa, najlepiej przedstawiono wyniki badań dla reakcji z pirydyną, powstaje wówczas monomeryczny związek glinu, z ligandem karbazolowym, dwoma grupami etylowymi i skoordynowanym pierścieniem pirydyny. W tym przypadku analiza danych eksperymentalnych i teoretycznych jest przedstawiona wyczerpująco i klarownie. Otrzymywanie tego związku *in situ* obrazuje rysunek 51, ale w podpisie zamieniono

**WYDZIAŁ CHEMII**

Zakład Technologii Chemicznej  
ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław  
jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

dyskutowane widma. Interesujące są badania reaktywności dimeru DECAI z  $AlEt_3$ , które wskazują na możliwość formowania większej bazy dimerów niż te zaproponowane podczas analizy struktury wyizolowanego w pierwszej fazie badań dimeru DECAI. Wygenerowane w DFT formy dimerów homo- i heteroleptycznych w tym etapie badań mogłyby być włączone do charakterystyki struktury DEACAI i dyskutowane razem. Możliwe, że wówczas korelacja pomiędzy strukturą wymodelowaną a eksperymentalną byłaby jednoznaczna. W części eksperymentalnej ponownie przedstawiono syntezy otrzymanego *in situ* DEACAI z pirydyną, tetrahydrofuranem i  $AlEt_3$ . Nie zamieszczono analiz dla wyizolowanych produktów reakcji i syntez z zastosowaniem substratu w postaci czystego dietylo(N-karbazolo)glinu. Najbardziej reaktywne powinny być monomeryczne formy, które są obecne w rozcieńczonych roztworach lub podwyższonych temperaturach. Ten fakt wykorzystano w planowaniu strategii syntez N-podstawionych pochodnych karbazolu. Satisfakcjonujące wyniki otrzymano w reakcjach DECAI z cyklicznymi bezwodnikami otrzymując szereg planowanych kwasów organicznych z fragmentem karbazolowym. Opracowano skuteczną wydajną metodę syntezy kwasu 4-(N-karbazolo)-4-oksobutanowego w polu ultradźwiękowym, którą zaimplementowano do dalszych syntez. Tabela 18 ilustrująca optymalizację warunków tej reakcji zawiera niejasne dane wydajności względem czasu prowadzenia reakcji, które są prawdopodobnie błędem edycyjnym. Z bezwodnikiem ftalowym otrzymano kwas 2-(N-karbazolo-N-karbonylo)benzoesowy, dla którego wyznaczono strukturę krystaliczną. Odpowiednie kwasy otrzymano również z bezwodnikami heksahydroftalowym, octowym i maleinowym. Zaproponowano mechanizm reakcji DECAI z bezwodnikiem ftalowym wyjaśniający syntezę mieszaniny dwóch kwasów 2-(N-karbazolo-N-karbonylo)benzoesowego jako głównego produktu oraz kwasu 2-(1-karbazolo-1-karbonylo)benzoesowego. Potwierdzeniem zaproponowanego schematu reakcji jest możliwość otrzymania interesujących w tym przypadku związków glinu. Czy prowadzono w tym kierunku dodatkowe badania potwierdzające proponowany mechanizm reakcji? W reakcjach z cyklicznymi węglanami i estrami otrzymano interesujące pochodne karbazolu, które mogą stanowić zewnętrzne grupy końcowe w reakcjach

**WYDZIAŁ CHEMII**

Zakład Technologii Chemicznej

ul. F. Joliot-Curie 14

50-383 Wrocław

jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

polimeryzacji cyklicznych estrów z zastosowaniem konwencjonalnych katalizatorów. W pracy weryfikowano potencjał katalityczny tytułowego dietylo(N-karbazolo)glinu w reakcjach ROP laktydu i kaprolaktonu. Otrzymano planowane polimery funkcjonalizowane fragmentem karbazolowym, jednak pomimo modyfikacji układu katalitycznego i optymalizacji reakcji polimeryzacji nie uzyskano w pełni kontrolowanego procesu. Natomiast prezentowana metodyka może być zastosowana do funkcjonalizowania materiałów polimerowych. Zaproponowano również schemat syntezy polimerów hybrydowych, jednak pełna analiza strukturalna otrzymanych materiałów wymaga doprecyzowania i dalszych badań.

Dobór metod badawczych jest adekwatny do założonych celów, dyskusja niekiedy wkracza w zbyt szczegółowy opis procedur. eksperymentalnych ale wskazuje na duże zaangażowanie w proces syntezy i izolacji otrzymanych związków. Na podkreślenie zasługuje umiejętność stosowania do charakterystyki otrzymanych materiałów szeregu metod analitycznych w powiązaniu z wynikami uzyskanymi z obliczeń metodą DFT.

Pomimo uwag i propozycji rozszerzenia badań, stwierdzam, że mgr inż. Tomasz Komoń przedstawił wartościowy materiał eksperymentalny oraz zrealizował zaplanowane cele.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Tomasza Komonia spełnia wymogi i warunki określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” oraz w §5 ust. 1 „Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora” (Dz. U. z 2018 r. poz. 261) oraz na podstawie art. 179 ust. 1 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. „Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669) stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora i wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Tomasza Komonia do dalszych etapów przewodu doktorskiego.