



Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach  
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy  
Instytut Chemii

Dr hab. inż. Barbara Gawdzik, prof. UJK  
Instytut Chemii  
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy  
Uniwersytet Jana Kochanowskiego  
ul. Świętokrzyska 15G  
25-406 Kielce  
tel. 41 3497011  
email: b.gawdzik@ujk.edu.pl

Kielce 3.06.2019

### Ocena Pracy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Wojtasik

pt. „Synteza i właściwości fotofizyczne niektórych układów azaheterocyklicznych  
jako potencjalnych materiałów do optoelektroniki”

Podstawę opracowania stanowi uchwała Rady Wydziału Inżynierii i Technologii  
Chemicznej Politechniki Krakowskiej z dnia 20 marca 201 r.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Katarzyny Wojtasik wykonana pod  
kierunkiem dr hab. Andrzeja Danela oraz dr Pawła Szlehcica jako promotora pomocniczego  
dotyczy nowej regiospecyficznego syntezy prowadzonej w warunkach konwencjonalnych oraz  
z udziałem promieniowania mikrofalowego pochodnych 1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoksalin,  
a także zbadanie właściwości fotofizycznych.

Podjęcie tego typu badań jest uzasadnione szczególnie wobec rosnących potrzeb  
opracowania nowych efektywnych metod otrzymywania i modyfikacji strukturalnych  
związków o aplikacyjnych właściwościach fotofizycznych i biologicznie aktywnych. Ponadto  
temat jest aktualny z uwagi na fakt, że prowadzenie procesów syntezy w warunkach

Uniwersytet Jana Kochanowskiego  
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy  
25-406 Kielce, ul. Świętokrzyska 15  
tel.: 41 349 62 30, fax: 41 349 62 33  
e-mail: wmp@ujk.edu.pl

SEKRETARIAT WIITCH

Wpłynęło dnia 10.06.19  
L.Dz. 1279/2019

promieniowania mikrofalowego jako źródła energii pozwala na wyeliminowanie ograniczeń konwencjonalnych procesów związanych nie tylko z wydajnością i selektywnością reakcji, ale także ich negatywnych skutków na środowisko naturalne takich jak toksycznością, czy tworzenie niebiodegradowalnych produktów ubocznych.

Zredagowana zgodnie ze standardami praca doktorska, licząca 194 strony jest podzielona zasadniczo na dwie części: literaturową i doświadczalną. Praca zawiera streszczenia w języku polskim i angielskim, spis 22 rysunków, 11 schematów, 25 tabel oraz wykaz stosowanych skrótów, cytowanej literatury, a także materiały uzupełniające, na które składa się komplet widm  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR oraz IR. Ponadto Autorka w swojej dysertacji zamieściła wykaz dorobku naukowego jak również podsumowanie, w którym przedstawione zostały wnioski.

W rozdziale zatytułowanym „Wprowadzenie i przegląd literatury” Autorka w oparciu o doniesienia literaturowe opisała metody otrzymywania pochodnych chinoksalinowych na drodze reakcji Sachsa i Bechcerescu oraz reakcji cyklizacji z zastosowaniem arylohydrazonów, kondensacji hydrazyny lub jej strukturalnych analogów ze związkami karbonylowymi, a także reakcji pirazolowych pochodnych z aryloaminami. W kolejnym podrozdziale przedstawiła przykłady związków z układem 1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoksalinowym, które z uwagi na interesujące właściwości fotofizyczne i elektroluminescencyjne mogą być stosowane jako warstwy aktywne w ogniwach fotowoltaicznych, materiały do konstrukcji OLED lub jako fotoinicjatory w polimeryzacji wolnorodnikowej. Ostatni rozdział części literaturowej jest poświęcony zastosowaniu promieniowania mikrofalowego w syntezie związków zawierających w swej strukturze pierścień pirazolochinoksalinowy. Doktorantka podkreśla w nim zalety wynikające z prowadzenia reakcji otrzymywania związków azaheterocyklicznych w reaktorze mikrofalowym w porównaniu z metodami klasycznymi.

Przechodząc do uwag dotyczących tej części pracy, pragnę zwrócić uwagę, że w objaśnieniu zawartych w pracy skrótów nie zostały wymienione wszystkie, które były stosowane w tekście dysertacji doktorskiej (np. brak jest  $R_f$ , TOL), zatem właściwszym wydaje się zatytułowanie tego zestawienia: objaśnieniem najważniejszych lub wybranych w pracy skrótów.

Pewien niedosyt odczułam ze względu na lakoniczne potraktowanie tak interesującego tematu jakim są tytułowe związki azaheterocykliczne. Autorka na stronie 5 pisze, że

przeanalizowała 150 pozycji literaturowych (w bibliografii czytelnik znajdzie ich 96) przy czym rozdział mający w tytule „przegląd literaturowy” kończy cytowanie publikacji o kolejnym numerze 44. Brak konsekwencji w numeracji związków, których struktury znajdują się na schematach reakcji tzn. nie wszystkim strukturom przypisano kolejne numery i tak brak numeracji związków, których wzory przedstawiono na Schematach: 1.5 (strona 7), 1.7 (strona 8) i 1.11 (strona 10). A skoro mowa o schematach reakcji to na wielu z nich nie zostały podane wyjaśnienia na temat podstawników np. na Schematach 1.6 (strona 7), 1.7 (strona 8), 1.8 (strona 8) brak informacji o podstawniku oznaczonym symbolem R, natomiast na Schemacie 1.9 (strona 9) znalazły się zagadkowe oznaczenia  $R^1$ ,  $R^2$  i  $R^3$ .

Powyższe braki i niedociągnięcia wymieniłam z obowiązków, wynikających z roli recenzenta.

Podsumowując tę część pracy, uważam, że publikacje w liczbie 96, na podstawie których Doktorantka zredagowała część literaturową dobrane są prawidłowo i dobrze wprowadzają w tematykę realizowanych badań.

W części poświęconej omówieniu badań własnych została opisana dwuetapowa metoda syntezy pochodnych 1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoksalinowych. W pierwszym etapie polegającym na znanej z doniesień literaturowych reakcji aminoarylowania z udziałem znanych pochodnych 5-aminopirazolowych oraz pochodnych 2-jodonitrobenzenu zawierających w pierścieniu fenylowym atomy chloru, bromu, fluoru lub grupy: metylową, metoksyłową, cyjanową lub trifluorometyłową zostały zsyntezowane odpowiednie nitroarylopodstawione aminopirazole. W drugim etapie zostały otrzymane tytułowe pochodnych 1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoksalinowych w wyniku reduktywnej cyklizacji 5-(*o*-nitrofenylo) pochodnych aminopirazoli, którą Doktorantka przeprowadziła stosując szczawian żelaza (II) lub trifenylofosfinę jako czynnik redukujący. Dla obu metod reduktywnej cyklizacji został zaproponowany mechanizm.

Autorka pracy zaproponowaną nową metodę aminoarylowania prowadzoną z udziałem katalizatora palladowego i trifenylofosfiny syntezy przeanalizowała do względem regiospecyficzności, otrzymując w tym celu cztery regioizomery chloro-3-fenylo-1-metylo-1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoksaliny, które następnie przeprowadziła w odpowiednie analogi strukturalne zawierające w miejscu atomu chloru grupę N,N-dietyloaminową. Ponadto opracowany proces reduktywnej cyklizacji porównała pod względem regiospecyficzności z innymi znanymi metodami syntezy pochodnych 1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoksalinowych.

Tak etap polegający na aminoarylowaniu jak i etap reduktywnej cyklizacji prowadzonej z zastosowaniem trifenylofosfiny Doktorantka zmodyfikowała przez zastosowanie reaktora mikrofalowego, dobierając parametry reakcji, takie jak moc promieniowania mikrofalowego, temperatura i czas prowadzenia reakcji oraz rodzaj rozpuszczalnika.

W pracy doktorskiej przedstawione zostały wyniki syntezy czterech pochodnych 1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoksalinowych zawierających w swej strukturze niepodstawiony pierścień karbonylowy (**62a-d**), które zostały zsyntezowane dwoma metodami A i B odpowiednio z udziałem szczawianu żelaza (II) i trifenylofosfiny. Autorka nie wyjaśnia z jakich powodów nie zastosowała trifenylofosfiny jako czynnika redukującego w celu otrzymania pozostałych pochodnych 1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoksalinowych, takich których pierścienie fenyłowe zawierają podstawnikami elektronodonorowe lub elektronoakceptorowe (**62e-p**). Interesującym wydaje się pytanie, czy zastosowanie promieniowania mikrofalowego także umożliwiłoby otrzymanie tych pochodnych 1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoksalinowych, których pierścienie fenyłowe z podstawnikami elektronodonorowymi i elektronoakceptorowymi (**62e-p**) z wyższą wydajnością i w krótszym czasie.

Przy optymalizacji warunków mikrofalowego procesu reduktywnej cyklizacji, które zostały zamieszczone w Tabeli 2.13 (strona 53) tylko w przypadku użycia diglimu w roli rozpuszczalnika zastosowano dwa różne czasy naświetlania 25 min i 35 min. Tu chciałbym podkreślić, że wydłużenie czasu o 10 minut pozwoliło zwiększyć wydajność tego etapu ponad 2,5 razy. Zatem na wyjaśnienie zasługuje fakt, dlaczego w przypadku pozostałych rozpuszczalników Autorka nie podjęła próby dłuższego działania promieniowania mikrofalowego.

W dalszej części tego rozdziału Pani mgr. Katarzyna Wojtasik zaprezentowała wyniki badań nad właściwościami fotofizycznymi zsyntezowanych pochodnych 1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoksalinowych, określając ich parametry absorpcyjne (maksimum absorpcji, molowy współczynnik absorpcji) i emisyjne (maksimum fluorescencji, wydajność kwantową fluorescencji, czas życia fluorescencji). Ponadto dla wszystkich połączeń pirazolo-chinoksalinowych zmierzyła widma fluorescencji w roztworach toluenowych i w ciele stałym. Podjęła próbę analizy wpływu obecności w pierścieniu karbocyklicznym podstawnika o charakterze donoro i elektronoakceptorowym na położenie maksimum fluorescencji, a także wpływu polarności rozpuszczalnika na położenie pasma absorpcji. Na przykładzie chlorowych



i N,N-dietyloaminowych regioizomerów 3-fenylo-1-metylo-1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoksalin przeanalizowany został wpływ położenia podstawnika na parametry absorpcyjne i emisyjne. Mój niedosyt budzi fakt, że Autorka zrezygnowała z zamieszczenia szerszej charakterystyki fotofizycznej pirazolochinoksalinowych pochodnych, którą przecież sugeruje tytuł dysertacji i odsyła czytelnika do publikacji naukowych (strona 60, 65, 71), których jest współautorką.

Wśród zsyntezowanych produktów reduktywnej cyklizacji znajdują się: 6-bromo-1,3-difenylo-1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoksalina (**62i**) oraz 6-bromo-3-fenylo-1-metylo-1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoksalina (**62o**) jednak żadna z tych pochodnych nie została przebadana pod kątem tytułowych właściwości fotofizycznych (podrozdziały 2.3.3 oraz 2.3.4). Pomimo, że zaprezentowane w tej części dysertacji badania wskazują na głęboko przemyślaną strategię postępowania, to Autorka pracy doktorskiej nie podała powodów, dla których analiza parametrów absorpcji i fluorescencji w przypadku (**62i**) i (**62o**) nie została wykonana.

Kolejną część recenzowanej dysertacji doktorskiej stanowi część eksperymentalna, w której Pani mgr Katarzyna Wojtasik zaprezentowała metody analityczne oraz przepisy przeprowadzonych syntez.

Rozdział czwarty zatytułowany „Podsumowanie i wnioski” odzwierciedla w pełni nakład pracy jaki Doktorantka włożyła w realizację założonych celów, a także w sposób klarowny i zwięzły przedstawia uzyskane wyniki pracy.

Oceniając wartość merytoryczną rozprawy doktorskiej stwierdzam, że Pani mgr Katarzyna Wojtasik wykonała postawione przed Nią zadania i zrealizowała cele pracy. Do najważniejszych osiągnięć niewątpliwie należy zaliczyć nie tylko opracowanie nowej uniwersalnej i regioselektywnej metody otrzymywania pochodnych 1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoksalinowych, ale również propozycję jej modyfikacji, polegającą na zastąpieniu konwencjonalnego sposobu ogrzewania promieniowaniem mikrofalowym. Ponadto zoptymalizowała warunki dla obu etapów procesu syntezy pod względem rodzaju stosowanego rozpuszczalnika, czasu naświetlania i mocy reaktora mikrofalowego. Kolejnym osiągnięciem zasługującym na odnotowanie jest określenie parametrów absorpcyjnych oraz próba odpowiedzi na pytanie o wpływ zależności pomiędzy rodzajem i położeniem podstawnika na właściwości fotofizyczne otrzymanych połączeń 1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoksalinowych.

Praca doktorska jest zredagowana starannie zarówno pod względem językowym jak i graficznym a opracowanie danych spektroskopowych w części doświadczalnej jest wzorcowe. Występujące w dysertacji doktorskiej uchybienia edytorskie nie umniejszają jej wartości.

Przy ocenie wartości naukowej uzyskanych przez Doktorantkę wyników należy podkreślić, że zostały one opublikowane w dziewięciu oryginalnych pracach w renomowanych czasopiśmie z listy JCR. Wyniki te były również prezentowane na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

W mojej ocenie uzyskane przez Panią mgr Katarzynę Wojtasik wyniki wnoszą wiele wartościowych informacji, zwłaszcza w obszarze badań nad regiospecyficzną syntezą organiczną, mają także duży potencjał aplikacyjności.

Podsumowując moją ocenę rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Wojtasik pt: „Synteza i właściwości fotofizyczne niektórych układów azaheterocyklicznych jako potencjalnych materiałów do optoelektroniki” jestem przekonana, że są spełnione wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2016 r. poz. 882, 1311). W związku z powyższym przedstawiam Radzie Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej wniosek o dopuszczenie Pani mgr Katarzyny Wojtasik do dalszych etapów obrony pracy doktorskiej. Jednocześnie wnoszę o wyróżnienie rozprawy, o ile zostały spełnione właściwe warunki ustalone przez Radzie Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej.

