

CENTRUM BADAŃ MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH
POLSKA AKADEMIA NAUK
Dział Chemii Organicznej
90-363 Łódź, Sienkiewicza 112

Tel.: (+48-42) 680-32-34

Prof. dr hab. Józef Drabowicz

Fax: (+48-42) 684-71-26

E-mail: jozef.drabowicz@cbmm.lodz.pl

UNIWERSYTET JANA DŁUGOSZA w CZĘSTOCHOWIE

Institut Chemii
Al. Armii Krajowej 13/15,
42-200 Częstochowa

Łódź 15.11.2024

OCENA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Justyny Anny Adamczyk

pt. „Synteza oraz badanie właściwości aplikacyjnych luminescencyjnych azyn aldehydu salicylowego”

Promotor: Dr hab. Michał Rachwański, prof. UŁ

Promotor pomocniczy: dr Adam Marek Pieczonka

Koniecznym fragmentem współczesnej syntezy organicznej są prace eksperymentalne pozwalające na wysokowydajne otrzymywanie, w oparciu o mniej lub bardziej standardowe procedury (z punktu widzenia metodologii syntezy organicznej) znanych jak i nowych struktur organicznych o mniej lub bardziej rozbudowanej architekturze molekularnej i charakteryzujących się właściwościami fizykochemicznymi pozwalającymi na ich wykorzystanie w szerokokorozumianej chemii nowych materiałów i jako związków obdarzonych aktywnością biologiczną. Dlatego tego typu badania są niezbędnym elementem interdyscyplinarnych badań z pogranicza klasycznej chemii organicznej, chemii nowych materiałów i chemii związków biologicznie aktywnych. Do tego nurtu prac należy recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr Justyny Anny Adamczyk. Opisane w niej badania zostały wykonane w Katedrze Chemii Organicznej i Stosowanej Wydziału Chemii UŁ pod opieką promotora i promotora pomocniczego rozprawy i stanowią rozszerzenie realizowanej z sukcesami w ich zespole naukowym tematyki związanej z badaniami o charakterze podstawowym i aplikacyjnym wybranych układów azirydynowych, azynowych i hydrazonowych.

Rozpoczynając ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr. Justyny Anny Adamczyk chcę podkreślić jej interdyscyplinarność oraz fakt, że:

- a) badania właściwości filmotwórczych zsyntezowanych azyn (włącznie z niezbędnymi obliczeniami teoretycznymi) zostały wykonywane podczas stażu i praktyk w Laboratorium Biosensorów i Elektroniki Organicznej, Bionanopark Łódź sp. z o. o (str. 80 i 92)
- b) badania nad absorpcją i emisją szeregu produktów oraz wytworzenia organicznych diod elektroluminescencyjnych zostały wykonane we współpracy z Katedrą Fizyki Molekularnej na Wydziale Chemicznym Politechnice Łódzkiej (str.95)
- c) szereg badań teoretycznych nad efektami podstawnika mającymi wpływ na właściwości wybranych produktów zostały przeprowadzone we współpracy z Katedrą Chemii Teoretycznej Wydziału Chemii UŁ (str.117)
- d) aktywności biologiczną azyn wykonano we współpracy z biologami z Katedry Mikrobiologii Molekularnej, Instytutu Mikrobiologii, Biotechnologii i Immunologii Uniwersytetu Łódzkiego oraz Uniwersytetu Medycznego w Łodzi (str.14 i 148)
- e) badania wpływ podstawników na właściwości hydrazonów pochodnych aldehydu salicylowego zostały zrealizowane we współpracy z Katedrą Chemii Fizycznej Wydziału Chemii UŁ (str. 14)
- f) woltamperogramy cykliczne dla azyn **59** i **66** zostały wykonane we współpracy z Katedrą Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii UŁ (str. 143)

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest liczącym 201 stron wydrukiem komputerowym, z typowym dla prac doktorskich z chemii organicznej podziałem na „Część literaturową” oraz rozdział opisujący „Badania własne” i „Część eksperymentalną”. Te trzy merytoryczne części, podzielone formalnie na kilkadziesiąt podrozdziałów, zostały poprzedzone kolejno: dwustronicowym „Spisem treści”, czterostronicowym „Wykazem skrótów i akronimów” niespełna jednostronicowymi „Streszczeniami” (polskim i angielskim), jednostronicowym „Wprowadzeniem” i mającym ponad stronę tekstem zatytułowanym „Założenia i cel pracy”. Jednostronicowy tekst „Wniosków” i liczący 107 pozycji spis literatury cytowanej (oryginalnej, przeglądowej i opracowań internetowych) stanowią końcowy merytoryczny fragment ocenianego komputerowego wydruku rozprawy. Na jego końcowych stronach Pani mgr Adamczyk podsumowała swoją aktywność naukową wydzielając w niej: publikacje oryginalne (4 pozycje) i trzy opracowania monograficzne przygotowane dla monografii „KWADRANS DLA CHEMII” wydawanej przez Sekcję Studencką PTChem, wystąpienia ustne na konferencjach (7 pozycji) oraz plakaty konferencyjne (32 pozycje) . Zestawiła również informacje na temat Swojego udziału w realizacji grantów H2020 i Studenckich i Doktoranckich Grantów Badawczych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego.

We „Wprowadzeniu” i w tekście zatytułowanym ”Założenia i cel pracy” Doktorantka przekonująco uzasadnia potrzebę realizacji ocenianej rozprawy doktorskiej i czytelnie prezentuje cele pracy zakładające syntezę serii nowych związków organicznych, które w swej strukturze

zawierają motyw azynowy i wykazują zjawisko emisji indukowanej agregacją, zbadania ich właściwości fizykochemicznych i wybranych aktywności biologicznych oraz ich wykorzystanie jako warstw emisyjnych w diodach OLED.

Mającą 53 strony druku, oparta na 72 odnośnikach literaturowych, zawierająca 28 rysunków i 7 Schematów „Część literaturowa” jest merytorycznie podzielona na trzy fragmenty w których omówione zostały kolejno:

- a) zjawisko emisji indukowanej agregacją
- b) materiały wykorzystywane w elektronice organicznej
- c) ogólna charakterystyka azyn

W pierwszym z nich Doktorantka przedstawiła założenia zaproponowanej po raz pierwszy w roku 2001 koncepcji wiążącej zmiany ilościowe w emisji wykazywanej przez wybrane barwniki funkcjonalne ze zjawiskiem określanym jako „Emisja indukowana agregacją” (Aggregation-induced emission) określonej w literaturze chemicznej akronimem AIE. Dyskusję nad tym zjawiskiem rozpoczęła od omówienia znanego wcześniej zjawiska zmian fluorescencji określanego jako „wygaszanie spowodowane agregacją (ACQ- *ang. Aggregation-Caused Quenching*)” ilustrując je zmianami obserwowanymi dla diimidu-perylenotetrakarboksyłowego oznaczonego numerem **1** i akronimem DDPD. Następnie analizując zjawisko emisji obserwowane dla dwóch związków krzemooorganicznych, pochodnych silacyklopentadienu oznaczonych numerami **2** i **3**, czteropodstawionych pochodnych etenu oznaczonych numerami **5**, **7-10** i iminy pochodnej aldehydu salicyłowego i meta-hydroksyaniliny funkcjonalizowanej w pozycji para podstawnikiem 2-benzotiazolowym **11** przedstawił ogólną charakterystykę i mechanizmy odpowiedzialne za wystąpienie zjawiska emisji indukowanej agregacją AIE jako konsekwencja procesów określanych jako zahamowanie ruchów wewnątrzcząsteczkowych (RIM- *ang. Restriction of Intramolecular Motions*) [na które składa się zahamowanie wewnątrzcząsteczkowej rotacji (RIR- *ang. Restriction of Intramolecular Rotations*) oraz zahamowanie wewnątrzcząsteczkowej wibracji (RIV- *ang. Restriction of Intramolecular Vibrations*)], tworzenie agregatów typu *J* (JAF- *ang. J-aggregate formation*) oraz wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonów w stanie wzbudzonym (ESIPT- *ang. Excited-State Intramolecular Proton Transfer*). Finalny fragment tego tekstu omawia przykłady zastosowań związków wykazujących zjawisko AIE między innymi jako sond fluorescencyjnych i chemosensorów.

Drugi fragment „Części literaturowej” zatytułowany „Materiały wykorzystywane w elektronice organicznej” dzieli się merytorycznie na dwie części. Pierwsza z nich omawia „inżynierskie” podstawy elektroniki molekularnej. Doktorantka omawia w tym tekście:

- a) budowę diody OLED
- b) różnice w budowie wyświetlaczy OLED, w porównaniu z wyświetlaczami LCD i QLED
- c) techniki wytwarzania cienkiej warstwy ciała stałego (*spin-coating*, *napyłanie próżniowe*, *drukowanie*)

Natomiast w drugiej części omówione zostały wybrane organiczne materiały półprzewodnikowe.

Trzeci fragment „Części literaturowej” Doktorantka poświęciła ogólnej charakterystyce i możliwych wykorzystaniach związków organicznych zawierających ugrupowanie azynowe z podziałem na :

- a) zasady Schiffa pochodne aldehydu salicylowego i pierwszorzędowych amin (achiralnych i optycznie czynnych)
- b) azyny, jako produkty reakcji aldehydu salicylowego z hydrazyną

Zapoznanie się z tak przygotowaną „Częścią literaturową” pozwala na stwierdzenie, że Doktorantka jest dobrze zapoznana z literaturę przedmiotu i na bieżąco ją śledzi, a po lekturze całej rozprawy na wyrażenie opinii, że podjął również próby realizacji badań odpowiadającym najnowszym trendom literaturowym.

Badania własne Autorka opisała na kolejnych 90 stronach. Tekst ten podzielony został formalnie na 8 podrozdziałów (oznaczonych numerami 4.1-4.8). i zaopatrzoney we własną numerację omawianych związków znajdujących się na 11 schematach i 36 rysunkach (numerowanych ponownie od numeru 1) i włączonych do 28 tabel. Substratami były handlowo dostępne aldehydy: benzoesowy i jego analogi: aldehyd 2,4-dihydroksybenzoesowy, który był substratem w syntezie pochodnych 4-alkoksysalicylowych oraz aldehyd 5-bromosalicylowy wykorzystywany jako substrat w reakcjach sprzęgania Suzukiego-Miyaura i sprzęgania Buchwalda-Hartwiga.

Pierwszy podrozdział stanowi pięciostronicowy tekst zatytułowany „Zjawisko AIE oraz ESIPT w azynach aldehydu salicylowego”. Omówiła w nim Doktorantka kolejno zmodyfikowaną, literaturową procedurę syntezy *N,N*-bis-salicylidenohydrazyny **2**, jej widmo ¹H-NMR zarejestrowane w CDCl₃ oraz eksperyment potwierdzający, że ta salicyloazyna wykazują efekt zwiększenia emisji indukowanej agregacją AIEE (polegający na dodawaniu do klarownego roztworu emitera **2** rozpuszczonego w THF, wody dejonizowanej stanowiącej kolejno 50, 60, 70 oraz 90% objętości roztworu.). Zilustrowała również (Rys.3, str.70) mechanizm procesu wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT) dla tej salicyloazyn. Szkoda, że w tekście brak odniesienia do opisanego już w literaturze analogicznego eksperymentu w przywołanym w rozprawie doktorskiej odnośniku literaturowym o numerze 65.

W następnym fragmencie zatytułowanym „Pierwsze próby wytworzenia diody OLED z wykorzystaniem jednej z najprostszych pochodnych aldehydu salicylowego” Doktorantka opisała, zgodnie ze Schematem 2 (str. 72) syntezę *N,N*-bis-1-hydroksy-2-naftylohydrazyny **4** i próby jej wykorzystania do konstrukcji, przy współpracy z Katedrą Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej, diody OLED z wykorzystaniem jej jako emitera. Komentarza wymaga znajdująca się w tekście informacja, że naftylohydrazyna **4** została już opisana w literaturze [błędnie podany został odnośnik literaturowy (numer 74 zamiast 68)] oraz, że substratem wykorzystanym przez

Doktorantkę do syntezy azyny **4** był aldehyd 2-hydroksynaftyłowy **3**. W publikacji oznaczonej numerem 68 na liście odnośników literaturowych cytowanych w rozprawie doktorskiej opisana została 2,2'-dihydroksy-1,1'-naftyloazyna przy wykorzystaniu aldehydu 2-hydroksy-1-naftyłowego. I widmo $^1\text{H-NMR}$ naftyloazyny opisane w literaturze jest różne od widma opisanego dla azyny **4** (choć w opisie eksperymentu na str. 171 znajduje się stwierdzenie, że... widma ^1H , ^{31}P NMR były zgodne z X. Ma et al., *New Journal of Chemistry*, **2015**, 39, 492–500.⁶⁸

W kolejnym fragmencie zatytułowanym „Symetryczne azyny aldehydu salicyłowego zawierające podstawniki alkoksylowe” Doktorantka opisała kolejno wyniki eksperymentów nad:

- a) syntezą serii aldehydów 4-alkoksy-salicyłowych **6-11** opartą na reakcji alkilowania aldehydu 4 hydroksy-salicyłowego (2,4-dihydroksybenzoesowego)
- b) konwersją otrzymanych alkoksypochodnych oraz handlowo dostępnych aldehydów alkoksy-salicyłowych **12-14** w symetryczne azyny **16-25** według wcześniej opisanej ogólnej metody syntezy azyny aldehydu salicyłowego.
- c) oznaczeniem intensywnej zielonej fluorescencji azyn **16-25** w ciele stałym (przy naświetlaniu lampą o długości fali 365 nm)
- d) określeniem właściwości filmotwórczych zsyntezowane azyn
- e) morfologii otrzymanych cienkich warstw przy wykorzystaniu mikroskopu metalograficznego OLYMPUS GX71 oraz wielu innych technik spektroskopowych [w układzie odwróconym: w polu jasnym (BF), w polu ciemnym (DF), w kontraście interferencyjnym DIC, w prostej polaryzacji (SP), we fluorescencji (F_UV); w świetle przechodzącym: w polu jasnym, w kontraście interferencyjnym DIC)]
- f) analizą obrazów otrzymanych cienkich warstw dla azyn **16-22** przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM)
- g) przygotowania w oparciu o azyny **16 i 21** dwóch prototypowych tuszy przeznaczonych do druku strumieniowego, z wykorzystaniem drukarki strumieniowej LP50 „PiXDRO” firmy Meyer Burger.
- h) nad absorpcją i emisją azyn **16-22**
- i) absorpcją i fotoluminescencją dla cienkiej warstwy ciała stałego dla azyn **16-22**.
- j) wydajnością kwantową fotoluminescencji (PLQY- ang. *Photoluminescence Quantum Yield*) dla azyn **16-22**
- k) wytworzenia diody OLED z wykorzystaniem azyn **16, 19, 21** ze względu na ich dobre właściwości filmotwórcze oraz akceptowalną wartość wydajności kwantowej fotoluminescencji (PLQY) w stanie stałym

Czwarty fragment tekstu opisującego zrealizowane badania własne omawia wyniki eksperymentów nad syntezą, serii symetrycznych azyn **40-46** pochodnych aldehydów salicyłowych

27-33 i **39** funkcjonalizowanych podstawnikiem aromatycznym lub heteroaromatycznym w oparciu o reakcje sprzęgania Suzukiego, Suzukiego-Miyaury lub Buchwalda- Hartwiga aldehydu 5-bromosalicylowego **26** z kwasami boronowymi lub drugorzędową aminą. Warto dodać, że bardzo interesujące wyniki otrzymała Doktorantka wykorzystując jako ligandy w procedurze Suzukiego-Miyaury optycznie czynne fosfinoazirydiny **34-38** oraz, że azyny pochodne sfunkcjonalizowanych aldehydów salicylowych wykazują znaczne zmiany we fluorescencji. Wprowadzenie łańcuchów alkilowych przesunęło fluorescencję w kierunku koloru zielonego, natomiast wprowadzenie układów aromatycznych o zwiększonych wymaganiach sterycznych powodowało zmianę na kolor od pomarańczowego do czerwonego. Niestety tak sfunkcjonalizowane układy azynowe charakteryzowały się bardzo niską rozpuszczalnością ograniczającą możliwość ich wykorzystania do tworzenia cienkich warstw ciała stałego metodą spin-coating lub napylenia próżniowego.

W kolejnym fragmencie Doktorantka opisała:

- a) syntezę grupy 10 hydrazonów, **47-56**, pochodnych aldehydu salicylowego wykorzystując jako substraty zsyntezowane aldehydy **27**, **29**, **30**, **31** i **39** oraz komercyjnie dostępne aldehydy **3**, **14**, aldehyd 5-nitrosalicylowy oraz aldehyd 5-trifluorometoksyalicylowy
- b) przedyskutowała wyniki eksperymentalnych, i teoretycznych badań nad wpływem podstawników na chemiczne wydajności i właściwości otrzymanych hydrazonów, w szczególności na wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe pomiędzy grupami hydrazonowymi (-NNH₂) i hydroksylowymi (-OH). Istotnym uzupełnieniem tych wyników były rezultaty analiz rentgenostrukturalnych dla hydrazonów :5-*N,N*-difenylaminowego - **47** i 5- trifluorometylowego **48**.

W szóstym fragmencie Doktorantka opisała eksperymenty zrealizowane w celu konwersji otrzymanych hydrazonów **47-56** do syntezy serii niesymetrycznych azyn **57-73** w reakcji z odpowiednio dobranymi aldehydami salicylowymi. Łącznie wyizolowała z dobrymi wydajnościami 17 niesymetrycznych pochodnych. Przedyskutowała właściwości fizykochemiczne niesymetrycznych azyn **57- 69** oraz dobór odpowiednich rozpuszczalników w celu wytworzenia cienkich warstw ciała stałego oraz dokonała analizy ich morfologii. Omówiła zależność pomiędzy barwą i intensywnością fluorescencji w ciele stałym a strukturą azyny.

W kolejnym fragmencie tej części rozprawy Doktorantka przedyskutowała wyniki testu MTT (wykonanego we współpracy z Katedrą Mikrobiologii Molekularnej, Instytutu Mikrobiologii, Biotechnologii i Immunologii Uniwersytetu Łódzkiego) przeprowadzonego dla 7 wybranych azyn aldehydów salicylowych wobec komórek nowotworowych raka szyjki macicy HeLa, w porównaniu ze zdrowymi komórkami L929 (fibroblasty mysie). Test ten wykazał, że wszystkie badane azyny wykazały cytotoksyczność wobec tej linii komórkowej, a najlepsze wyniki

zaobserwowano dla symetrycznej azyny **61** z podstawnikiem 5-F, i niesymetrycznej azyny **65** (4-CF₃-fenyl-dietyloamina)

W ostatnim fragmencie zatytułowanym: „Możliwości wykorzystania azyn aldehydu salicylowego: - diody OLED” Doktorantka opisała wyniki badań nad wykorzystaniem wybranych azyn w elektronice organicznej - jako warstwy emisyjne w diodach OLED. W tym celu wykonała serię prototypów diod OLED w różnych wariantach, z wykorzystaniem popularnych materiałów wykorzystywanych w elektronice organicznej. Do tworzenia warstwy emisyjnej początkowo wybrała azyny **59** i **66**, a następnie wykonała urządzenie z wykorzystaniem pochodnej **67**. Z uwagi na obiecujące wyniki badań struktura chemiczna związku **67** została objęta zgłoszeniem patentowym nr [WIPO ST 10/C PL443155].

Część doświadczalna” rozprawy to 23 stronicowy zestaw procedur preparatywnych zrealizowanych przez Doktorantkę uzupełniony danymi spektralno-analitycznymi otrzymanych związków. Tekst został podzielony na cztery fragmenty opisujące kolejno:

- a) syntezy aldehydów
- b) syntezy ligandów azirydynowych
- c) syntezy hydrazonów aldehydów salicylowych
- d) syntezy symetrycznych azyn
- e) syntezy niesymetrycznych azyn.

Przepisy preparatywne poprzedzone zostały opisem wykorzystanych metod analitycznych, opisem eksperymentu rentgenowskiego i pomiarów woltamperometrii cyklicznej.

Potwierdzeniem naukowej wartości wyników prac eksperymentalnych i teoretycznych obliczeń opisanych w ocenianej rozprawie doktorskiej Pani mgr Adamczyk jest fakt, że 2 wieloautorskie, oryginalne publikacje przygotowane w oparciu o nie zostały już wydrukowane w czasopiśmie o międzynarodowym obiegu i wysokiej renomie na rynku wydawniczym (J. Org. Chem. i Journal of Luminescence). Warto również podkreślić aktywność Doktorantki w zapoznawaniu środowiska chemicznego z wynikami realizowanych badań i wynikających z nich wniosków sformułowanych w jednostronicowym tekście zamykającym rozprawę. Miała ona formę prezentacji komunikatów ustnych i plakatów na licznych krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych, uzupełnionych współautorstwem 3 opracowań monograficznych omawiających możliwe zastosowania azyn pochodnych aldehydów salicylowych.

Oceniana praca doktorska została zredagowana w sposób czytelny i klarownie pokazuje osiągnięte wyniki zrealizowanego programu badawczego. W trakcie jej lektury wynotowałem pewne stwierdzenia budzące moje merytoryczne wątpliwości. Mam również nieliczne uwagi o charakterze redakcyjno- korektorskim. Wspominam o nich poniżej bo jest to obowiązek, który jest jednocześnie przywilejem recenzenta. Pierwsza wątpliwość o charakterze merytorycznym wiąże się ze wcześniejszym komentarzem dotyczącym Schematu 2 na str. 72. Druga wątpliwość o

charakterze merytorycznym dotyczy fragmentu tekstu ze strony 13 (cytat) „*Aby potwierdzić założoną hipotezę wykorzystałam w głównej mierze dwa dostępne handlowo aldehydy salicylowe, aldehyd 2,4-dihydroksyalicylowy, który jest doskonałym substratem w reakcjach substytucji nukleofilowej na grupie hydroksylowej w pozycji 4*” oraz ze 130 (cytat) „*W celu otrzymania aldehydów 74 i 75 należy cząsteczkę aldehydu 4-hydroksyalicylowego 5 poddać reakcji substytucji nukleofilowej z dibromobutanem lub dibromoheksanem wobec katalizatora zasadowego.....*”. Te aldehydy tworzą się w reakcji podstawienia nukleofilowego ale przy nasyconym atomie węgla dibromobutanu lub dibromoheksanu a nukleofilem jest „fenolowy” atom tlenu aldehydu 4-hydroksyalicylowego 5. Jest również merytorycznie uproszczonym stwierdzenie ze str.55 (cytat) „*W najbardziej charakterystycznych reakcjach addycji nukleofilowej związków karbonylowych powstają, między innymi azotowe pochodne aldehydu salicylowego, takie jak na przykład hydrazony.*” Uproszczenie wynika z faktu, że tworzenie hydrazonów jest reakcją dwuetapową. Na tej samej stronie znajduje się akapit dotyczący struktury aldehydu salicylowego do którego można mieć wątpliwości merytoryczne.(cytat) „*W swej strukturze posiada zarówno grupę aldehydową, którą przekształcić można w grupę karbonylową, jak i hydroksylową*”. Aldehydy są związkami karbonylowymi. Kolejną merytoryczną wątpliwość budzi stwierdzenie ze strony 41 (cytat) „*...Zdolność materiałów polimerowych, czy też małocząsteczkowych związków organicznych do przewodzenia prądu elektrycznego i absorbowania/emitowania promieniowania elektromagnetycznego w obszarze widma widzialnego i ultrafioletu związana jest z atomami węgla o hybrydyzacji sp^2 .*³¹ Jest to możliwe dzięki koniugacji, czyli sprzęganiu się cząsteczek oraz zdelokalizowanym systemem π -elektronowym”. W zakresie UV-VIS absorbują również związki z wiązaniami π łączącymi atomy węgla o hybrydyzacji sp i związki posiadające heteroatomy z wolnymi parami elektronowymi. Merytorycznie niepoprawnymi są opisy fragmentu widm ¹H-NMR dla pochodnych 74 i 75 na stronie 162:

$\delta = 4.08-4.06$ (t, 2H, $J = 6.4$, OCH₂), 3.50-3.48 (t, 2H, $J = 7.1$, CH₂Br) oraz

$\delta = 4.10-4.08$ (t, 2H, $J = 6.4$, OCH₂), 3.45-3.43 (t, 2H, $J = 7.1$, CH₂Br)

Analizując struktury symetrycznej azyny aldehydu salicylowego na Rys. 27 (str. 143) rodzi się pytanie czy tytuł rysunku “Tautomeria keto-enolowa w azynach” nie powinien być zastąpiony przez określenie ” Tautomeria cykloheksadienonowo – fenolowa w symetrycznej azynie aldehydu salicylowego”. Na pewno nie można otrzymać asymetrycznych azyn zgodnie z ogólnym przepisem ze str. 176 (cytat) „5.2.5. Synteza niesymetrycznych azyn Procedura ogólna: Do jednego równoważnika molowego odpowiedniego hydrazonu rozpuszczonego w etanolu (20 ml) dodano jeden równoważnik molowy wodzianu hydrazyny. Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Następnie rozpuszczalnik odparowano, a produkt oczyszczono poprzez krystalizację z etanolu otrzymując produkt w postaci ciała stałego”. Wątpliwości merytoryczne można również mieć do zaliczenia Hugo Schiffa do grona chemików niemieckich. Pozwalam sobie w tym miejscu na krótki komentarz ze względów na bardzo interesującą historię życia chemika

nazwisko którego nosi od dawna grupa połączeń organicznych określana jako „zasady Schiffa”. Rzeczywiście Hugo Schiff urodził się we Frankfurcie nad Menem i studiował w Getyndze, gdzie w roku 1857 obronił doktorat wykonany pod opieką [Friedricha Wöhlera](#). Ale w tym samym roku wyemigrował do Szwajcarii aby od roku 1863 zamieszkać we Włoszech, początkowo w Pisie a następnie we Florencji (gdzie zmarł jako naturalizowany obywatel Włoch w roku 1915). Warto dodać, że Hugo Schiff był współzałożycielem (z innym bardzo znanym włoskim chemikiem Cannizzaro) *Gazzetta Chimica Italiana*. Był również twórcą Wydziału Chemii Uniwersytetu we Florencji. Dlatego od wielu już lat Instytut Chemii Organicznej Uniwersytetu we Florencji nosi Jego nazwisko. Interesującym faktem jest to, że Hugo Schiff był przekonany socjalistą korespondującym z Marksem i Engelsem i współzałożycielem wydawanego do dzisiaj dziennika włoskich socjalistów L'Avanti.

W tekście można znaleźć również nieścisłości o charakterze redakcyjno- korektorskim. Trudno się było od nich ustrzec w opracowaniu liczącym 200 stron. Pierwsza uwaga o tym charakterze odnosi się do Rys. 4 (str.71) i Rys. 10 (str.95). Obecność polsko i anglojęzycznych terminów na tych rysunkach powinna być skomentowana. W tekście można znaleźć niestandardowe zwroty. Np. na str. 55, że (cytat) „Aldehyd salicylowy jest prekursorem wielu reakcji chemicznych”. Na str. 41, że (cytat) „.....wzbudzenie elektronowe sprzężonych molekuł, występujące podczas przejścia $\pi-\pi^*$, jest najmniej energetyczne. Przejście typu $\pi-\pi^*$ wynika z absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, a następnie dochodzi do emisji w zakresie światła widzialnego”. Na str.16, że (cytat) „.....zawada steryczna może powodować skrócenie konformacji i wpłynąć niekorzystnie na koniugację π -elektronów”. Na str. 69 , że (cytat) „Azyny, podobnie jak silole, w roztworze podlegają aktywnym obrotom wokół wiązania N-N, co powoduje u nich wygaszanie fluorescencji”

Typowe błędy korektorskie można znaleźć na stronach 123 i 124 gdzie w tytule Rys. 21 podane są poprawne numery 47 i 48 na rysunku numery 37 i 38 a w Tabeli 21 sa numery 34 i 35. Natomiast na str. 154 i 155 dwa rysunki mają taki sam numer 35: Str. 154 Rysunek 35. Struktury chemiczne dla PEDOT:PPS, TPBi i Alq₃. Str. 155 Rysunek 35. Zdjęcie pracującego urządzenia z wykorzystaniem związku **67**. Do błędu korektorskiego można też zaliczyć włączenie widma 31P-NMR przy opisie widm NMR dla pochodnej nie posiadającej atomu fosforu w swojej strukturze (str. 171).

Te uwagi dotyczące nielicznych nieścisłości o charakterze merytorycznym oraz korekt o charakterze redakcyjno- edytorskim nie mogą wpłynąć na pozytywną ocenę rozprawy. Jej lektura dowodzi, że zaplanowane zadania badawcze związane z pracami eksperymentalnymi i teoretycznymi obliczeniami z zakresu szeroko pojętej metodologii syntezy organicznej i chemii nowych materiałów jakim była optymalizacja otrzymywania układów azynowych pochodnych aldehydów salicylowych i prób ich wykorzystania w elektronice organicznej i jako substancji

obdarzonych aktywnością biologiczną zostały w pełni zrealizowane. Realizacja planowanych badań oraz redakcja rozprawy dowodzą, że jej Autorka jest wszechstronnie wykształconym chemikiem-organikiem, zdolnym do samodzielnej realizacji złożonych programów badawczych oraz umiejętnej prezentacji otrzymanych wyników

Reasumując moją ocenę wyników stanowiących merytoryczną podstawę rozprawy doktorskiej Pani mgr Justyny Anny Adamczyk i omówionych przez Nią w przygotowanym staranie komputerowym opracowaniu stwierdzam, że te wyniki mają wystarczający element nowości naukowej z punktu widzenia syntezy organicznej i chemii nowych materiałów. Warto podkreślić, że opisane w rozprawie wyniki stanowią merytoryczną podstawę Zgłoszenia Patentowego o numerze, [WIPO ST 10/C PL443155]. Oceniane opracowanie edytorskie spełnia więc w moim przekonaniu wszystkie wymogi stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595) wraz ze zmianami wprowadzonymi to tej Ustawy przez Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. –Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). pracom doktorskim i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Łódzkiego o dopuszczenie jej Autorki, Pani mgr Justyny Anny Adamczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



