



POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
dr hab. inż. Piotr Bujak

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
Tel./fax: +48-222345584/ +48-22-2347271;
e-mail: piotr.bujak@pw.edu.pl



Warszawa, 8 maja 2023

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Sylwii Zimosz

„Symetryczne i niesymetryczne pochodne N-alkilofenotiazyny – synteza oraz badanie ich właściwości fotofizycznych”

W 2010 roku Alan J. Heeger w pracy *Semiconducting polymers: the Third Generation* (Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 2354-2371) dokonał analizy rozwoju badań w zakresie polimerów przewodzących, klasyfikując polimery o budowie donor-akceptor jako polimery przewodzące trzeciej generacji o szerokiej perspektywie zastosowań przede wszystkim w zakresie ogniw fotowoltaicznych. Od tego momentu otrzymano i przebadano tysiące małocząsteczkowych i wielkocząsteczkowych organicznych półprzewodników o budowie złożonej z jednostek donorowych i akceptorowych. Tak duże zainteresowanie tego typu związkami wynikało przede wszystkim z możliwości kontroli potencjału jonizacji i powinowactwa elektronowego oraz przerwy energetycznej organicznego półprzewodnika. Rozwój prac w tym zakresie doprowadził nie tylko do rozwoju badań w zakresie reakcji sprzężenia C-C ale istotnie przyczynił się do rozwoju syntezy organicznej szczególnie w zakresie otrzymywania licznej grupy pochodnych związków heterocyklicznych – potencjalnych donorów i akceptorów. Najlepiej oddaje to przykład pochodnych *diketopirolopirolu* – silnego akceptora, który został wykorzystany do otrzymania polimerów o budowie donor-akceptor testowanych w ogniwach fotowoltaicznych. Ponadto dla pochodnych tego akceptora zaobserwowano intensywną fotoluminescencję, co otworzyło nową perspektywę prowadzonych badań. W tym kontekście warto przypomnieć opublikowaną w *Nature Materials* w 2015 roku pracę *Complementary LED technologies*, w której praktycznie jeszcze przed rozwojem TADF, prof. Sebastian Reineke wskazał technologię LED jako najważniejszego odbiorcę organicznych materiałów luminescencyjnych, praktycznie równorzędnie konkurujących z materiałami nieorganicznymi.

Przedstawiony powyżej przydługi wstęp stanowi jednoznaczne uzasadnienie trafności podjętej przez Panią mgr Sylwię Zimosz tematyki badań realizowanej w trakcie pracy doktorskiej. Kierunek prowadzonych prac wpisuje się w bieżące trendy badawcze dotyczące poszukiwań nowych elektroaktywnych małowcząsteczkowych związków o budowie donor-akceptor. Cel pracy został jasno sformułowany i uzasadniony w części literaturowej doktoratu. W ramach prowadzonych badań skupiono się na wykazaniu możliwości modyfikacji typowo donorowej struktury – *N*-alkilofenotiazyny. Bazując na tej strukturze, postanowiono uzyskać symetryczne układy D- π -D- π -D i A-D-A oraz niesymetryczne układy D- π -D-A dla obu grup z podstawnikami alkilowymi o różnej długości.

W części literaturowej pracy Doktorantka omówiła krótko kolejno budowę, właściwości i zastosowania fenotiazyny, konstrukcje diod elektroluminescencyjnych i ogniw słonecznych. Skoncentrowała się natomiast na analizie danych literaturowych związanych z syntezą i właściwościami pochodnych *N*-alkilofenotiazyny. W przedstawionym przeglądzie zabrakło mi omówienia modelowych układów donor-akceptor oraz analizy wpływu zastosowanych jednostek na takie parametry jak potencjał jonizacji i powinowactwo elektronowe oraz przerwę energetyczną. W rozdziale dotyczącym testowych urządzeń zabrakło krótkiego omówienia najważniejszych parametrów diod i ogniw, tym bardziej, że w dalszych rozdziałach przeglądu pojawiają się tego typu parametry takie jak prąd zwarcia J_{sc} . Ponadto na końcu przeglądu zabrakło krótkiego podsumowania. Przedstawienie dla analizowanych pochodnych w formie tabeli lub wykresu zależności: struktura – właściwości pozwoliłoby odnieść się do tych danych w dalszej części pracy przede wszystkim we wnioskach. Przedstawiony komentarz stanowi tylko luźną sugestię, wspomniane zagadnienia wydają się istotne w kontekście całej pracy. W mojej ocenie omawiany rozdział pracy pomimo dość skróconej formy został przygotowany właściwie a wymienione braki nie wpływają na wysoką ocenę pracy. Bardzo trudno jest przygotować zwięzły przegląd literaturowy obejmujący wszystkie zagadnienia dotyczące badań w zakresie organicznych półprzewodników o budowie donor-akceptor.

Główna część prowadzonych badań dotyczyła otrzymania zaprojektowanych pochodnych w wyniku wieloetapowych syntez, wychodząc za każdym razem z niepodstawionej fenotiazyny. Pierwszą grupę symetrycznych pochodnych (D- π -D- π -D) stanowiły połączenia *N*-alkilofenotiazyny poprzez łączniki etynylowe z jednostkami *N*-alkilokarbazolu. Wychodząc z *N*-alkilofenotiazyny zawierającej podstawniki etylowy, decylowy i dodecylowy, wprowadzono jednostki karbazolowe z łańcuchami *n*-alkilowymi o

różnej długości od C₂ do C₁₆. Drugą grupę symetrycznych pochodnych (A-D-A) stanowiły połączenia *N*-alkilofenotiazyny z kwasem α -cyjanoakrylowym, przy różnej długości podstawnika alkilowego od etylowego do dodecyłowego. Trzecią grupę niesymetrycznych pochodnych (D- π -D-A) stanowiły połączenia *N*-alkilofenotiazyny z jednej strony z jednostką donorową – *N*-alkilimidazolu poprzez łącznik etynyłowy, z drugiej strony bezpośrednio związaną z jednostką akceptorową – grupą aldehydową. Wszystkie pochodne zawierały podstawnik *n*-oktyłowy przyłączony do jednostki fenotiazyny przy różnej długości podstawnika alkilowego (od C₄ do C₁₆) przyłączonego do imidazolu. Dodatkowo dla dwóch niesymetrycznych pochodnych przeprowadzono dalszą modyfikację polegającą na wykorzystaniu kondensacji Knoevenagla z kwasem cyjanooctowym, co pozwoliło na wprowadzenie jednostek akceptorowych w postaci grup α -cyjanoakrylowych. W sumie otrzymano 32 pochodne, których struktura została potwierdzona na podstawie widm ¹H i ¹³C NMR. W części eksperymentalnej pracy została przedstawiona pełna dokumentacja przeprowadzonych syntez. Dla produktów pośrednich i otrzymanych pochodnych zostały przedstawione dane NMR, wyniki analizy HR-MS lub analizy elementarnej, zgodnie z przyjętymi standardami.

Druga część prowadzonych badań dotyczyła charakterystyki otrzymanych pochodnych, przede wszystkim w zakresie właściwości optycznych, polegającej na zarejestrowaniu widm absorpcyjnych i emisyjnych, określeniu wydajności kwantowej fluorescencji i czasów zaniku fluorescencji. Ponadto dla otrzymanych pochodnych przeprowadzono analizę termogravimetryczną. Badania właściwości optycznych przeprowadzono dla roztworów otrzymanych pochodnych, wykorzystując różne rozpuszczalniki. W wyniku tych pomiarów zaobserwowano wyraźne różnice na zarejestrowanych widmach emisji, w wartościach wydajności kwantowej fluorescencji i czasów zaniku fluorescencji w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika. Uzyskane wyniki stanowią szczególnie interesujący rozdział prowadzonych badań. Jednak w przeprowadzonej analizie zabrakło mi dokładnej klasyfikacji zastosowanych rozpuszczalników. Stosowane w pracy określenia „niepolarny” i „silnie polarny” nie można zaliczyć do precyzyjnych, szczególnie w przypadku stosowania wielu różnych rozpuszczalników. Należało odnieść się do wartości stałej dielektrycznej rozpuszczalnika w przypadku typowych niepolarnych rozpuszczalników. Natomiast w przypadku rozszerzenia grupy rozpuszczalników o takie rozpuszczalniki jak metanol i inne, stała dielektryczna nie jest w stanie ująć całej złożoności procesu solwatacji. W takich przypadkach takie parametry jak na przykład parametr *Dimrotha* (ΔE) pozwala na właściwą

klasyfikacje różnych rozpuszczalników. W mojej opinii zastosowanie precyzyjnej klasyfikacji rozpuszczalników, może przyczynić się do wyjaśnienia zaobserwowanych różnic. W tym kontekście liczę na uzupełnienie przeprowadzonej analizy (najlepiej na wybranym przykładzie lub przykładach) i dyskusje obserwowanych różnic w trakcie obrony doktoratu.

W rozdziale „podsumowanie i wnioski” zostało przedstawione podsumowanie przeprowadzonych badań poprzez podanie najważniejszych wyników przeprowadzonych syntez i pomiarów. Przeprowadzona analiza uzyskanych danych jest prawidłowa i logiczna. Odnosząc się do pewnych nieścisłości, na stronie 141 pojawiło się stwierdzenie: *„Wzrost polarności rozpuszczalnika wpłynęła niekorzystnie na wartości czasów zaniku fluorescencji pochodnych PTZ-C2-2CBCOOH-PTZ-C12-2CNCOOH. W roztworze metanolu wartości τ mieściła się w zakresie 1.30-1.43 ns, natomiast w pozostałych rozpuszczalnikach 2.56-4.48”*, bez rozwinięcia tego wniosku to znaczy uzasadnienia jakie wartości można zaliczyć do „korzystnych”? Takie stwierdzenie wymaga pełnego uzasadnienia. W tym rozdziale zabrakło mi przedstawienia ogólnych wniosków łączących wszystkie prowadzone badania.

W ramach realizacji pracy doktorskiej uzyskano interesujące wyniki badań w co najmniej trzech obszarach bezpośrednio związanych z projektowaniem układów donor-akceptor. Po pierwsze wykazano możliwość otrzymania symetrycznych i niesymetrycznych układów donor-akceptor, takich jak odpowiednio A-D-A i D-D-A. Po drugie wykazano różnice we właściwościach otrzymanych układów w zależności od długości podstawników alkilowych. Po trzecie wykazano różnice we właściwościach optycznych otrzymanych pochodnych w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika. W tym kontekście czuję wyraźny niedosyt po lekturze pracy. To znaczy zabrakło mi wyraźnego rozgraniczenia zaobserwowanych różnic związanych bezpośrednio ze strukturą pochodnych, na przykład długością łańcucha alkilowego, od różnic wynikających z zastosowanych rozpuszczalników. Zachęcałbym Doktorantkę do podjęcia dyskusji w tym zakresie w trakcie obrony pracy doktorskiej.

Za najważniejsze osiągnięcie realizowanej pracy doktorskiej uważam otrzymanie niesymetrycznych pochodnych o budowie D- π -D-A. Samo zaprojektowanie i otrzymanie tego typu układów może stanowić przykład oryginalnego rozwiązania problemu naukowego, jednego z podstawowych wymogów stawianym przy ocenie prac doktorskich. Otrzymanie tego typu niesymetrycznych układów jest znacznie trudniejsze w porównaniu do układów symetrycznych. Wymaga odpowiedniego zaplanowania kolejności prowadzonych syntez.

Dodatkowo w planowaniu należy uwzględnić zmiany w rozpuszczalności produktów przejściowych, gdzie z reguły wprowadzenie podstawników alkilowych zwiększa rozpuszczalność w niepolarnych rozpuszczalnikach, natomiast wprowadzenie skondensowanych aromatycznych struktur lub polarnych grup funkcyjnych, takich jak grupa karboksylowa, rozpuszczalność w tych warunkach radykalnie zmniejsza. Ponadto dla otrzymanych pochodnych zaobserwowano interesujące właściwości optyczne związane z kontrolą zakresu absorpcji i emisji światła przy relatywnie wysokich wydajnościach kwantowych fotoluminescencji.

Warto podkreślić, że wyniki prezentowane w pracy doktorskiej w dużej części zostały opublikowane, czyli zostały poddane już wcześniej recenzji. Pani Sylwia Zimosz jest współautorem czterech publikacji i dwóch zgłoszeń patentowych, w tym w pracach opublikowanych w czasopismach *Journal of Molecular Liquids* i *Journal of Physical Chemistry C*, występuje jako pierwszy autor, co stanowi potwierdzenie wiodącego wkładu Doktorantki w prowadzone badania.

W trakcie realizacji pracy doktorskiej Pani Sylwia Zimosz otrzymała obszerny zbiór pochodnych, co pozwoliło zdobyć duże doświadczenie w zakresie preparatyki związków organicznych. Ponadto w trakcie prowadzonych prac, Doktorantka zapoznała się z licznymi metodami analitycznymi wykorzystywanymi do charakterystyki strukturalnej i spektroskopowej otrzymanych pochodnych. Mam nadzieję, że Doktorantka po obronie Pracy doktorskiej będzie kontynuować prowadzone badania. Zachęcam do podjęcia prac prowadzących do porównania właściwości fotoluminescencyjnych dla roztworów otrzymanych pochodnych i ich cienkich warstw. Szczególnie prowadzonych w zakresie badań wpływu długości podstawników alkilowych przy wykorzystaniu również metod mikroskopowych i rentgenostrukturalnych.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr Sylwii Zimosz stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego, spełniając tym samym wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668). Wnoszę zatem do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Pani mgr Sylwii Zimosz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Piotr Bajda

