



**INSTYTUT CHEMII
UNIwersYTET OPOLSKI**

Dr hab. Krzysztof Ejsmont, prof. UO

Opole, 10.05.2023 r.

Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej

ul. Oleska 48, 45-052 Opole

e-mail: Krzysztof.Ejsmont@uni.opole.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Sylwii Zimosz

“Symetryczne i niesymetryczne pochodne *N*-alkilofenotiazyny - synteza oraz badanie ich właściwości fotofizycznych” - wykonanej pod kierunkiem

promotor dr hab. Anety Słodek, prof. UŚ

oraz promotor pomocniczej: dr inż. Grażyny Szafraniec-Gorol

w Instytucie Chemii na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach

Podstawą formalną wykonania oceny rozprawy doktorskiej jest uchwała Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego z dnia 21.03.2023, zgodnie, z którą zostałem powołany na recenzenta w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora mgr Sylwii Zimosz w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne. O uchwale tej zostałem poinformowany pismem Dyrektora Instytutu Chemii, prof. dra hab. Roberta Musioła, z dnia 3 kwietnia 2023 roku.

Recenzowana rozprawa doktorska jest efektem przeprowadzonych syntez symetrycznych oraz niesymetrycznych pochodnych 10*H*-fenotiazyny oraz badań ich właściwości fotofizycznych, absorpcyjnych i fluorescencyjnych pod kątem zastosowania ich jako organicznych materiałów optoelektronicznych.

Pochodne fenotiazyny, charakteryzują się wysokim molowym współczynnikiem ekstynkcji, doskonałymi zdolnościami oddawania elektronów

oraz intensywną luminescencją. Są zatem szeroko stosowane w urządzeniach optoelektronicznych, takich jak na przykład: diody elektroluminescencyjne, tranzystory polowe oraz ogniwa słoneczne DSSCs (z ang. Dye-sensitized solar cells). Urządzenia te obecnie stanowią obiecującą alternatywę dla ogniw fotowoltaicznych konstruowanych na bazie krzemu, ze względu na niskie koszty i łatwość wytwarzania. Ponadto ogniwa te charakteryzują się znaczną elastycznością, wysoką średnią przepuszczalnością światła widzialnego i doskonałą wydajnością w słabym świetle słonecznym lub w tzw. warunkach wewnętrznych. Również ze względu na szeroki zakres aktywności biologicznej, na bazie szkieletu strukturalnego fenotiazyny znanych jest wiele leków przeciwpsychotycznych oraz stosowanych w chemioterapii nowotworów. Inne aktywności biologiczne wykazywane przez fenotiazyny obejmują między innymi, działania przeciwhistaminowe, przeciwbólowe, przeciwgrzybicze, przeciwmalaryczne, przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe oraz przeciwdrgawkowe. Na podstawie zasobów bazy Web of Science (dane z dnia 4 maja 2023 roku), w tytułach artykułów naukowych „fenotiazyna” od roku 2018 występuje prawie siedemset razy i są to prace głównie z zakresu medycyny, farmacji, inżynierii materiałowej oraz chemii. Uważam zatem, że wybór tematyki badawczej dotyczącej fenotiazyn jest właściwy i bardzo dobrze wpisuje się w aktualne trendy i kierunki współczesnej chemii, dodatkowo stanowiąc również niezwykle ważny materiał badawczy w medycynie, farmacji czy inżynierii materiałowej.

Recenzowana dysertacja posiada układ klasyczny i obejmuje 157 stron. Składają się na nią następujące części: literaturowa, cel i zakres pracy, badawcza, eksperymentalna, podsumowanie i wnioski oraz bibliografia (zawierająca 143 cytowanych pozycji bibliograficznych). Dodatkowo na początku pracy znajduje się jej streszczenie, abstrakt w języku angielskim oraz wykaz skrótów i oznaczeń, a na końcu dorobek naukowy Autorki. W pracy znajduje się 20 tabel oraz 87 rysunków.

Część literaturową Autorka rozpoczyna od omówienia budowy, właściwości chemicznych i fizycznych oraz zastosowania fenotiazyny i jej pochodnych, ze szczególnym uwzględnieniem zastosowania ich do konstrukcji

organicznych diod elektroluminescencyjnych oraz ogniw słonecznych. Następnie Autorka omawia przebieg reakcji chemicznych prowadzących do funkcjonalizacji pierścieni 10*H*-fenotiazyny i 10-alkilo-10*H*-fenotiazyny; są to reakcje: alkilowania, formylowania oraz bromowania. Na końcu tej części pracy Autorka opierając się o zasoby literaturowe formułuje prawidłowości określające wpływ długości łańcucha alkilowego na właściwości optyczne związków heterocyklicznych, a w szczególności fenotiazyn. Stwierdzam, iż ta część rozprawy w sposób bardzo ciekawy prezentuje najważniejsze właściwości oraz zastosowania tej grupy związków organicznych. Zachęca tym samym czytelnika do dalszej lektury dysertacji i w pewnym sensie nie pozostawia wątpliwości jakie będą główne cele rozprawy doktorskiej.

Głównym celem recenzowanej pracy doktorskiej było otrzymywanie symetrycznych oraz niesymetrycznych pochodnych 10*H*-fenotiazyny o strukturach donorowo-akceptorowych. Ich synteza, oprócz końcowego etapu sprzęgania oraz kondensacji obejmowała również otrzymywanie produktów pośrednich poprzez reakcje alkilowania, halogenowania oraz formylowania. Ze względu na potencjalne zastosowanie otrzymanych produktów syntez jako organiczne materiały optoelektroniczne, zbadano również ich właściwości fotofizyczne, absorpcyjne oraz fluorescencyjne.

W kolejnej części dysertacji Autorka zamieszcza wyniki uzyskane podczas realizacji prac badawczych. Omawia więc kolejne etapy wykonanych syntez wraz z identyfikacją uzyskanych produktów na podstawie widm NMR. Opisane syntezy badanych związków, w oparciu o informację zamieszczoną w pracy, zostały przeprowadzone samodzielnie przez Autorkę na podstawie modyfikacji metod znanych z literatury. Również widma absorpcyjne, emisyjne, wydajności kwantowe fluorescencji i czasy zaniku fluorescencji oraz analizy termogravimetryczne zostały zarejestrowane samodzielnie przez Autorkę. W przypadku analiz termogravimetrycznych, proponowałbym również wykonać je w atmosferze powietrza, w której badane materiały w przyszłości będą pracowały jako ogniwa fotowoltaiczne. Również ze swej strony zaproponowałbym w przyszłości wykorzystanie skaningowej kalorymetrii różnicowej, co pozwoliłoby określić ewentualne przemiany fazowe

i strukturalne zachodzące podczas ogrzewania badanych układów molekularnych. Szczególnie ciekawe mogłyby się okazać wyniki przy użyciu tej metody dla układów zawierających łańcuchy alkilowe powyżej pięciu atomów węgla, gdyż możliwe jest wtedy pojawienie się faz ciekłokrystalicznych. I na koniec jako krystalograf, sugerowałbym podjęcie prób krystalizacji uzyskanych substancji w kierunku poznania ich struktur krystalicznych przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Byłoby to moim zdaniem, w pewnym sensie dopełnieniem i tak już szerokiej charakterystyki otrzymanych układów molekularnych.

W czwartej części pracy Autorka przedstawia informacje na temat używanych w pracy odczynnikach chemicznych oraz aparaturze stosowanej w wykonanych pomiarach. Dodatkowo zamieszcza też szczegółowy opis wykonanych syntez wraz z położeniem pików na wykonanych widmach NMR uzyskanych produktów. W kolejnej części pracy Autorka na prawie siedmiu stronach dokonuje podsumowania oraz wyciąga wnioski bazujące na przeprowadzonych badaniach. W tym miejscu mogę stwierdzić, iż uzyskane rezultaty pracy zostały poprawnie zinterpretowane, są logiczne oraz zwarte w swej formie.

Do najważniejszych sukcesów i osiągnięć eksperymentalnych zawartych w rozprawie doktorskiej mgr Sylwii Zimosz zaliczyć należy zaprojektowanie i otrzymanie 28 nowych związków, w tym: (i) 21 symetrycznych, etynyłowych pochodnych *N*-alkilo-10*H*-fenotiazyny z podstawnikami karbazyłowymi o strukturze D- π -D- π -D, różniących się długością łańcuchów alkilowych przyłączonych zarówno do cząsteczki fenotiazyny, jak i jednostek karbazyłowych; (ii) 5 niesymetrycznych pochodnych *N*-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karbaldehydu o strukturze D- π -D-A, połączonych w pozycji C-7 poprzez mostek acetylenowy z motywem *N*-alkiloimidazolu; (iii) 2 związki o strukturze D- π -D-A, uzyskane w wyniku kondensacji *N*-butylo oraz *N*-dodecyloimidazolyłowej pochodnej *N*-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karbaldehydu z kwasem cyanooctowym. Nowe związki zbadano pod kątem wpływu długości łańcucha alkilowego na ich właściwości fotofizyczne oraz ich stabilność termiczną. Ponadto otrzymano 4 symetryczne pochodne *N*-alkilo-

10H-fenotiazyny o strukturze A-D-A, połączone w pozycjach C-3 oraz C-7 z akceptorowymi grupami cyjanoakrylowymi. Związki te były znane z literatury, jednak nie został zbadany wpływ długości łańcucha alkilowego na ich właściwości fotofizyczne, będący przedmiotem badań niniejszej dysertacji. Analiza termogravimetryczna wykazała, że otrzymane pochodne są stabilne termicznie. Wszystkie analizowane związki absorbują światło w szerokim zakresie z dwoma maksimami absorpcji. Odnotowano, że długość łańcucha alkilowego nieznacznie wpływa na wartości maksimów emisji wewnątrz poszczególnych grup związków. Nowo otrzymane związki wykazują pozytywny solwatochromizm. Wzrost długości łańcucha alkilowego w symetrycznych pochodnych wpływa pozytywnie na wartości wydajności kwantowej fluorescencji oraz czasów zaniku fluorescencji. W niesymetrycznych pochodnych odnotowano pozytywny wpływ krótszych łańcuchów alkilowych na wartości wydajności kwantowej fluorescencji, natomiast w nieznaczny sposób na wartości czasów zaniku fluorescencji. Rosnąca polarność rozpuszczalnika wpływa pozytywnie na wartości wydajności kwantowej fluorescencji. Wyjątkiem są symetryczne, dicyjanoakrylowe pochodne 10H-fenotiazyny, które prezentują odwrotną zależność.

Wymienione przeze mnie osiągnięcia badawcze nie wyczerpują w pełni walorów poznawczych recenzowanej rozprawy doktorskiej, w której znajduje się jeszcze wiele innych starannie przeprowadzonych analiz naukowych, dzięki którym recenzowaną pracę czyta się jak bardzo dojrzałe opracowanie naukowe. Dlatego też stwierdzam, iż wyniki oraz wnioski zawarte w recenzowanej rozprawie doktorskiej wskazują, że postawione cele pracy zostały w pełni zrealizowane a mgr Sylwia Zimosz bardzo dobrze opanowała posługiwanie się nowoczesnymi metodami badawczymi i posiadała umiejętność sprawnego prowadzenia pracy naukowej wraz z wnikliwą analizą i interpretacją uzyskanych wyników.

Do drobnych niedociągnięć w niniejszej dysertacji zaliczałbym między innymi, niezamieszczenie wyników uzyskanych z obliczeń kwantowo-mechanicznych (znajdujących się w publikacjach, które stanowią trzon niniejszej pracy) oraz dyskusji ich w odniesieniu do danych eksperymentalnych.

Zbyt ubogi opis celowości badań termicznych, chociaż stanowią one bardzo ważne narzędzie w przeprowadzonych badaniach. Przedstawione widma jak np. na Rys. 52 i 72, Autorka pracy opisuje jako widma znormalizowane, podczas gdy faktycznie widma te nie są w pełni znormalizowane, co więcej w pracy brakuje przedstawienia widm bez normalizacji, których interpretacja byłaby również wartościowa. Brak jest również opisu solwatochromizmu poprzez zależności momentów dipolowych oraz krzywych Liperta-Matagii.

Pod względem edytorskim, recenzowana dysertacja jest przygotowana na wysokim poziomie. W pracy doszukałem się jedynie kilku drobnych błędów i usterek. W języku polskim separatorem dziesiętnym jest przecinek, Autorka w pracy stosuje oprócz przecinka również kropkę. Zauważalny jest brak konsekwencji w zapisie warunków reakcji oraz nazewnictwie związków (np. aldehyd *N*-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehydu powinien być nazwany *N*-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karbaldehydem). Wymieniając autorów w cytowanych publikacjach stosuje wtrącenia z języka angielskiego: „and” , „et al.”. Cytując książki, nie zawsze podaje rok wydania oraz wydawcę, np. pozycja 18. Również w niektórych pozycjach bibliograficznych podaje tylko pierwszą stronę (np. pozycje 14, 15), podczas gdy w innych podaje również ostatnią stronę. W pracy można również natrafić na kilka drobnych błędów interpunkcyjnych. Przytoczone przeze mnie niedociągnięcia redakcyjne nie umniejszają jednak wartości recenzowanej pracy.

Na uznanie zasługuje również dorobek naukowy mgr Sylwii Zimosz, na który składają się cztery artykuły naukowe w czasopismach o zasięgu międzynarodowym o wysokich wartościach współczynnika IF mieszczących się w przedziale od 4 do 8. Prace te były cytowane 62 razy, co daje według bazy Scopus (dane z dnia 4 maja 2023 r.) indeks $h=3$. Dodatkowo Autorka posiada w swoim dorobku dwa zgłoszenia patentowe. Równie imponująca jest aktywność mgr Sylwii Zimosz na konferencjach naukowych, na którą składa się w sumie pięć wystąpień ustnych lub w formie prezentacji plakatowej. Autorka również odbyła trzy staże naukowe oraz była pięciokrotnie laureatką stypendiów doktoranckich, z dotacją projakościową i motywacyjnych w ramach projektu PIK. Zgromadzony przez mgr Sylwię Zimosz dorobek

naukowy oceniam bardzo wysoko i uważam go za w pełni wystarczający do uzyskania stopnia doktora.

Reasumując, mgr Sylwia Zimosz przedstawiła w swojej rozprawie doktorskiej wiele nowych i oryginalnych wyników badań w dyscyplinie nauk chemicznych, które pozwoliły na sformułowanie wartościowych wniosków. Wobec powyższego stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Sylwii Zimosz spełnia warunki określone w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 roku i wnoszę o dopuszczenie mgr Sylwii Zimosz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Krzysztof Gismont