



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 października 2024

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Justyny Adamczyk

„Synteza oraz badanie właściwości aplikacyjnych luminescencyjnych azyn aldehydu salicylowego”

Mijają kolejne dekady od rozpoczęcia prac w zakresie poszukiwania nowych materiałów półprzewodnikowych w grupie związków organicznych, których podstawą jest szkielet zbudowany przede wszystkim z atomów węgla. Do grupy elektroaktywnych związków organicznych zaliczamy zarówno małe cząsteczki o precyzyjnie określonej strukturze i masie cząsteczkowej jak również polimery zdefiniowane statystycznie w tym zakresie. W obu przypadkach, projektując strukturę związku organicznego, możliwe jest kontrolowanie przerwy energetycznej, potencjału jonizacji i powinowactwa elektronowego, podstawowych parametrów półprzewodnikowych. Ponadto, biorąc pod uwagę właściwości optyczne, możliwa jest kontrola zakresu absorpcji i emisji światła, co bardzo szybko przełożyło się na badania aplikacyjne w zakresie wykorzystania tego typu materiałów w ogniwach słonecznych i diodach emitujących światło. Przejście od zaprojektowania i syntezy związku organicznego do konkretnego urządzenia o optymalnych parametrach wiąże się ze spełnieniem licznych warunków, nie tylko związanych z właściwościami półprzewodnikowymi, ale również ze stosowanymi technikami przetwarzania organicznego materiału i konstrukcją urządzenia. W wielu przypadkach takich prac odnotowano wyraźne różnice pomiędzy badaniami w zakresie właściwości prowadzonymi dla roztworów substancji i w ciele stałym, najczęściej w postaci cienkich warstw materiału. Tak duży stopień skomplikowania przyczynił się do zintensyfikowania badań zarówno w zakresie syntezy nowych związków organicznych, jak również optymalizacji testowanych urządzeń. Biorąc pod uwagę dużą liczbę opublikowanych prac, obecnie istotne wydają się podsumowania i wnioski z tych badań. W tym kontekście warto przytoczyć opublikowaną w *Nature Materials* w 2015 roku pracę *Complementary LED technologies*. W tej pracy prof. Sebastian Reineke, jeszcze przed rozwojem TADF, wskazał

technologię LED jako najważniejszego odbiorcę organicznych materiałów luminescencyjnych, praktycznie równorzędnie konkurujących z materiałami nieorganicznymi. Ponadto organiczne materiały luminescencyjne oprócz elektroniki z powodzeniem testuje się w analityce, przede wszystkim związanej z biologią i medycyną.

Przedstawiony wstęp stanowi jednoznaczne uzasadnienie trafności podjętej przez Panią mgr Justynę Adamczyk tematyki badań realizowanej w trakcie pracy doktorskiej. Kierunek prowadzonych prac wpisuje się w bieżące trendy badawcze dotyczące poszukiwań nowych organicznych luminoforów. Warto podkreślić istotną innowacyjność realizowanej pracy ze względu na zainteresowanie efektem wzmocnienia emisji indukowanej agregacją, korzystnego efektu związanego bezpośrednio z planowanymi zastosowaniami, to znaczy otrzymywaniem cienkich warstw i konstrukcją diod emitujących światło. Cel pracy został jasno sformułowany i uzasadniony w części literaturowej doktoratu. W ramach realizowanej pracy postanowiono skupić się na symetrycznych i niesymetrycznych pochodnych azyn, wychodząc z aldehydu 2,4-dihydroksysalicylowego i 5-bromosalicylowego.

W części literaturowej pracy Doktorantka omówiła najważniejsze zagadnienia związane z realizowaną pracą doktorską. Ta część pracy została podzielona na trzy główne rozdziały, omówione w następującym porządku: *zjawisko emisji indukowanej agregacją, materiały wykorzystywane w elektronice organicznej i ogólna charakterystyka azyn*. Rozdziały pierwszy i trzeci zostały przygotowane właściwie, natomiast w przypadku rozdziału drugiego, dotyczącego organicznych półprzewodników, mam parę uwag. Po pierwsze, w części literaturowej, Autorka stosuje określenia „bariera energetyczna” i „luka energetyczna”, natomiast w dalszych rozdziałach pojawia się określenie „przerwa energetyczna”, które jest właściwe i może być stosowane również w formie skrótu „Eg”. W części literaturowej pracy zabrakło omówienia metod wyznaczania przerwy energetycznej, pomimo że w pracy zostały przedstawione wyniki takich badań. Zabrakło również definicji takich pojęć jak ekscyton, fluorescencja i fosforescencja tym bardziej, że pojawiają się w pracy. Po drugie, omawiając wyniki dla małowcząsteczkowych i polimerowych półprzewodników wymieniono często ich wady i zalety. Jednak jest to przedstawione dość chaotycznie, ze względu na brak krótkiego podsumowania w tym zakresie. W ramach odpowiedzi na recenzję, prosiłbym o przedstawienie krótkiego porównania i przedstawienia najważniejszych wad i zalet małowcząsteczkowych i polimerowych organicznych półprzewodników.

Badania prowadzone w ramach realizowanej pracy doktorskiej można zakwalifikować do trzech obszarów: *synteza i charakterystyka zaprojektowanych pochodnych, otrzymanie i*

charakterystyka warstw – badania w ciele stałym, wykorzystanie wybranych pochodnych w organicznych diodach emitujących światło i badania biologiczne.

W ramach prowadzonych badań otrzymano ponad 40 nowych pochodnych. Rozpoczynając od prostych symetrycznych azyn stopniowo rozbudowywano strukturę pochodnych poprzez modyfikacje wyjściowego aldehydu, wprowadzając łańcuchy alkoksylowe. Taka strategia jest prawidłowa i pozwala na kontrolę, przede wszystkim rozpuszczalności i szeregu parametrów związanych z otrzymywaniem cienkich warstw. Następnie rozbudowano strukturę wyjściowych aldehydów poprzez reakcje sprzęgania, przyłączając między innymi takie układy jak piren i trifenyloamina. Otrzymane aldehydy postanowiono wykorzystać do otrzymania niesymetrycznych azyn poprzez otrzymanie i wydzielenie hydrazonów. W tym zakresie istotnym uzupełnieniem prowadzonych prac było przeprowadzenie badań teoretycznych prowadzących do wyjaśnienia efektu podstawnikowego związanego z położeniem w pozycji para takich podstawników jak między innymi grupa alkoksylowa i dietyloaminowa. W wyniku tych prac otrzymano serię 17 niesymetrycznych azyn o dużym zróżnicowaniu geometrycznym obu fragmentów struktury, co uważam za najważniejsze osiągnięcie tego obszaru badań.

Drugi obszar prac w mojej ocenie kluczowy dla realizowanej pracy doktorskiej dotyczył otrzymywania i charakterystyki cienkich warstw. Do otrzymania cienkich warstw zastosowano technikę nanoszenia z roztworu przy wykorzystaniu techniki spin-coating, techniki druku strumieniowego, wykorzystując przygotowane wcześniej tusze oraz w wyniku napyłania próżniowego. Oprócz nanoszenia czystych pochodnych przeprowadzono również próby nanoszenia mieszanin otrzymanych pochodnych z poli(*N*-winylokarbazolem). W ramach tych prac przetestowano szereg rozpuszczalników oraz optymalizowano parametry nanoszenia warstw. Uzyskane warstwy badano przy wykorzystaniu różnych technik mikroskopowych. Dla grupy symetrycznych azyn jednoznacznie wykazano efekt wzmocnienia emisji indukowanej agregacją. Dla roztworów tych związków wydajność kwantowa fotoluminescencji nie przekraczała 1% natomiast dla cienkich warstw wydajności mieściły się w przedziale od 9,2% do 23,1%. W przypadku pochodnych niesymetrycznych azyn, na przykładzie pochodnej (59) zawierającej fragment pirenu, wykazano wyraźny wpływ rozpuszczalnika na właściwości emisyjne związku związane z efektem przeniesienia protonu. Natomiast, porównując wydajności kwantowe fotoluminescencji dla roztworu i proszku, zaobserwowano wyraźny wzrost wydajności do 12%, co potwierdza występowanie efektu wzmocnienia emisji indukowanej agregacją. Biorąc pod uwagę zróżnicowanie strukturalne otrzymanych pochodnych niesymetrycznych azyn, ciekawe wydaje się porównanie podstawowych

właściwości luminescencyjnych (przynajmniej poprzez zaprezentowanie widm emisji) najlepiej dla jednego rozpuszczalnika. Czy tego typu badania były prowadzone w ramach realizowanej pracy doktorskiej?

Głównym kierunkiem zastosowania otrzymanych pochodnych było wykorzystanie ich jako luminofory do konstrukcji organicznych diod emitujących światło. Stosując symetryczne i niesymetryczne azyny otrzymano diody emitujące światło o różnej konstrukcji za każdym razem przy wykorzystaniu tych samych elektrod ITO/PEDOT:PSS i Ca/Al, natomiast przy wykorzystaniu lub braku warstw transportujących dziury (PVK) i elektrony (TmPyPB, Alq3, TPBi). Dla diod otrzymanych przy wykorzystaniu symetrycznych azyn zaobserwowano niekorzystny efekt polegający na zaniku luminescencji po przyłożeniu napięcia. Bardziej rozbudowane badania polegające na otrzymaniu urządzeń o różnej konstrukcji przeprowadzono dla pochodnych niesymetrycznych azyn. Najlepsze parametry diody (7-13 V) uzyskano dla pochodnej 59 i 67 stosując, w obu przypadkach konstrukcje: ITO/PEDOT:PSS/59(lub 67)/TPBi/Ca/Al. To ciekawy rozdział pracy, natomiast dla właściwego porównania należało podać również inne parametry otrzymanych diod oraz zaprezentować przynajmniej jedną charakterystykę napięciowo-prądową urządzenia. W ramach badań związanych z charakterystyką otrzymanych pochodnych podjęto również próby dotyczące oszacowania przerwy energetycznej oraz potencjału jonizacji (*odpowiadający energii poziomu HOMO*) i powinowactwa elektronowego (*odpowiadający energii poziomu LUMO*). W przypadku pochodnych symetrycznych azyn badania w tym zakresie ograniczyły się do obliczeń teoretycznych DFT. W wyniku tych obliczeń w zależności od użytego algorytmu uzyskano wartości przerwy energetycznej różniące o około 1 eV. Dlaczego w ramach tych badań nie podjęto próby wyznaczenia przerwy energetycznej innymi metodami, na przykład wyznaczając optyczną lub elektrochemiczną przerwę energetyczną. W przypadku analogicznych badań przeprowadzonych dla pochodnych niesymetrycznych azyn określono elektrochemiczną przerwę energetyczną na podstawie woltamperometrii cyklicznej. Jednak uzyskane przykładowe wyniki w postaci woltamperogramów (rysunek 28, 29) dowodzą konieczności przeprowadzenia weryfikacji uzyskanych danych, na przykład poprzez obliczenia DFT lub poprzez wyznaczenie optycznej przerwy energetycznej. Warto w tym miejscu zwrócić uwagę, że Doktorantka otrzymała nową grupę związków dla której badania w zakresie określenia przerwy energetycznej prawdopodobnie nie były wcześniej prowadzone. W takich przypadkach konieczne jest określenie przerwy energetycznej różnymi metodami w celu weryfikacji uzyskanych danych. W przypadku pochodnych niesymetrycznych azyn, na podstawie konstrukcji prawidłowo działających diod, można zweryfikować położenie poziomu

HOMO i LUMO luminofera. Szczególnie wśród prawidłowo działających diod znajdziemy przypadki, w których wyeliminowano warstwę transportującą dziury lub warstwę transportującą elektrony. Przedstawienie w tym kontekście rysunku 36 zawierającego zestawienie danych dla wszystkich stosowanych substancji w diodach jest w pełni uzasadnione, jednak nie przeprowadzono wnikliwej analizy tych danych w porównaniu do parametrów urządzeń.

Ponadto wybrane pochodne symetrycznych i niesymetrycznych azyn zostały przetestowane w zastosowaniach medycznych. Praktycznie wszystkie testowane związki wykazywały większą cytotoksyczność wobec komórek zmienionych nowotworowo, o czym świadczą wartości indeksu IC_{50} wyznaczone dla linii komórek nowotworowych raka szyjki macicy HeLa w porównaniu do komórek normalnych L929. W pracy przedstawiono również przykłady obrazów zarejestrowanych przy wykorzystaniu mikroskopu konfokalnego dla komórek linii HeLa wybarwionych w wyniku zastosowania testowanej azyny.

Przedstawione w pracy wyniki prowadzonych badań stanowią dowód na osiągnięcie zamierzonych celów pracy. Dla otrzymanych pochodnych wykazano zjawisko wzmocnienia emisji indukowanej agregacją. Za najważniejsze osiągnięcie pracy uważam przyjętą strategię i otrzymanie serii pochodnych niesymetrycznych azyn. Istotnym uzupełnieniem tych prac było wyjaśnienie efektu podstawnikowego. Już na tym etapie, uzyskane wyniki prowadzonych badań można uznać za oryginalne rozwiązanie postawionego problemu badawczego, co stanowi podstawę spełnienia podstawowego kryterium przy ocenie prac doktorskich. Otrzymałą liczną grupę pochodnych wykorzystano do otrzymania cienkich warstw, które poddano analizie spektroskopowej i mikroskopowej. Wybrane pochodne z powodzeniem przetestowano w diodach emitujących światło. Otrzymano szereg diod o różnej konstrukcji, co stanowi punkt wyjścia do prowadzenia dalszych badań w tym zakresie. Natomiast zachęcam do kontynuacji prac w zakresie ustalenia podstawowych parametrów półprzewodnikowych, co można połączyć z pracami nad prawidłowo działającymi diodami emitującymi światło. Istotnym uzupełnieniem prowadzonych badań było wykorzystanie wybranych pochodnych w badaniach biologicznych. W ramach tych prac wykazano aktywność biologiczną testowanych pochodnych oraz zdolność tych związków do wybarwienia komórek, co udowodniono, przedstawiając obrazy zarejestrowane przy wykorzystaniu mikroskopu konfokalnego.

W trakcie realizacji pracy doktorskiej, Doktorantka zdobyła duże doświadczenie w zakresie preparatyki organicznej i zagadnień teoretycznych (obliczeniowych) związanych z chemią organiczną. W ramach prowadzonych badań zapoznała się z licznymi technikami spektroskopowymi, rentgenostrukturalnymi, elektrochemicznymi, mikroskopowymi. Ponadto

zdobyła duże doświadczenie w zakresie chemii materiałów, otrzymywania cienkich warstw przy wykorzystaniu klasycznego nanoszenia z roztworu, druku i napyłania próżniowego, konstrukcji diod emitujących światło oraz brała udział w badaniach biologicznych. Tak duży zakres prowadzonych badań stanowi istotną wartość dodaną realizowanej pracy doktorskiej. Warto podkreślić, że wyniki prezentowane w pracy doktorskiej w dużej części zostały już opublikowane, czyli zostały poddane już wcześniej recenzji. Pani Justyna jest współautorem czterech publikacji w tym dwóch dotyczących doktoratu, opublikowanych w *Journal of Organic Chemistry* i *Journal of Luminescence*, czasopismach tematycznie zgodnych z prowadzonymi badaniami.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr Justyny Adamczyk stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego, spełniając tym samym wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim określonym w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668). Wnoszę zatem do Komisji Uniwersytetu Łódzkiego do spraw stopni naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne o dopuszczenie Pani mgr Justyny Adamczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Piotr Bujak