

Beata Łuszczynska
Katedra Fizyki Molekularnej
Politechnika Łódzka
90-924 Łódź
ul. Żeromskiego 116

Łódź, 15. 01. 2024

**Recenzja pracy doktorskiej pani mgr Leny Marciniak
pt.: „Wykorzystanie chiralnych ligandów azirydynowych w syntezie związków
o właściwościach luminescencyjnych”**

wykonanej pod kierunkiem dra hab. Michała Rachwalskiego, prof. UŁ- promotora
oraz

dra Adama Marka Pieczonki-promotora pomocniczego,
na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Leny Marciniak dotyczy syntezy hydrazonów hydrazydowych, wykazujących właściwości luminescencyjne, do zastosowań w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLEDach). Ponadto, Doktorantka rozszerzyła zakres swoich badań o weryfikację użyteczności wybranych hydrazonów hydrazynowych jako potencjalnych środków przeciwbakteryjnych oraz przeciwnowotworowych. Podjęte w ramach pracy doktorskiej badania wpisują się jak najbardziej w aktualny trend badań nad poszukiwaniem wydajnych emiterów do zastosowań w nowoczesnych źródłach światła

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pani mgr Leny Marciniak ma układ klasyczny. Praca liczy, wraz ze spisem cytowanej literatury, 188 stron; tekst został podzielony na 6 głównych rozdziałów (nie uwzględniając bibliografii i podsumowania). W pierwszym rozdziale Autorka zawarła kluczowe informacje dotyczące reakcji syntezy sprzężonych układów aromatycznych katalizowanych palladem. Drugi rozdział, liczący 29 stron, poświęcony jest zagadnieniom związanym z konstrukcją i mechanizmem działania organicznej diody elektroluminescencyjnej. W trzecim rozdziale pracy Doktorantka przedstawiła główne techniki wytwarzania cienkich warstw, które są wykorzystywane do wytwarzania wielowarstwowych, organicznych urządzeń półprzewodnikowych. Czwarty rozdział pracy rozpoczyna

opis części badawczej, gdzie Autorka przedstawia cele pracy i opisuje syntezę półproduktów potrzebnych do syntezy związków docelowych. Rozprawę zamyka rozdział piąty prezentujący syntezę hydrazonów hydrazynowych oraz wyniki prezentujące właściwości fotofizyczne otrzymanych materiałów, a także zastosowanie wybranych związków w formie warstw emisyjnych w OLEDach. W tym rozdziale Doktorantka omówiła także przeprowadzone przez nią badania aktywności antybakteryjnej i przeciwnowotworowej wybranych do tego celu hydrazonów hydrazynowych. W ostatnim rozdziale pracy Autorka zawarła dokładny opis przepisów preparatywnych oraz użytych technik badawczych, wykorzystanych w pracy. Rozprawa doktorska kończy się podsumowaniem otrzymanych wyników. Ogólnie dobrze oceniam rozprawę od strony kompozycji pracy i doboru pozycji literaturowych zacytowanych w pracy. Tekst rozprawy jest napisany dość płynnym językiem, ale w niektórych fragmentach pracy pojawiają się niezręczne sformułowania, nieco zakłócające zrozumienie myśli przewodniej Autorki.

Pierwszy podrozdział przeglądu literaturowego stanowi bardzo dobre wprowadzenie w mechanizmy reakcji syntezy sprzężonych układów aromatycznych oraz pokazuje jak ważne jest odpowiednie zaprojektowanie układów katalitycznych, których struktura zawierająca odpowiednie ligandy bezpośrednio wpływa na wydajność prowadzonych reakcji syntezy. Drugi podrozdział części literaturowej prezentuje mechanizm działania organicznej diody elektroluminescencyjnej oraz strukturę takiego urządzenia. Doktorantka napisała, że: „dioda OLED swą konstrukcją przypomina „kanapkę”, z której każda z warstw jest wyjątkowo cienka”. Szkoda, że Autorka nie zamieściła w tym miejscu pracy informacji o zakresie stosowanych grubości poszczególnych warstw w strukturach oledowych. W opisie tego rozdziału wkradło się także niezręczne sformułowanie, jakoby o elastyczności OLEDów przy jednoczesnym zachowaniu ich funkcjonalności decydowało tylko transparentne, elastyczne podłoże użyte do konstrukcji urządzenia. W opisie organicznych materiałów półprzewodnikowych wykorzystywanych w technologii OLED (podrozdział 2.2) Doktorantka napisała, że tego rodzaju materiały, cytując: „posiadają zdolność półprzewodzenia prądu”, proszę o wyjaśnienie tego sformułowania.

Ostatni rozdział części literaturowej prezentuje techniki nanoszenia cienkich warstw. W opisie technik drukarskich zabrakło mi uwypuklenia, że kluczowym problemem w adaptacji technik drukarskich do wytwarzania cienkich warstw, jest przygotowanie odpowiedniej kompozycji atramentu (w druku strumieniowym) czy też pasty drukarskiej (w przypadku sitodruku), które zazwyczaj są kompozycją wieloskładnikową determinującą właściwości reologiczne takiego produktu, a samo przygotowanie takiej kompozycji nie jest łatwym procesem.

Ogólnie część literaturowa zasługuje na dobrą ocenę, gdyż Autorka dokonała wyczerpującego przeglądu literaturowego, obejmującego dwieście sześć pozycji literaturowych i wykazała się szeroką wiedzą dotyczącą problemów syntezy materiałów stanowiących przedmiot pracy oraz technik badawczych stosowanych do pełnej charakteryzacji otrzymywanych materiałów, a także pogłębiła swoją wiedzę z zakresu fizyki ciała stałego, która była jej potrzebna do zrozumienia aspektów związanych z procesem emisji światła w półprzewodnikach organicznych oraz mechanizmu działania organicznych diod elektroluminescencyjnych.

Pierwszy rozdział części badawczej (rozdział czwarty) prezentuje syntezę ligandów azirydno-imino-fosfinowych, która została opublikowana w czasopiśmie *Catalysts*, w 2021 roku, w publikacji, w której Doktorantka jest współautorką. W następnym etapie pracy badawczej, mgr Lena Marciniak wykorzystała zsyntezowane ligandy azirydno-imino-fosfinowe w reakcji sprzęgania, w celu otrzymania pochodnych aldehydu salicylowego. W efekcie przeprowadzonych prac, w kolejnym etapie prac syntetycznych, Doktorantka otrzymała, z dobrą wydajnością, piętnaście różnych aldehydów. Najlepszą wydajność reakcji sprzęgania Doktorantka uzyskała przy użyciu liganda posiadającego grupę izopropylową. Aktywność ligandów azirydno-imino-fosfinowych została także potwierdzona w wybranych reakcjach asymetrycznych, a uzyskane wyniki zostały opublikowane przez Doktorantkę i współpracowników w czasopiśmie *Symmetry*.

Rozdział piąty rozprawy doktorskiej poświęcony jest syntezie docelowych związków luminescencyjnych, to jest hydrazonów hydrazynowych. W ramach swoich prac Doktorantka otrzymała 25 różnych hydrazonów hydrazynowych, z których 22 nie było wcześniej opisanych w literaturze. Ocena użyteczności otrzymanych materiałów

do zastosowań w optoelektronice obejmowała weryfikację ich właściwości filmotwórczych oraz rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych.

W podrozdziale 5.2 Autorka przedstawia wyniki badań właściwości fotofizycznych wybranych hydrazonów hydrazynowych, pochodnych pirenu, które zostały przeprowadzone w celu potwierdzenia występowania w tych materiałach zjawiska przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym. W tym celu Doktorantka zmierzyła dla badanych związków serią widm absorpcji oraz emisji. Widma zostały zarejestrowane zarówno dla roztworów, przygotowanych w rozpuszczalnikach o różnej polarności jak i dla cienkich warstw i proszków. Widma otrzymane dla roztworów w rozpuszczalnikach o rosnącej polarności powodowało przesunięcie widm emisji w kierunku dłuższych fal, co jest związane z przesunięciem równowagi keto-enolowej, ponieważ rozpuszczalniki polarne stabilizują tautomer w formie ketonowej. Uzyskane wyniki dały możliwość potwierdzenia występowania zjawiska przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym dla badanych materiałów.

W kolejnym etapie Doktorantka skupiła się nad potwierdzeniem występowania zjawiska emisji indukowanej agregacją, które jest korzystne z punktu widzenia zastosowania materiałów w postaci cienkich warstw w diodach elektroluminescencyjnych. W tym celu zostały wykonane widma absorpcji i emisji dla roztworów przygotowanych z użyciem mieszanin rozpuszczalników: metanolu i toluenu o różnym udziale objętościowym obu rozpuszczalników. Wzrost udziału metanolu w badanych roztworach do poziomu równej zawartości toluenu (stosunek 5:5) powodował wzrost intensywności emisji, co było związane z tworzeniem się agregatów wykazujących większą luminancję w stosunku do roztworów w toluenie niezawierających zagregowanych cząsteczek. Doktorantka zaobserwowała, że roztwory toluen/metanol hydrazonów hydrazynowych typu 34 posiadają charakterystyczne pasma w zakresie długich fal, co przypisała efektowi rozpraszania światła przez zawiesiny agregatów. Jednak w przypadku zjawiska rozpraszania światła przez zawiesiny zwykle obserwuje się nieustrukturyzowany charakter widma absorpcyjnego, widoczny w formie „długiego ogona”, natomiast na widmach absorpcyjnych roztworów o największej zawartości metanolu widoczne są dość dobrze ustrukturyzowane pasma absorpcyjne w zakresie dłuższych fal, których obecność może być związane z absorpcją własną samych agregatów. Proszę o

komentarz Doktorantki i ustosunkowanie się do tej uwagi w czasie obrony. Podsumowując ten rozdział rozprawy doktorskiej, można stwierdzić, że Autorka wykazała, iż obecność podstawników alkoksylowych w części hydrazydowej wpływa efektywnie na zajście procesów: przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym oraz emisji indukowanej agregacją.

W ramach pracy doktorskiej, Doktorantka zbadła również możliwość uzyskania cienkich warstw na bazie otrzymanych związków przy użyciu różnych technik roztworowych. Mam tutaj pytanie w jakim celu testowano nanoszenie warstw na płytkach krzemowych? W procesie przygotowywania podłoży do nanoszenia warstw Doktorantka wykorzystywała także plazmę tlenową. Po traktowaniu podłoży plazmą tlenową, Doktorantka zaobserwowała, tutaj cytuję: „że cząsteczki materiału organicznego „nie kleiły” się do podłoża”. Ponieważ, obserwacje jakości warstw były prowadzone przy użyciu mikroskopu optycznego przy dziesięciokrotnym powiększeniu, nie możemy nic powiedzieć na temat oddziaływania cząsteczek z podłożem. Jakość warstwy w tym przypadku jest determinowana zwilżalnością podłoża przez rozpuszczalnik. Proszę o komentarz Doktorantki jak wpływa traktowanie podłoży plazmą tlenową na zachowanie kropli używanego rozpuszczalnika na aktywowanej w ten sposób powierzchni?

W podrozdziale 5.4 Doktorantka zaprezentowała struktury diod elektroluminescencyjnych, które wytworzyła na bazie związku 34b. Prototypy diod przetestowano jakościowo. Szkoda, że nie zaprezentowano tutaj charakterystyk prądowo-napięciowych urządzeń i nie zmierzono wartości luminancji. Niemniej jednak przeprowadzone testy potwierdziły potencjał aplikacyjny materiałów otrzymanych przez Doktorantkę. Z uwagi na wiele czynników, które determinują osiągi organicznych diod elektroluminescencyjnych, proces optymalizacji struktury takich urządzeń jest czasochłonny i z powodzeniem mógłby być przedmiotem osobnej pracy doktorskiej, dlatego wysoko oceniam determinację i trud Doktorantki włożony w zaprojektowanie i wytworzenie działających OLEDów. Otrzymane urządzenia charakteryzowały się wysoką wartością napięcia włączenia, co Doktorantka wyjaśniła niezbyt jasnym sformułowaniem dotyczącym dużej różnicy potencjałów pomiędzy sąsiadującą warstwą emitera, podając wartości przerwy

energetycznej materiałów użytych w strukturze urządzenia, proszę o wyjaśnienie tego sformułowania (strona 136 rozprawy doktorskiej).

Istotnym aspektem pracy doktorskiej mgr Leny Marciniak są również badania właściwości antybakteryjnych oraz przeciwnowotworowych. Otrzymane przez Doktorantkę hydrazony hydrazynowe wykazują aktywność zarówno przeciwbakteryjną jak i przeciwnowotworową, co umożliwia Doktorantce kontynuowanie dalszych badań nad tymi związkami w obszarze ich zastosowań w medycynie i farmacji. Przeprowadzone przez Doktorantkę badania w tym zakresie są ważne, z punktu widzenia rosnącego zagrożenia coraz częstszego problemu z pojawianiem się zakażeń wywoływanych przez antybiotykooporne bakterie.

W podsumowaniu recenzji chcę podkreślić ogólnie bardzo dobry poziom badań przeprowadzonych przez panią mgr Lenę Marciniak oraz duży nakład systematycznych prac eksperymentalnych, szczególnie w zakresie projektowania struktur i syntezy hydrazonów hydrazynowych jakie wykonała Doktorantka, otrzymując łącznie 41 nowych, nieprezentowanych wcześniej w literaturze związków organicznych.

Chciałabym zaznaczyć, że moje uwagi krytyczne zawarte w mojej recenzji mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają mojej dobrej oceny przedłożonej mi do recenzji pracy doktorskiej. Stwierdzam, że rozprawa Pani mgr Leny Marciniak pt. „Wykorzystanie chiralnych ligandów azirydynowych w syntezie związków o właściwościach luminescencyjnych” spełnia wymagania formalne stawiane pracom doktorskim określonym w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Wniosuję zatem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego o dopuszczenie pani mgr Leny Marciniak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Dr hab. inż. Beata Łuszczyńska, profesor uczelni