

Recenzja rozprawy doktorskiej Aliny Brzęczek pt. „Novel carbazole based materials for optoelectronic applications”

Przedstawione w recenzowanej pracy wyniki związane są najogólniej z elektroniką organiczną. Praca powstała we współpracy zespołów prof. Krzysztofa Walczaka oraz prof. Mieczysława Łapkowskiego i dra Wojciecha Domagały. Jako promotorzy pracę wspierają swoimi nazwiskami prof. Walczak i dr Domagała. Nieprzypadkowo podkreślam to na początku mojej recenzji albowiem fakt ten jest kluczowy dla zrozumienia charakteru opisywanych badań.

Optoelektronika, o czym Doktorantka pisze we wstępie swojej pracy, jest fascynującym nowym kierunkiem badań oraz innowacji technologicznych nowej chemii. Jej miejsce podkreśla Nobel 2000 przyznany za odkrycie przewodzących polimerów. Formalnie badania prowadzone w pracy zaliczyć można do chemii materiałów. Wraz z poznaniem chemii związków chemicznych to właśnie materiały stają się ostatnio kluczowym przedmiotem badań. Przyczyna jest oczywista. O ile liczba związków chemicznych opisanych jest duża i wynosi około 120 milionów, a potencjalnie dostępnych, choć jeszcze nie opisanych – jeszcze większa, to liczba materiałów (różnoimiennych polikombinacji wielu atomów) jest przy tym niewyobrazalnie wielka. Dostępność fizycznych metod analitycznych pozwala na badania wielu właściwości. Trzeba przy tym pamiętać, że rzeczywiste pomiary właściwości są kosztowne. Tak więc syntezy wielu materiałów, które następnie poddawane są badaniom w celu uzyskania nowych cennych cech użytkowych pozwala z jednej strony na optymalizację kosztów badań, a z drugiej prowadzi do rozwoju metod projektowania takich cech użytkowych, dając także nowe materiały o potencjalnie interesujących zastosowaniach technologicznych. Warto zauważyć, że ekonomiczne walory innowacji są kluczowe dla rozwoju ich rynku. Słynne prawo Moore'a, które wyjaśnia eksplozję biznesu IT, sprowadza się w gruncie rzeczy do faktu, że cena komputera eksponentalnie maleje. Oczywiście rozwój biznesu IT był możliwy dzięki osiągnięciom chemii i wybranych kierunków badań materiałowym. W porównaniu do tego podobny ogólny przełom w technologiach

chemicznych, materiałowych czy farmaceutycznych jest wciąż przed nami (porównaj prawo Erooma).

Myślę, że w takim właśnie kontekście analizować należy tematykę pracy Doktorantki, która *poszukuje (develop)* nowych pochodnych karbazoli o różnorodnej architekturze pozwalającej na precyzyjną kontrolę właściwości optycznych i elektrochemicznych nie tylko tych związków jako takich, lecz także materiałów, które można z takich związków otrzymać. Materiały, które *projektuje* powinny spełniać przy tym szereg wymogów technologicznych, z których najważniejsze, wymieniane przez Autorkę to stabilność termiczna oraz rozpuszczalność w typowych rozpuszczalnikach organicznych (str. 43). Materiały te obejmują także nowe oligomery lub polimery, które mogą być łatwo *p* lub *p* lub *n* domieszkowane. Budowę cząsteczek, a więc w pewnym uproszczeniu modeli podstawowych *fragmentów* takich materiałów, Autorka przedstawia na str. 43 (rys. 12). W szczególności są to pochodne karbazolu, które posiadają struktury gwiazdowe lub liniowe. Autorka bada przy tym takie modyfikacje, które posiadają grupy elektrodonorowe lub elektroakceptorowe, o różnym stopniu sprzężenia w rdzeniu i peryferiach układu. Ten ostatni aspekt jest ważny ponieważ decyduje o przesunięciach absorpcji i fluorescencji.

Doktorantka dzieli swoją pracę na dwie części, które określa jako syntetyczną oraz analityczną. W części syntetycznej wykorzystuje wiele metod, w szczególności reakcje halogenowania, alkilowania, formylowania, kondensacji lub sprzęgania (Stillego i Suzukiego). Badania uzyskanych związków chemicznych prowadzi stosując metody NMR, MALDI TOF MS, badania spektroskopowe (UV-VIS-NIR, fluorescencja) charakterystyki elektrochemiczne (m.in. potencjały utleniania i redukcji metodą woltometrii cyklicznej), wyznaczanie energii orbitali HOMO lub LUMO oraz przerwy elektronowej oligomerów i polimerów, czy badania EPR *in situ*, które mają zidentyfikować naturę paramagnetycznych nośników ładunku powstających w wyniku reakcji elektrochemicznych.

W tym miejscu warto kilka słów poświęcić formie pracy pani Brzęczek, która w istotny sposób odbiega od typowej pracy doktorskiej. Przedstawia wyniki opisane w publikacjach Autorki, nie będąc przy tym typowym zbiorem tych artykułów. Praca napisana jest w języku angielskim. Trochę szkoda, że Autorka nie podjęła się spolszczenia wyników swojej pracy. Fakt ten interpretuję jako świadomość

Doktorantki, jak trudne to zadanie, a zgrabną formę pracy należy zapisać na korzyść Autorki. Język angielski pozwala uniknąć szeregu pułapek leksykalnych. Jako przykład chciałbym tu wymienić bardzo zgrabne ujęcie głównego celu pracy jako *to develop novel carbazole derivatives*. Bogactwo terminu *develop*, które obejmuje zarówno element projektowania, nawiązuje do technologii R&D, podkreślając także pewną przypadkowość niekoniecznie pożądaną lecz z drugiej strony konieczną jak również nieodzowność łutu szczęścia udanego technologicznego R&D (*innovation needs serendipity*), jest trudne do odtworzenia w języku polskim i chyba najbliższy mu termin to *poszukiwanie*.

Praca liczy 123 strony. Autorka cytuje 143 pozycje literaturowe. We wstępie przedstawia wybrane właściwości półprzewodników organicznych. Omawia też karbazole oraz ich polimery jako bloki budulcowe przydatne w syntezach elektroniki organicznej. To ciekawy i zgrabnie napisany fragment, który w interesujący sposób wprowadza czytelnika w tematykę pracy.

Kluczowy dla pracy rozdział poświęcony omówieniu wyników (Discussion of the results), zamieszczony na stronach 45-87, podsumowują krótkie wnioski (Conclusions). Już pobieżna analiza wniosków pozwala na zorientowanie się, że kluczową częścią pracy jest synteza, którą Hammond określa *syntezą właściwości*. Jest paradoksem chemii, że chemicy syntezują związki, lecz to nie one są właściwym celem syntez. Poszukujemy interesujących i potrzebnych gospodarce człowieka właściwości. Stosownie do tego, Doktorantka wymienia w kilku liniach reakcje jakie stosowała, podczas gdy pozostała dominująca część wniosków związana jest z właściwościami uzyskiwanych związków i materiałów.

Szczegółową sekwencję syntez złożonych pochodnych karbazolowych przedstawiają odpowiednio schematy 8 str. 47 (estry pinaklowe kwasu karbazoliloboronowego) angielska pisownia powinna być chyba łączna *carbazolylboronic acid* a nie *carbazolyl boronic*; schemat 9 str. 48 (karbazolilobenzeny); schemat 10 str. 55 (halogenki karbazolilu); schemat 11 str. 56 (karbazolilotrifenyloaminy); schemat 13 str. 63 (aldehydów o złożonych strukturach obejmujących jednostki karbazolu i tiofenu, które obejmuje układ sprzężonych wiązań). Najczęściej są to cele syntetyczne trudno dostępne. Ich syntezy wymagają przeprowadzenia wielu etapów syntez. Wydajności niektórych etapów są niskie. Na przykład wydajność sprzęgania związku **6** waha się od

17% do 35% w zależności od warunków reakcji (Tabela 1 na stronie 47). W takich procedurach konieczne jest zwykle żmudne oczyszczanie produktów. Podsumowując, uzyskanie produktów to ciężka praca laboratoryjna wymagającej dużej wiedzy i biegłości w technikach laboratoryjnych. Doktorantka otrzymuje założone produkty oraz w części zwanej analityczną dokonuje pomiarów ich właściwości. W dużym skrócie opisuje także zależności między strukturą otrzymanych związków a ich właściwościami. Z punktu widzenia pracy istotne jest, że syntezowane pochodne karbazolu są obiecującymi materiałami o potencjalnie interesujących zastosowaniach w elektronice organicznej. Na przykład układ BODIPY (boron-dipyrrromethene) funkcjonalizowany karbazolem okazał się obiecujący jako potencjalny komponent luminescencyjnych koncentratorów słonecznych (LSC), podczas gdy analogi o strukturach wydłużonych mogą być brane pod uwagę w urządzeniach fotowoltaicznych.

W rozdziale 5.2 Doktorantka omawia zastosowanie syntezowanego w pracy barwnika XIIa dla zintegrowanego systemu fotowoltaiki LSC. W układzie takim luminescencyjna substancja używana jest do wychwytywania promieniowania, a następnie kierowana jest na powierzchnię niewielkiego ogniwa słonecznego, gdzie energia promieniowania zamienia się w energię elektryczną. LSC oparty na barwniku XIIa, wyeksponowany na promieniowanie słoneczne wykazywał barwę niebieską i wydajność konwersji światło-prąd 1%, co jest porównywalne z wydajnością podawaną w literaturze dla LSC (1%-3.2%).

Ostatni rozdział opisuje szczegóły wykonanych eksperymentów zarówno w zakresie przeprowadzonych syntez jak i wykonanych pomiarów analitycznych. Autorka podaje tutaj pełną analizę otrzymanych związków w tym ^1H i ^{13}C NMR.

Pracę oceniam bardzo wysoko. To dojrzały tekst naukowy raportujący ciekawe i bardzo aktualne badania. Właściwie trudno znaleźć jakieś większe mankamenty pracy. Lektura jest żmudna, ale nie wynika to z faktu, że badania nie są interesujące, lecz z ogromnej liczby raportowanych faktów. Jeżeli miałbym określić styl pracy to nosi on charakter precyzyjnego raportu. Na liście skrótów brak niektórych stosowanych w tekście np. BODIPY. Na stronie 85 czytamy *in which luminescent molecules are suspended*. Czy nie byłoby bardziej odpowiednie użycie tutaj pojęcia substancji? Brak mi trochę załącznika, w którym odnaleźć można by było opublikowane wcześniej prace. Może łatwiejszą w lekturze dla czytelnika formą pracy byłby zbiór artykułów z komentarzem?

Uwagi te przedstawiam nie w celu krytyki, lecz wyważenia opinii. W sumie w pracy znaleźć można bardzo mało usterek.

Podsumowując, przedstawiłem powyżej bardzo skrótowo treści recenzowanej pracy. Zakres wykonanych prac budzić musi duży szacunek. Na podkreślenie zasługuje niezwykle dojrzały sposób opisu wyników. Warto tu dodać, że wyniki pracy pani Aliny Brzęczek zostały opublikowane w znaczących artykułach naukowych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej. Pracę oceniam bardzo wysoko. To nowoczesne i aktualne studium otwierające drogę do interesujących dalszych badań w zakresie zastosowań związków karbazolilowych w elektronice organicznej.

Na podkreślenie zasługuje niesłychana dbałość o treść i szatę graficzną. Trudno jednak, żeby było inaczej, kiedy praca w zasadzie w całości została wydrukowana w wiodących czasopiśmie poświęconych tematyce związanej z pracą. W szczególności Doktorantka jest pierwszym autorem w trzech publikacjach, dwóch w *Dyes & Pigments* oraz jednej w *RSC Adv.* oraz drugim autorem w dwóch pracach w *Electrochim. Acta*. To bardzo poważne osiągnięcie. Odbyła także 6 miesięczny staż na Uniwersytecie Wollongong w Australii.

Biorąc pod uwagę merytoryczną wartość pracy, sądzę, że warto rozważyć wyróżnienie przygotowanej przez Doktorantkę rozprawy. Wniosek o wyróżnienie uzasadniają wysoki poziom badań, które wnoszą istotny wkład w projektowanie, poszukiwanie i syntezę nowych materiałów dla elektroniki organicznej. Zarówno zakres przeprowadzonych eksperymentów, jak i ich dojrzałość wskazują, że Doktorantka znacznie przekroczyła wymagany poziom pracy doktorskiej. Także sposób przygotowania rozprawy zasługuje na docenienie. Praca napisana jest bardzo poprawnym językiem. Czyta się ją z przyjemnością i zainteresowaniem. Z przekonaniem wnoszę więc o wyróżnienia pracy pani mgr Aliny Brzęczek.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę o stopniach i tytułach naukowych, w związku z czym wnoszę o dopuszczenie pani Aliny Brzęczek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jarosław Polański

