



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



21 maja 2019 roku

Dr hab. Krzysztof Miecznikowski
Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii
ul. Pasteura 1
02-093 Warszawa

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Pawła Zassowskiego
pt. „Wpływ stopnia podstawienia na właściwości elektrochemiczne i spektroskopowe
związków opartych o rdzeń triazyny”**

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Pawła Zassowskiego pod ww. tytułem, zrealizowana została pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego oraz promotora pomocniczego Pana dr. inż. Wojciecha Domagałę w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej.

W 2013 roku Pan Paweł Zassowski obronił na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej tytuł magistra inżyniera i został przyjęty na macierzystej jednostce na studia doktoranckiej. W trakcie studiów III stopnia odbył trzy staże naukowe: na Wydziale Fizyki Uniwersytetu w Durham (Wielka Brytania) oraz na Wydziale Chemii i Fizyki na Uniwersytecie w Sao Paulo (Brazylia), podczas których realizował zagadnienia związane z tematyką pracy doktorskiej. W tym miejscu chciałbym zwrócić szczególną uwagę na dorobek naukowy Pana Zassowskiego, który obejmuje 29 publikacji w renomowanych czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej, co jest imponującym osiągnięciem, mając na uwadze

pięcio-, sześćioletni okres działalności badawczej doktoranta.

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Pawła Zassowskiego jest napisana w tradycyjnym schemacie i składa się z następujących rozdziałów: Wstępu, Przeglądu literaturowego, obejmującego szczegółowe omówienie półprzewodników organicznych, najważniejszych

właściwości półprzewodników organicznych oraz ich zastosowania w elektronice oraz Celu i zakresu pracy. Następnie Autor przedstawił serię logicznie zaplanowanych i wykonanych eksperymentów. W pierwszym rozdziale tej części pracy przedstawił syntezę wszystkich związków, opisanych w rozprawie, z ich analizą NMR oraz spektrometrią mas i z wyznaczeniem temperatur topnienia. W tym samym rozdziale doktorant opisuje bardzo krótko metody badawcze wykorzystywane podczas prowadzonych pomiarów. Szkoda, że zabrakło w tej części opisu teoretycznego poszczególnych metod badawczych, a w szczególności szerszego opisu metod obliczeniowych i ich podstaw teoretycznych, co w świetle prezentowanych wyników byłoby przydatne dla czytelnika nieposiadającego dogłębnej wiedzy w tym obszarze. Ponadto Autor opisał również metodologię przygotowania i badania diod OLED, które zostały wykonane we współpracy z zespołem Pana prof. Pavlo Stakhiry z Politechniki Lwowskiej.

W kolejnym rozdziale rozprawy zatytułowanym Wyniki i dyskusja, Autor przedstawia ponownie rozdział pt. „Synteza związków”, w którym prezentuje schematy i możliwe ścieżki syntezy badanych związków. W moim odczuciu wprowadza pewien chaos w pracy, ponieważ kilka stron wcześniej Autor podaje dokładne procedury syntezy tych samych związków. W odczuciu recenzenta byłoby znacznie czytelniej, gdyby dwa rozdziały pod tym samym tytułem (Synteza związków) połączyć w jeden, zawierający dokładnie te same informacje.

W dalszej części omawianego rozdziału Pan mgr inż. Paweł Zassowski przedstawia rezultaty badań spektroskopowych, elektrochemicznych, spektroelektrochemicznych oraz obliczeniowych zaproponowanych układów oraz konstrukcję i badania diod OLED opartych o zaproponowane układy półprzewodników organicznych.

W końcowej części pracy znajdują się takie rozdziały, jak: Podsumowanie i Wnioski, Literatura i dorobek naukowy doktoranta. Pod względem statystycznym praca obejmuje 180 strony, w tym wiele rysunków, tabel, równań oraz 142 pozycje odnośników literaturowych. Należy podkreślić, że zamieszczony przegląd literaturowy w zakresie zastosowania organicznych związków przewodzących w elektronice, ze szczególnym uwzględnieniem związków opartych o rdzeń triazyny i karbazolu, jest przedstawiony w sposób rzetelny i w przeważającej większości obejmuje artykuły opublikowane w ostatnich dwóch dekadach

(tylko 10 cytowanych pozycji zostało opublikowanych przed 2000 rokiem), co świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu Autora do realizacji zamierzonych badań naukowych, jak również o aktualności podjętej tematyki. Jednakże, pewnym niedosytem dla recenzenta jest bardzo pobieżne omówienie przez Autora w jego pracy doktorskiej obecnego stanu wiedzy na temat polimerów przewodzących.

Podjęta przez Autora omawianej rozprawy tematyka mieści się we współczesnych trendach badawczych związanych z poszukiwaniem nowych materiałów organicznych o charakterze półprzewodnikowym oraz potencjalnym ich znaczeniu w urządzeniach elektronicznych. Bardzo dobrze wpisuje się ona także w dynamicznie rozwijającą się w ostatnich 20. latach nowo powstałą dziedzinę badawczą określaną jako „elektronika molekularna”. Zakres pracy obejmuje zarówno określenie wpływu stopnia podstawienia triazyny i karbazolu na właściwości elektrochemiczne, spektroskopowe, spektroelektrochemiczne, jak również ich zdolności do tworzenia warstw na drodze elektrochemicznej polimeryzacji. Za cenne uważam podjęcie próby systematycznego przebadania wpływu stopnia podstawienia na rdzeń triazyny lub karbazolu oraz zastosowania wybranych materiałów do otrzymania diod OLED. Uzyskane wyniki są również bardzo ważne z punktu widzenia rozwoju inżynierii materiałowej. Jednocześnie w celu wyciągnięcia ogólniejszych wniosków oraz przeprowadzenia prawidłowej interpretacji uzyskanych wyników eksperymentalnych Autor rozprawy przeprowadził obliczenia stosując zarówno metody teorii funkcjonału gęstości (DFT), jak również czasowo zależnej teorii funkcjonału gęstości (TDDFT), co w odczuciu recenzenta jest bardzo dobrym podejściem pozwalającym skorelować wyniki eksperymentalne z teoretycznymi (obliczeniowymi) i projektować nowe półprzewodniki organiczne o pożądanym właściwościach.

Pierwszy etap prowadzonych przez Autora prac obejmował syntezę 23. związków oraz ich analizę potwierdzającą otrzymanie właściwych związków. Wymagało to od Autora przede wszystkim znacznej wiedzy, wysiłku i spędzenia wielu godzin w laboratorium. Przeprowadzone przez Autora badania spektroskopowe wykazały, że wszystkie zsyntetyzowane układy organiczne nie wykazywały wyraźnych zmian w widmach absorpcji wraz z ilością wprowadzonych podstawników w rdzeń triazyny lub karbazolu oraz

stosowanego rozpuszczalnika. Ponadto, podobne zachowanie było obserwowane w przypadku, kiedy rozpatrywane były przerwy energetyczne zaproponowanych związków. Natomiast inne zachowanie było obserwowane w przypadku rejestrowanych widm fluorescencyjnych, w których rodzaj podstawnika wpływał na otrzymywane widma. Podczas ww. analiz Autor najniższe różnice w przypadku pochodnych z grupami 9-karbazolyłowymi, większe zaś dla związków zawierających grupy 3-karbazolyłowe oraz dla związków z podstawionym protonem w grupie aminowej grupą metylową. Ponadto, Autor stwierdził, że każda z badanych grup związków poprzez zwiększenie stopnia podstawienia zwiększa wydajność kwantową fluorescencji. Dalsze badania wykazały, że znaczna część badanych związków wykazywała efekt solwatochromowy powodujący przesunięcie batochromowe wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika, a także, że w przypadku związków z grupy 1CzNCH₃ - 3CzNCH₃ wzrost stopnia podstawienia powodował zwiększenie charakteru wzbudzenia z przeniesieniem ładunku stanu emisyjnego, co skutkowało batochromowym przesunięciem rejestrowanego widma. Przeprowadzone przez Pana mgr. inż. Pawła Zassowskiego badania elektrochemiczne pozwoliły na stwierdzenie, że potencjał utlenienia badanych związków zależy zarówno od stopnia podstawienia, jak i od rodzaju podstawników. Autor zauważył, że pochodne zawierające grupy 9-karbazolyłowe charakteryzują się potencjałem utlenienia niższym o ok. 50 mV z wprowadzeniem kolejnego podstawnika. Znacznie większe różnice w potencjale utlenienia (ponad 100 mV) były rejestrowane przez Autora w przypadku związków z grupami 3-karbazolyłowymi jako podstawnikami. Obserwowane zachowanie doktorant tłumaczy właściwościami elektrodonorowymi zastosowanych podstawników, jak również nie wyklucza efektu zwiększenia długości sprzężenia w związku. Ponadto, żaden badany związek nie ulegał elektrochemicznej redukcji, co Autor wyjaśnia dodatnim efektem indukcyjnym wykorzystanych podstawników. W przypadku przeprowadzonych badań spektroelektrochemicznych istotnym osiągnięciem Autora było wykazanie stabilności rodnikokationów badanych związków otrzymanych w elektrochemicznym utlenianiu monomerów oraz ich reakcji następczych i określenie mechanizmu domieszkowania i oddomieszkowania uzyskanych warstw. Na podstawie tych badań Autor stwierdził, że

mechanizm domieszkowania zależy od struktury polimeru i dla związków z grupami 3-karbazolowymi – aby proces ten był odwracalny – należy przeprowadzić podstawienie protonu w grupie aminowej; natomiast w przypadku związków zawierających grupy 9-karbazolowe wszystkie warstwy polimerowe charakteryzują się odwracalnym procesem domieszkowania. Autor zakończył swoją pracę rozdziałem, w którym zaprezentował wyniki badań przeprowadzonych na prototypowych diodach na bazie przebadanych w rozprawie doktorskiej związków. Na podstawie obserwacji Autor słusznie sformułował wniosek, że podstawienie protonu w grupie aminowej oraz skrócenie łańcuch alkilowego w związku 3Cz2CNCH₃ w odniesieniu do 3Cz8CNH, powoduje znaczny wzrost parametrów pracy diody i osiągnięcie zewnętrznej wydajności kwantowej na poziomie ok. 7%.

Przechodząc do merytorycznej oceny pracy należy stwierdzić, że istotnym osiągnięciem Autora jest wykazanie, że znaczący wpływ na właściwości spektroskopowe, elektrochemiczne oraz spektroelektrochemiczne pochodnych triazyny i karbazolu ma stopień podstawienia. Ponadto, Pan Zassowski wykazał, że na widmo fluorescencyjne zaproponowanych związków wpływa rodzaj podstawnika. Autor udowodnił również, że potencjał utleniania zależy w znacznym stopniu od rodzaju podstawnika i maleje w każdym przypadku wraz ze wzrostem stopnia podstawienia. Godny podkreślenia jest również fakt, że do wyjaśnienia obserwowanych zjawisk Doktorant posłużył się również metodami obliczeniowymi, co uważam za bardzo cenne i istotnie wzbogacające rozprawę. Wyniki praktycznego zastosowania uzyskanych badań stanowią wartościowe uzupełnienie przeprowadzonych badań podstawowych, dlatego bardzo pozytywnie oceniam tę część pracy. Ponadto, Doktorant stosuje odpowiednie i różnorodne metody badawcze do określenia wybranych właściwości istotnych z punktu widzenia potencjalnych zastosowań, czyli do wyznaczenia przerwy energetycznej, zdolności do absorpcji, jak i emisji światła.

Uważam, że praca doktorska Pana mgr. inż. Pawła Zassowskiego opracowana jest starannie, a uzyskane wyniki badań zostały opisane zwięzłym i precyzyjnym językiem, przy jednoczesnej prezentacji znacznej ilości wyników poprzednio nieznanymi w literaturze naukowej. Stronę edytorską pracy oceniam wysoko, chociaż

w niektórych miejscach Autor nie ustrzegł się usterek językowych, literowych czy stylistycznych oraz pewnych błędów w samej konstrukcji pracy, o czym wspomniałem wyżej. Recenzent nie ma wątpliwości, że pomiary zostały przeprowadzone starannie, a uzyskane wyniki są przekonujące. Podobne stwierdzenie odnosi się również do wyciągniętych przez Doktoranta wniosków.

Podjęte przez Pana mgr. inż. Pawła Zassowskiego badania z pogranicza chemii materiałów polimerowych, elektrochemii i fizykochemii zmierzające do optymalizacji i rozwinięcia metodologii wytwarzania nowych elektroaktywnych materiałów organicznych, a także do lepszego zrozumienia ich działania, są bardzo ważne zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak też i ze względu na konieczność poszukiwania nowych udoskonalonych ogniw fotowoltaicznych, organicznych diod elektroluminescencyjnych czy sensorów. Praca doktorska Pana mgr. inż. Pawła Zassowskiego stanowi kontynuację wcześniejszych pionierskich badań prowadzonych w grupie Pana prof. dr. hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego w zakresie projektowania, udoskonalania i lepszego zrozumienia działania elektroaktywnych materiałów organicznych.

Po wnikliwym przeczytaniu niniejszej rozprawy doktorskiej u recenzenta pojawiło się kilka uwag czy pytań odnośnie sposobu prezentacji czy dyskusji wyników, które z pewnością mogą być wyjaśnione w trakcie publicznej obrony:

- (1) W kontekście przedstawionych badań bardzo ciekawym, a w ogóle nie poruszonym przez Doktoranta problemem, jest morfologia uzyskanych warstw polimerowych. Czy były prowadzone ~~jakieś~~ badania w kierunku określenia morfologii otrzymanych warstw polimerowych np. SEM, AFM?
- (2) Jaka jest trwałość uzyskanych warstw polimerowych oraz czy były prowadzone w tym zakresie ~~jakieś~~ badania, a także jaka jest trwałość diod OLED otrzymanych na bazie zaproponowanych związków organicznych?
- (3) Czy badany był wpływ różnych anionów domieszkujących na właściwości fizykochemiczne badanych warstw?

Pomimo moich powyższych uwag, które mają oczywiście charakter dyskusyjny, chciałbym podkreślić wysokie znaczenie naukowe przeprowadzonych badań i ocenić

recenzowaną przeze mnie pracę doktorską bardzo wysoko. Zawiera ona bardzo dużo wyników, w tym wiele wartościowych i oryginalnych, które w znacznym stopniu poszerzają obecny stan wiedzy w badanym obszarze. Uważam, że Pan mgr inż. Paweł Zassowski w pełni zrealizował postawione na wstępie cele pracy. Wykazał się zarówno dobrą znajomością wielu technik badawczych, jak również ich zastosowaniem oraz umiejętnością właściwej interpretacji uzyskanych wyników.

Na tej podstawie mogę stwierdzić, że praca Pana mgr. inż. Pawła Zassowskiego w pełni odpowiada warunkom określonym w Art. 13 *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2003 r. wraz z późniejszymi zmianami. Wnoszę zatem o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Krzysztof Miecznikowski