

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

Łódź, 11. 11. 2024

**Recenzja pracy doktorskiej pani mgr Justyny Adamczyk
pt.: „Synteza oraz badanie właściwości aplikacyjnych
luminescencyjnych azyn aldehydu salicylowego”**

wykonanej pod kierunkiem dra hab. Michała Rachwalskiego, prof. UŁ- promotora
oraz
dra Adama Marka Pieczonki-promotora pomocniczego,
na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego

Przedłożona do recenzji praca doktorska pani mgr Justyny Adamczyk wpisuje się w zakres badań nad wydajnymi emiterami światła do szerokiego spektrum zastosowań w: optoelektronice, medycynie oraz badaniach biologicznych i stanowi kontynuację badań prowadzonych w zespole pana prof. Michała Rachwalskiego nad projektowaniem i syntezą związków wykazujących zjawisko wzmocnienia emisji indukowanej agregacją.

Doktorantka w ramach swoich badań dokonała również oceny użyteczności wybranych azyn aldehydu salicylowego jako potencjalnych środków przeciwnowotworowych.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pani mgr Justyny Adamczyk ma układ klasyczny. Praca liczy, wraz ze spisem cytowanej literatury, 193 strony, a tekst dysertacji został podzielony na sześć głównych rozdziałów. W pierwszych dwóch rozdziałach Doktorantka przedstawiła motywację do podjętych badań oraz w jasny sposób sformułowała założenia i cel swojej pracy doktorskiej, której przedmiotem była synteza biblioteki nowych związków organicznych, które w swej strukturze zawierają motyw azynowy i wykazują zjawisko emisji indukowanej agregacją. W trzecim rozdziale dysertacji pani mgr Justyna Adamczyk zawarła część literaturową, wprowadzającą czytelnika do zagadnień związanych ze zjawiskiem

wzmocnienia emisji indukowanej agregacją oraz mechanizmami odpowiedzialnymi za to zjawisko. Drugi rozdział części literaturowej dotyczy materiałów wykorzystywanych w elektronice organicznej, głównie tych stosowanych w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLEDach), które wymagają zastosowania związków emisyjnych w formie cienkich warstw. W dalszych podrozdziałach rozdziału trzeciego pracy doktorskiej Doktorantka konsekwentnie przedstawiła budowę i mechanizm działania OLEDów, jako elementów budowy wyświetlaczy oraz omówiła techniki nanoszenia cienkich warstw, stosowane w technologii OLEDów. Autorka dokonała także porównania różnego typu wyświetlaczy dostępnych na rynku (typu OLED, w LCD i QLED), co stanowi dobre uzupełnienie rozważań nad właściwościami użytkowymi półprzewodników organicznych w kontekście ich zastosowań. Trzeci podrozdział zamyka część literaturową i stanowi wprowadzenie do syntezy azyn aldehydu salicylowego, które są często stosowane jako chemosensory oraz sondy fluorescencyjne wykorzystywane przy bioobrazowaniu. W opisie azyn Autorka przedstawiła liczne przykłady przedstawicieli tej rodziny związków i ich zastosowań, które zostały opisane w literaturze naukowej.

Ogólnie bardzo dobrze oceniam część literaturową pracy. Autorka dokonała wyczerpującego przeglądu literaturowego i wykazała się szeroką wiedzą dotyczącą problemów syntezy materiałów stanowiących przedmiot pracy oraz aspektów związanych z mechanizmami emisji światła w półprzewodnikach organicznych. Tekst części literaturowej rozprawy jest napisany dość płynnym językiem, ale w niektórych fragmentach pracy pojawiają się niezręczne sformułowania, takie jak:

-na str. 24: *„Porównując rozcieńczony roztwór i zawiesinę wodną można zauważyć, że agregaty typu J są przesunięte ku czerwieni, charakteryzują się maksimum emisji fluorescencji przy 586 nm i wykazują wysoką wydajność emisji fluorescencji”*. Nie agregaty typu J są przesunięte ku czerwieni, a ich maksimum emisji jest przesunięte w kierunku dłuższych fal (przesunięcie batochromowe).

-na str.36: *„...matryce AMOLED (ang. Active Matrix OLED), które wykorzystują tranzystory cienkowarstwowe TFT (ang. Thin-Film Transistor), jako półprzewodniki, dzięki czemu wyświetlacze są znacznie bardziej wydajne.”* Tranzystory polowe są elektronicznymi elementami półprzewodnikowymi sterującymi przepływem prądu. Proszę o ustosunkowanie się Autorki do tych komentarzy.

Rozdział czwarty rozprawy doktorskiej pani mgr Justyny Adamczyk prezentuje wyniki badań własnych Doktorantki. W pierwszym podrozdziale Autorka w jasny sposób przybliżyła zjawiska występujące w azynach na przykładzie zsyntezowanego przez siebie związku: N,N-bis-salicylidenohydrazyny, który charakteryzuje się intensywną fluorescencją w cieple stałym wykazując zjawisko emisji indukowanej agregacją oraz efekt wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym. W kolejnym podrozdziale Doktorantka prezentuje swoje pierwsze próby wytworzenia diody elektroluminescencyjnej na bazie jednej z zsyntezowanych przez siebie azyn, która posłużyła do wytworzenia warstwy emisyjnej urządzenia. Niestety otrzymane diody wykazywały dość niską luminancję i wydajność prądową, co Doktorantka przypisała zbyt grubej warstwie emisyjnej. Tutaj nasuwa się pytanie, czy Autorka dokonała pomiaru grubości warstw tworzących urządzenie? Przyczyną wysokiej wartości prądu włączenia może być także zbyt duża grubość zastosowanych warstw transportujących nośniki ładunku. Szkoda, że Autorka nie zamieściła w pracy charakterystyki prądowo-napięciowej, z kształtu której można by pokusić się o takie wnioski.

W ramach kolejnego etapu badań Autorka zsyntezowała sześć aldehydów, z których pięć oprócz związków komercyjnych zostało wykorzystanych do otrzymania dziesięciu symetrycznych azyn (związki nr 16-25). Celem otrzymania dobrej jakości warstw otrzymanych azyn, Doktorantka wykonała wiele prób nanoszenia warstw używając różnych technik, w tym podjęła próbę przygotowania atramentu do druku na bazie związków o numerach 16 i 21.

Aby zaprojektować strukturę diod elektroluminescencyjnych dla otrzymanych azyn Autorka dokonała obliczeń, z wykorzystaniem programów Gaussian 16 oraz SCIGRESS 3.2.2., z których uzyskała wartości poziomów HOMO/LUMO i przerwy energetycznej. Z tej serii materiałów również zostały przygotowane diody elektroluminescencyjne, które charakteryzowały się szybkim zanikiem emisji, co było powodem braku możliwości ich pełnej charakteryzacji. Ponadto Doktorantka, zaobserwowała, że obecność łańcuchów alkoksylowych w strukturze symetrycznych azyn decyduje o ich lepszych właściwościach filmotwórczych.

W kolejnym etapie badań Doktorantka wykorzystała ligandy azirydynowe jako katalizatory, dzięki czemu znacząco podniosła wydajność reakcji syntezy

aromatycznych pochodnych aldehydu salicylowego, które zostały wykorzystane do otrzymania docelowych układów azynowych (związki o nr. 40-46).

Następnie Autorka przeprowadziła syntezę hydrazonów aldehydu salicylowego, z których w wyniku reakcji addycji nukleofilowej z odpowiednim aldehydem, otrzymała kolejną serię niesymetrycznych azyn (10 związków). Niesymetryczne azyny (17 struktur) zostały tak zaprojektowane, aby cechowały się dobrą rozpuszczalnością i jednocześnie wykazywały dobre właściwości emisyjne. Z grupy otrzymanych związków, dwa z nich charakteryzujące się najlepszymi właściwościami filmotwórczymi poddano szczegółowym badaniom w celu określenia ich właściwości fotofizycznych. Ponadto Doktorantka przeprowadziła badania cytotoksyczności azyn w stosunku do wybranych linii komórek nowotworowych. Najlepszą cytotoksyczność wykazano dla trzech azyn: symetrycznej azyny z podstawnikiem 5-F, niesymetrycznej azyny z podstawnikiem naftyl-dietyloaminowym oraz azyny z podstawnikiem 4-CF₃-fenylo-dietyloaminowym. W swoich badaniach Doktorantka wykazała, że badane azyny wykazują zdolność gromadzenia się zarówno w komórkach nowotworowych jak i prawidłowych. Dlatego związki te wymagają dalszych testów z zakresu toksyczności i bezpieczeństwa dla komórek prawidłowych.

W podrozdziale 4.8 Autorka dokonała oceny możliwości wykorzystania azyn aldehydu salicylowego w formie warstw emisyjnych w diodach elektroluminescencyjnych. Do badań zostały wykorzystane azyny o numerach 59, 66 oraz 67. Tylko w przypadku azyny nr 67 Doktorantka otrzymała stabilnie pracującą diodę w zakresie napięć od 7 do 13V, co potwierdzają także zdjęcia wytworzonych urządzeń. Brakuje mi tutaj zamieszczonego widma elektroluminescencji dla tych diod, co stanowiłoby dobre uzupełnienie do przeprowadzonych badań optycznych dla tego związku. Pytanie czy takie widmo udało się Doktorantce zarejestrować? Z uwagi na obiecujące wyniki badań struktura chemiczna związku nr 67 została objęta zgłoszeniem patentowym nr WIPO ST 10/C PL443155, którego Doktorantka jest współautorką.

Rozdział piąty rozprawy doktorskiej jest poświęcony szczegółowemu opisowi zastosowanych przepisów preparatywnych oraz użytych metod analitycznych. W rozdziale szóstym Autorka zawarła wnioski oraz przedstawiła perspektywę dalszych

prac nad azynami aldehydu salicylowego. Zgodnie z celem pracy Doktorantka wykazała, że wszystkie zaprojektowane i uzyskane przez nią azyny wykazują efekt emisji indukowanej agregacją cząsteczek (AIE), który wywołany jest między innymi przez ultraszybkie, fotoindukowane przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym, co czyni je dobrymi kandydatami do dalszych badań w zakresie ich zastosowania w optoelektronice, biologii, a dalszej perspektywie w teranostyce.

W podsumowaniu recenzji chcę podkreślić bardzo duży nakład systematycznych prac eksperymentalnych, jakie wykonała mgr Justyna Adamczyk, szczególnie w zakresie projektowania i syntezy 68 związków organicznych, z czego 41 z nich to nowe, niepublikowane wcześniej związki.

Chciałabym zaznaczyć, że moje nieliczne 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 Justyny Adamczyk pt. „Synteza oraz badanie właściwości aplikacyjnych luminescencyjnych azyn aldehydu salicylowego” 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 Justyny Adamczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Dr hab. inż. Beata Łuszczyńska, profesor uczelni