



Dr hab. Aneta Słodek, prof. UŚ
Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii

Katowice, 18.06.2021

Recenzja

pracy doktorskiej pana mgr inż. Pawła Nitschke pt.: „Synteza i charakterystyka nowych związków skoniugowanych do zastosowań w układach optoelektronicznych” wykonanej w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu pod kierunkiem pani dr hab. inż. Bożeny Jarzabek, prof. PAN.

Obecnie, wobec dynamicznego rozwoju cywilizacyjnego i technologicznego obserwujemy ciągły wzrost zapotrzebowania na energię, co wiąże się z poszukiwaniem alternatywnych źródeł odnawialnych oraz wydajnych i energooszczędnych urządzeń. Współcześnie intensywny rozwój optoelektroniki, nauki wykorzystującej potencjał nowych technologii i właściwości światła (emisja i absorpcja), znajduje praktyczne zastosowanie w wielu dziedzinach życia. Obecnie szeroko prowadzone badania naukowców ukierunkowane są na projektowanie i syntezę małowymiarowych związków organicznych stosowanych w urządzeniach optoelektronicznych takich jak diody elektroluminescencyjne, ogniwa słoneczne, które konkurują a wręcz stopniowo zastępują obecnie stosowane półprzewodniki nieorganiczne. Organiczne materiały funkcjonalne charakteryzuje duża odporność mechaniczna oraz szeroka i stosunkowo łatwa modyfikacja ich struktury a co za tym idzie ich właściwości fizykochemicznych co pozwala polepszyć właściwości przewodzące danego związku. Jedną ze strategii w projektowaniu odpowiednich materiałów funkcjonalnych jest modyfikacja związków poprzez m. in.: wprowadzania do molekuly nowych grup funkcyjnych; otrzymywanie układów o charakterze akceptorowo-donorowym czy wprowadzenie do struktury π -łącznika. Bardzo ważnym aspektem badań nad przydatnością nowych związków jest znalezienie zależności pomiędzy strukturą związku a jego właściwościami fizykochemicznymi co ma przełożenie na późniejsze zastosowania aplikacyjne. Temat rozprawy doktorskiej pana Pawła Nitschke doskonale wpisuje się w obszar badań nad poszukiwaniem odpowiednich materiałów mających zastosowanie w optoelektronice w oparciu o poszukiwanie zależności pomiędzy strukturą związku a jego właściwościami fizykochemicznymi i w ich oparciu o wytypowaniu najlepszych kandydatów do badań aplikacyjnych. Należy podkreślić, iż doktorant oparł swoje badania na klasie



związków azometinach i poliazometinach, które można otrzymać w łatwy a przede wszystkim przyjazny dla środowiska sposób tj. reakcję kondensacji.

Głównym celem pracy była synteza nowych azometin i poliazometin oraz charakterystyka ich właściwości fizykochemicznych, oraz określenie zależności pomiędzy budową związków, a wybranymi właściwościami fizykochemicznymi. Ponadto dodatkowym celem pracy było zastosowanie wybranych związków w ogniwach fotowoltaicznych o heterozłączu objętościowym.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana Pawła Nitschke, składa się z 213 stron i jest podzielona na część literaturową, badawczą, eksperymentalną oraz podsumowanie wraz z wnioskami. Część literaturowa poprzedzona jest dwustronicowym streszczeniem w polsko- i anglojęzycznej wersji, które stanowi treściwe i rzeczowe omówienie tematyki i celów badań oraz przedstawia układ rozprawy. Część literaturowa omawia historię i charakterystykę półprzewodników organicznych, dokładny opis organicznych ogniw fotowoltaicznych z opisem ich działania i charakterystyką parametrów, przegląd znanych azometin i poliazometin z analizą ich właściwości fizykochemicznych, oraz wpływ budowy wybranych azometin na ich właściwości. Kolejną część rozprawy stanowi omówienie wyników, która zawiera (i) opis syntezy nowych diamin, oligo- i poliazometin z układem wiązań iminowych, (ii) różnorodne techniki badań i wyniki otrzymane dla poszczególnych serii związków chemicznych (iii) zastosowanie wybranych polimerów w strukturach fotowoltaicznych. W części eksperymentalnej pan mgr inż. Paweł Nitschke zamieścił procedury otrzymywania związków wraz z ich charakterystyką, spis używanych rozpuszczalników i substratów, oraz procedury przygotowania organicznych ogniw fotowoltaicznych. Kolejny rozdział to podsumowanie i wnioski końcowe, gdzie zaprezentowano najważniejsze wnioski z ogromnego nakładu pracy jaki doktorant włożył w realizację założonych celów, w sposób w miarę zwięzły choć rzeczowy i przejrzysty.

Pan Paweł Nitschke w ramach studiów doktoranckich otrzymał 38 związków, w tym 33 nowe nieopisane do tej pory w literaturze azometiny, diaminy i oligo- i poliazometiny. Na pochwałę zasługuje plan przeprowadzonych badań, gdzie w pierwszym etapie wybrano syntezę i pełną charakterystykę modelowych w dużej części znanych z literatury związków iminowych z różnymi podstawnikami, określono zależność budowa związku a właściwości fizykochemiczne, co pozwoliło na zaprojektowanie i syntezę serii związków zawierających podstawniki o obiecujących właściwościach, a w konsekwencji na większą możliwość modyfikacji ich właściwości fizykochemicznych. Związki zaprojektowane i otrzymane przez pana Pawła Nitschke wykazały



lepsze właściwości fizykochemiczne (posiadają np. szerszy zakres absorpcji) niż związki modelowe. Na podkreślenie zasługuje złożoność przeprowadzonych w rozprawie badań, od syntezy i obszernej charakterystyki związków poprzez wykorzystanie szerokiej gamy technik badawczych a w konsekwencji do zastosowań aplikacyjnych wybranych związków w organicznych ogniwach fotowoltaicznych.

Z obowiązków recenzenta wymienię kilka uwag, punktów, które pojawiły się podczas lektury pracy doktorskiej:

W przedstawionej do recenzji rozprawie doktorskiej doktorantowi nie udało się uniknąć błędów stylistycznych, literowych i edytorskich, wymienię tylko kilka np. (i) Rozdział 2.2 organiczne ogniwa fotowoltaiczne składa się z podrozdziałów 2.2.1, 2.2.2 oraz 2.2.2.1, które nie zostały ujęte w spisie treści; (ii) strona 19, zdanie „W tej pracy jednak, otrzymane związki π -sprężone badane będą były w układach OPV.” Czasownik ‘będą’ jest niepotrzebny (iii) Na rysunku 18 brak wiązania estrowego w związku DAAz; (iv) na rysunek 41 oznaczenia związków powinny znaleźć się pod odpowiednim związkiem a nie nad strzałkami, nad strzałkami umieszczamy warunki prowadzenia reakcji; (v) Strona 32, w zdaniu „Można było jednak zauważyć większe przesunięcie batochromowe pasma absorpcji azometyny po osadzeniu na podłożu, niż w przypadku jej winylowego odpowiednika, co sugeruje silniejsze oddziaływania niekonwalencyjne π - π .” Powinno być oddziaływanie niekowalencyjne.

W pracy można znaleźć wiele nieścisłości i błędów związanych z nomenklaturą związków organicznych, i językiem chemicznym. Można odnieść wrażenie, iż badania fizykochemiczne i ich analiza jest znacznie bliższa doktorantowi niż synteza organiczna. Przykładowo, w zdaniu „Założono, że wprowadzenie takich związków pozwoli na bardziej złożoną kontrolę właściwości fizykochemicznych, poprzez wprowadzenie większej ilości elementów struktury chemicznej o określonym, znanym wpływie na pożądane parametry.” sformułowania „wprowadzenie takich związków” (strona 13) oraz „poprzez wprowadzenie większej ilości elementów struktury chemicznej o określonym” są nieprecyzyjne i niezrozumiałe. Autor powinien raczej napisać np. synteza związków posiadających wiązanie iminowe oraz obecność większej liczby podstawników o różnych charakterze elektronowym. W zdaniu „W końcowym etapie tworzy się jon iminowy wraz z eliminacją wody, a ostatecznie dochodzi do oderwania protonu z atomu azotu, prowadząc do utworzenia się produktu końcowego – grupy iminowej” (strona 26) atom wodoru odrywa się od a nie



z atomu azotu i tworzy się produkt końcowy, czyli związek z wiązaniem iminowym. W zdaniu „W następnym rozdziale przedstawiony został przegląd literaturowy, mający na celu podsumowanie prac, ukazujących wpływ określonych elementów struktury chemicznej, budujących cząsteczkę na wymienione właściwości fizykochemiczne azometin oraz poliazometin.” autor używa niefortunnego sformułowania ‘budujących cząsteczkę’ zamiast np. obecnych w cząsteczce lub różnych podstawników aromatycznych lub heteroaromatycznych. Zdanie „Na podstawie przedstawionych wyników można było stwierdzić, że grupy naftalenowe (14, 19) oraz bifenyłowe (12) wykazywały mniej korzystne właściwości absorpcyjne, niż ich odpowiedniki fenyłowe (odpowiednio 17 i 10), dla których zarejestrowano położenia pasma λ_{maks} w obszarze mniejszych długości fal.” jest nieprecyzyjne i mylące, lepiej oddałoby sens powyższego zdania stwierdzenie, iż obecność podstawników ...w związkach 23 i 26 spowodowała itd. Kolejne zdanie „Podstawienie tych związków przy pomocy jednej grupy metylowej, bezpośrednio przy wiązaniu iminowym (24, 27) powodowało jednak gwałtowny spadek T_t . Po wprowadzeniu drugiej grupy metylowej (25 i 28), temperatura topnienia związku nieznacznie wzrosła, jednak w dalszym ciągu była mniejsza, niż w przypadku niepodstawionej iminy.” jest niefortunnie skonstruowane sugeruje, iż wiodący centralny motyw zawiera tylko jeden w przypadku związku 24 i 27 podstawnik metylowy a w przypadku związków 25 i 28 dwie grupy metylowe. W przypadku tych struktur należy mówić o obecności podstawników metylowych w określonych pozycjach (np. 2,2') danego podstawnika czy związku. W pacy stosowane jest niepoprawne nazewnictwo organicznych grup funkcyjnych np. fluorenowe, tiofenowe, naftalenowe, difenyłometylowa, eter diefynolowy zamiast fluorenyłowa, tiofenyłowa, naftalenyłowa, difenyłometan, eter difenyłowy. Doktorant w zdaniu „Po okresie 3 dni rozwór mieszaniny poreakcyjnej wytrącono w metanolu, przesączono i przemyto metanolem.” używa sformułowania „w metanolu”, w nomenklaturze chemicznej związek wytrąca się z roztworu. Wydajności reakcji powinny być zaokrąglone do liczb całkowitych np. zamiast 27,66 czy 78,10% powinno być 28 i 78%.

Autor w zdaniu „Ze względu na stosunkowo tanią syntezę,...” użył niezbyt szczęśliwego sformułowania „tania synteza”. Określenie „stosunkowo tania synteza” stosowane przez autora to kolokwializm, ponieważ poprawnie mówimy o tanich lub wysokich kosztach syntezy, a ponadto „tania synteza” to stwierdzenie względne, autor powinien odnieść się do kosztów otrzymywania innych związków np. w obecności drogich katalizatorów.



W części literaturowej na stronie 19 stwierdzono, iż systemy fotowoltaiczne oparte na półprzewodnikach nieorganicznych osiągają najwyższą wydajność konwersji. Czytając ten fragment oczekiwałam przytoczenia konkretnych wartości z literatury w celu porównania z półprzewodnikami organicznymi. W rozdziale 2.3 doktorant nadmienia, iż większość związków stosowanych w optoelektronice to związki otrzymywane głównie w wyniku reakcji sprzęgania. Choć autor dogłębnie omawia grupę związków zawierających w swojej strukturze wiązanie iminowe jako związki stosowane w optoelektronice to brakuje przykładów innych małowymiarowych związków szeroko stosowanych w tej dziedzinie nauki. Autor przedstawia wyższość azometin w porównaniu do ich winylowych odpowiedników (strona 30) postulując, iż mają lepszą fotostabilność bez podania parametrów/danych, które to potwierdzają.

W rozdziale 3.1.4 autor omawia w sposób nieco powierzchowny właściwości optyczne 3 modelowych diamin o ogólnym wzorze DAAz, brakuje głębszej analizy np. porównania maksimów absorpcji w zależności od obecności podstawników w cząsteczce czy różnicy w intensywności absorpcji w zależności od użytego rozpuszczalnika.

W części badawczej doktorant zaobserwował, iż wyższe energie pasma zarejestrowano dla azometin z grupami naftalenowymi (7), bifenyłowymi (6) oraz fenylenowymi (4) (rysunek 32a), gdzie maksima przesunięte są w kierunku dłuższych fal w szeregu ThAz6 → ThAz4 → ThAz7. Autor postuluje, zgodnie z zarejestrowanymi widmami iż obecność grupy bifenyłowej nie wpływa na pozycję pasma absorpcji w porównaniu z podstawnikiem fenyłowym, a co natomiast z grupą naftalenyłową, z rysunku 32 wynika iż maksimum absorpcji jest przesunięte o 11 nm w porównaniu do związków ThAz6 ThAz4.

Zaprezentowane widma absorpcji dla związków ThAz2 i ThAz3 na rysunku 33a nie odpowiadają opisowi, który można znaleźć w tekście a mianowicie „W przypadku azometin sprzężonych z grupami fenyłowymi (PhAz) oraz iminy ThAz sprzężonej z grupami zawierającymi mostek metylenowy widoczne było niewielkie batochromowe przesunięcie obserwowanego pasma, spowodowane wprowadzeniem słabej grupy elektronodonorowej (rysunek 33a).” Nie rozumiem, które związki faktycznie są zaprezentowane na rysunku 33a i omawiane w tekście. Ciekawa sytuacja ma miejsce w przypadku związków ThAz4 i ThAz5 (rysunek 33b) gdzie obecność czterech niewielkich o umiarkowanym charakterze elektronodonorowym grup metylowych w związku ThAz5 choć nie wpływa na położenie maksimów absorpcji to w znacznym stopniu powoduje zmianę intensywności pasm absorpcji co nie zostało w pracy wyjaśnione. Badając wpływ grup



aromatycznych na właściwości fizykochemiczne związków, autor zauważył, iż azometyny PhAz wykazywały większą intensywność emisji niż ich tiofenowe odpowiedniki ThAz. Jednak zarejestrowane widma emisji dla związku zawierającego mostki eterowe (ThAz1) oraz metylenowe (ThAz2), wykazały dużo większą intensywność fotoluminescencji niż ich aryłowe odpowiedniki (odpowiednio PhAz1 i PhAz2) co nie zostało głębiej zanalizowane w części badawczej.

W zdaniu „Wprowadzenie grup metylowych w sąsiedztwie grupy iminowej azometin serii PhAz oraz ThAz skutkowało zmniejszeniem intensywności emitowanego światła (rysunek 38), niezależnie od tego czy fotoluminescencja była wzbudzana falami z zakresu absorpcji $\sigma \rightarrow \pi^*$ lub $\pi \rightarrow \sigma^*$ (która skutkowała emisją $S_0 \leftarrow S_2$), czy też dłuższymi falami, przy których następowała absorpcja $\pi \rightarrow \pi^*$ (po której następuje emisja $S_0 \leftarrow S_1$).” autor niefortunnie postuluje, iż fotoluminescencja była wzbudzana, zamiast związek został wzbudzony falą o długości. W pracy przygotowano, przeprowadzono badania optyczne cienkich warstw poliazometin Paz-TCA. Właściwości optyczne zostały szeroko i dość wnikliwie zanalizowane choć widmo absorpcyjne cienkiej warstwy związku Paz-TCA znacznie odbiega kształtem (brak wykształconych pasm, silna agregacja) co powinno być szerzej omówione. W pracy szeroko i wnikliwie omówiono i przedyskutowano solwatochromizm dla każdej otrzymanej serii związków, gdzie większość z prezentowanych serii związków wykazywała dodatni solwatochromizm lub jego brak. Natomiast w przypadku poliazometyny PAz-DAAz-7, której widma absorpcji wskazały na dodatni efekt solwatochromowy, to pasmo emisji przesunęło się hipsochromowo o 14 nm wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika, co świadczy o ujemnym solwatochromizmie, zjawisko to warte jest dalszych badań i porównania ze związkami o podobnej strukturze. W pracy doktorant przedstawił ciekawe spostrzeżenia dotyczące wpływu długości łańcuchów alkoksyłowych na właściwości optyczne (rysunek 39) gdzie obecność nieznacznie dłuższych łańcuchów w związkach spowodowała znaczny wzrost intensywności emisji co jest intrygujące i warte dalszych badań.

W pracy można znaleźć zwroty anglojęzyczne np. transport intra- i intermolekularny, czy metoda spin on, choć są one nagminnie i powszechnie stosowane to jednak mamy odpowiedniki w języku polskim, czyli transport wewnątrz- i między cząsteczkowy, czy metoda rozwirowania.

Uwagi, które przytaczam i błędy, które wymieniam odnoszą się w znakomitej większości do edytorskiej części prac związanych z przygotowaniem rozprawy doktorskiej. Brakuje natomiast poważnych zastrzeżeń natury merytorycznej. Pod tym względem bowiem praca przygotowana jest



solidnie i pozwala sądzić, że pan Paweł Nitschke jest kompetentnym, dobrze przygotowanym młodym badaczem o bogatym warsztacie i właściwym podejściu do nauki. W tym miejscu chciałam również zwrócić uwagę na bogaty dorobek naukowy pana Pawła Nitschke. Obejmuje on 12 prac opublikowanych w bardzo dobrych i dobrych renomowanych czasopismach naukowych z czego 4 wpisują się w skład rozprawy. Aktywność doktoranta uzupełniają liczne wystąpienia ustne i posterowe, oraz staże zagraniczne. Warto podkreślić, iż pan Paweł Nitschke uczestniczył w realizacji projektu badawczego OPUS oraz brał udział w Polsko-Rumuńskim projekcie naukowym. Ponadto doktorant uzyskał dwukrotnie w 2018 i 2019 roku grant badawczy służący rozwojowi młodych naukowców z CMPW PAN.

Stwierdzam, że przedstawiona praca doktorska przedstawia wnikliwe rozwiązanie problemu naukowego, potwierdzając, iż doktorant jest w pełni ukształtowanym młodym naukowcem o bogatym doświadczeniu i umiejętności prowadzenia samodzielnych badań naukowych. Rozprawa spełnia wymagania określone w art. 13 ust1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2016r. poz. 882 i 1311). W związku z powyższym stawiam wniosek Wysokiej Radzie Naukowej Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie Pana mgr inż. Pawła Nitschke do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Z uwagi na wysoki poziom merytoryczny, obszerność, szeroki zakres zrealizowanych badań, spójną i logiczną interpretację uzyskanych wyników, a ponadto bardzo dobry dorobek naukowy wnioskuję o przyznanie panu mgr inż. Pawłowi Nitschke wyróżnienia.

dr hab. Aneta Słodek, prof. UŚ