



dr hab. Bartosz Szyszko, prof. UWr
Zespół Organicznej Chemii Supramolekularnej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: bartosz.szyszko@uwr.edu.pl
www.bszyszko.pl

Wrocław, 25 listopada 2025

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr. Karola Kozakiewicza

pt. „*Perylene diimide and benzothiadiazole derivatives: design, synthesis, and evaluation of their photosensitizing and photocatalytic activity in the hydrogen evolution reaction*”

Powierzona do recenzji rozprawa doktorska pana Karola Kozakiewicza została wykonana w Katedrze Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod opieką pani prof. dr hab. Beaty Liberek. Funkcję promotora pomocniczego pełnił pan dr hab. Illia Serdiuk, prof. UG.

Rozprawę przygotowano w formie monografii, obejmującej zwięzłe Wprowadzenie, Cel pracy, Część eksperymentalną, Dyskusję wyników, a także Podsumowanie i wnioski oraz Wykaz cytowanej literatury zawierający 93 pozycje. Całość liczy 156 stron. Dla ułatwienia lektury Doktorant otworzył tekst opracowania Wykazem skrótów, po którym zamieszczono Streszczenia w języku polskim i angielskim. Całość zamyka Wykaz osiągnięć Doktoranta, z którego dowiadujemy się, że pan mgr Kozakiewicz jest współautorem dziewięciu artykułów opublikowanych w uznanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, m.in. Journal of Materials Chemistry A/C, ACS Applied Materials & Interfaces, Journal of Catalysis, Journal of Physical Chemistry B oraz Organic & Biomolecular Chemistry. Jest to niewątpliwie dorobek godny podkreślenia, zwłaszcza biorąc pod uwagę wczesny etap kariery naukowej.

We Wprowadzeniu (27 stron) Doktorant w sposób zwięzły przedstawia podstawowe terminy i koncepcje związane z obszarem badań, w tym podstawy procesów fotokatalitycznych, charakterystykę związków o właściwościach fotokatalizatorów i fotosensybilizatorów, a także omawia wybrane przykłady reakcji fotokatalitycznych. Porusza również zagadnienia związane z fotokatalitycznym rozszczepieniem wody. Najwięcej miejsca Autor poświęca jednak klasycznym reakcjom sprzęgania C–C katalizowanym przez kompleksy metali przejściowych, w tym reakcjom Suzuki-Miyaura, Buchwalda-Hartwiga oraz innym pokrewnym. Dobór treści wydaje się nieco przechylony w kierunku tej drugiej grupy zagadnień, zwłaszcza biorąc pod uwagę,



dr hab. Bartosz Szyszko, prof. UWr
Zespół Organicznej Chemii Supramolekularnej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: bartosz.szyszko@uwr.edu.pl
www.bszyszko.pl

że z tytułu rozprawy wynika, iż jej zasadniczym celem jest poszukiwanie materiałów o potencjalnym zastosowaniu w fotokatalizie. Rozumiem jednak, że jako chemik organiczny Doktorant mógł uznać tematykę klasycznych reakcji sprzęgania węgiel-węgiel za szczególnie fascynującą. W tej części rozprawy Doktorant omawia podstawowe mechanizmy reakcji katalizowanych metalami przejściowymi, by następnie przedstawić przykłady ich zastosowania w chemii medycznej, syntezie produktów naturalnych, związków bioaktywnych oraz materiałów dla optoelektroniki. W mojej ocenie Wstęp zyskałby na wartości, gdyby Autor poświęcił więcej uwagi zagadnieniom związanym z projektowaniem układów fotokatalitycznych o pożądanych właściwościach, prawdopodobnie kosztem części dotyczącej klasycznych reakcji sprzęgania, które – z uwagi na tematykę pracy – wydają się zagadnieniem mniej istotnym.

Po nakreśleniu kontekstu badań Doktorant formułuje *Cel pracy*, którym jest zaprojektowanie oraz synteza nowych związków opartych na szkieletach N,N-podstawionego peryleno-3,4,9,10-bis(dikarboksyimidu), a także na rdzeniu benzotiadiazolu aktywnych w reakcjach fotokatalitycznego rozszczepienia wody. Jest to bez wątpienia aktualny kierunek badań, zwłaszcza w kontekście wyzwań środowiskowych oraz nadziei pokładanych w wodorze jako czystym paliwie dla rozwijających się technologii czy transportu.

W części eksperymentalnej rozprawy (38 stron) Autor przedstawia metodykę pomiarów spektrometrii mas, spektroskopii NMR oraz przedstawia opis stosowanych technik chromatograficznych. Następnie przechodzi do omówienia syntezy zaplanowanych związków, w rozdziale 3.1 opisując preparatykę pochodnych perylenodiimidu (PDI), w rozdziale 3.2 – perylenomonoimidu zawierającego tzw. grupę kotwiczącą, natomiast podrozdział 3.3 poświęca pochodnym benzotiadiazolu. Liczba otrzymanych związków jest imponująca – w tej części pracy zaprezentowano charakterystykę ponad 40 pochodnych organicznych. W kilku przypadkach Doktorant napotkał znaczące trudności, zmuszające go do weryfikacji i modyfikacji ścieżek syntetycznych, zanim udało się uzyskać pożądane pochodne w zadowalający sposób. Charakteryzacja większości związków obejmuje pomiary widm ^1H NMR oraz MALDI-TOF. Na tym tle zwraca uwagę brak widm ^{13}C NMR lub wyników analizy elementarnej. Można przypuszczać, że problemy z rejestracją widm węglowych wynikały z niewystarczającej rozpuszczalności badanych związków w chloroformie. W tym kontekście chciałbym zapytać, czy Autor podejmował próby pomiarów w innych rozpuszczalnikach, takich jak $\text{DMSO-}d_6$, które zwykle poprawiają



dr hab. Bartosz Szyszko, prof. UWr
Zespół Organicznej Chemii Supramolekularnej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: bartosz.szyszko@uwr.edu.pl
www.bszyszko.pl

rozpuszczalność, bądź rozważał modyfikacje strukturalne ułatwiające zarówno pełniejszą charakteryzację spektroskopową, jak i późniejsze badania katalityczne. Moje zaciekawienie wzbudził również opis widm MALDI-TOF dla niektórych związków, np. **A4** i **A7**, w których Autor sugeruje jonizację poprzez przyłączenie kationu H_2^+ ($[M+2H]^+$). Wydaje się, że jest to mechanizm jonizacji odbiegający od najczęściej obserwowanych, dlatego zwracam się z prośbą o komentarz dotyczący charakterystycznych dla tej grupy związków mechanizmów jonizacji w warunkach eksperymentu MALDI. W odniesieniu do opisu widm 1H NMR podawanie wartości statych sprzężenia z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku wydaje się nadmiarowe.

Główną część rozprawy Doktorant poświęcił dyskusji uzyskanych wyników (56 stron). Co interesujące, ta część rozpoczyna się od podrozdziału 4.1, w którym Autor wprowadza podstawowe terminy, takie jak „układ fotokatalityczny” czy „fotokatalizator” – zagadnienia te wydają się jednak bardziej adekwatne dla części wstępnej pracy. W podrozdziale 4.2.1 Doktorant wyjaśnia motywację do badania pochodnych PDI w kontekście fotokatalitycznego wytwarzania wodoru, wskazując m.in. na ich szerokie pasma absorpcji, stosunkową łatwość syntezy oraz podatność na modyfikacje strukturalne. W rozdziale 4.2.2 przedstawiono krótki opis przeprowadzonych obliczeń TD-DFT, które pozwoliły Autorowi przewidzieć dominujące przejścia elektronowe w projektowanych strukturach i zawęzić liczbę związków do tych najbardziej obiecujących pod kątem zastosowań fotokatalitycznych. Zasadnicza część rozprawy dotyczy syntezy i charakteryzacji otrzymanych pochodnych. W rozdziale 4.2.3 Autor opisuje pochodne PDI o charakterze donorowo-akceptorowym, które poddano badaniom w reakcji HER (ang. hydrogen evolution reaction). Zaobserwowano, że związek **A4** wykazuje aktywność katalityczną, jednak ulega fotowysielaniu. Autor podjął próbę izolacji i identyfikacji produktu fotowysielania, sugerując, że może on zawierać dwa jony platyny (rys. 22). Zastanawiam się, czy Autor mógłby przywołać jakieś przykłady podobnych związków opisanych w literaturze na potrzeby dyskusji o strukturze takich kompleksów. Przedstawiona na rysunku liniowa koordynacja Pt(II) wydaje się uproszczeniem przyjętym na potrzeby dopasowania składu pierwiastkowego w interpretacji widma mas. W rozdziale 4.3 Autor omawia analogi PDI, do których celowo wprowadzono atomy halogenów – chloru lub bromu (**A9** – **A12**). W tym kontekście interesuje mnie, czy próbował on otrzymywać odpowiednie pochodne w drodze dwuetapowej, tj. poprzez halogenowanie kwasu boronowego, a następnie wykonanie reakcji sprzęgania C–C, zamiast bezpośredniego halogenowania pochodnej PDI. Ciekawi



dr hab. Bartosz Szyszko, prof. UWr
Zespół Organicznej Chemii Supramolekularnej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: bartosz.szyszko@uwr.edu.pl
www.bszyzsko.pl

mnie również, czy w tym ostatnim przypadku zaobserwowano konkurencyjne halogenowanie rdzenia PDI. W dalszych częściach Autor opisuje szereg pochodnych PDI zawierających grupy kotwiczące, a także związki oparte na szkielecie benzotiadiazolu. Przedstawiono również analizę właściwości otrzymanych związków w reakcjach fotokatalitycznego rozszczepienia wody, dowodząc, dla części z nich – m. in. **B12** i **B13** oraz pochodnych benzotiadiazolu – planowanej aktywności. W niektórych fragmentach tej części rozprawy, np. w dyskusji na stronie 99 czy 119, Autor zwraca uwagę na trudności w interpretacji widm ^1H NMR wynikające z nakładania się sygnałów. W związku z tym chciałbym zapytać, czy podjęto próby rejestracji dwuwymiarowych widm korelacyjnych, które mogłyby znacząco ułatwić przypisanie sygnałów do poszczególnych protonów w badanych związkach.

W toku przygotowania tak obszernego tekstu Autorowi nie udało się całkowicie uniknąć usterek edytorskich ani pewnych skrótów myślowych. W kilku miejscach widoczne są problemy z formatowaniem – m.in. zastosowanie innego niż w pozostałej części pracy kroju czcionki, różnej grubości wiązań oraz niejednorodnej wielkości wzorów na schematach, a także niespójności w numeracji podrozdziałów. W części eksperymentalnej Autor raz stosuje kropkę, a raz przecinek jako separator części dziesiętnych – Recenzentowi nie przeszkadza żadna z tych form zapisu, o ile jest używana konsekwentnie w całym tekście. W niektórych fragmentach edytor tekstu wyraźnie „zaprotestował”, jak np. na stronie 128 w czwartej linii. Zauważyłem również jedno miejsce, w którym pozostawiono aktywny tryb śledzenia zmian. Aby zadośćuczynić obowiązkowi ciążącemu na Recenzencie, wybrane usterki zestawiam poniżej:

nr strony	fragment tekstu
14	[...] or formation of in situ formation...
15	[...] Hydrogen Evolution Reaction (HER)...
29	steric hinderance
35	Scheme 26 [...] of Palladiu-catalysed...
38	Scheme 34 [...] sensithizer...
46 i później	Wyraz „thru” jest kolokwializmem, szczególnie w tekście akademickim.
87	Sacrificial reagent [...] – niedokończone zdanie
88	[...] higher number of excited photosensitized...
89	Good absorption of light
111	Scheme 44 [...] coupling rection.
118	patter of substitution
120	Podpis Fig. 28 – formatowanie wzorów



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Bartosz Szyszko, prof. UWr
Zespół Organicznej Chemii Supramolekularnej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: bartosz.szyszko@uwr.edu.pl
www.bszyzsko.pl

130	[...] around 3500.(Figure 37)
130	24 hours.(Figure 38)
133	[...] geometries of the six benzothiadiazole derivatives which were based on the COFs. (znaczenie tego zdania nie jest dla mnie jasne)
135	(C2, C3, C5, C6)
136	Scheme 49 – warunki pod strzałką
140	butylnaphthalene

Podsumowując, rozprawa doktorska pana mgr Karola Kozakiewicza stanowi interesujące i wartościowe opracowanie dotyczące związków organicznych o potencjalnym zastosowaniu w reakcjach fotokatalitycznego rozszczepiania wody i wytwarzania wodoru. Doktorant przedstawił w niej nowe drogi syntezy szeregu oryginalnych i ciekawych pochodnych opartych na szkielecie PDI, których otrzymanie często wymagało znacznego nakładu pracy i pokonania trudności syntetycznych. W związku z powyższym uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. Karola Kozakiewicza **spełnia wymogi stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora nauk chemicznych** określone w art. 187 ust. 1-3 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r., z późniejszymi zmianami. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie pana mgr. Karola Kozakiewicza do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

Z wyrazami szacunku,