

Prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec
Emerytowany profesor
Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach

Ocena pracy doktorskiej Pana mgr Karola Kozakiewicza pt.:
**"Perylene diimide and benzothiadiazole derivatives: design, synthesis, and evaluation of their
photosensitizing and photocatalytic activity in the hydrogen evolution reaction"**

Dysertacja Pana mgr Karola Kozakiewicza zawiera wszystkie niezbędne elementy (patrząc zarówno od strony formalnej jak i merytorycznej), jest podzielona na rozdziały, które będę kolejno komentować.

W streszczeniu Autor stwierdza, iż tożsamość związków potwierdził za pomocą analizy HRMS i ^1H NMR. Otóż to za mało, by potwierdzić strukturę - niezbędne są analizy ^{13}C NMR, takie są dziś wymagania w syntezie organicznej. Ponieważ jednak celem pracy była kataliza, nie zaś synteza organiczna przyjmijmy, iż prawdopodobieństwo by za otrzymanymi substancjami, pochodnymi perylenobisimidu i tiadiazolu, kryły się w rzeczywistości inne struktury niż te założone przez Doktoranta jest bardzo niskie. Dodatkowo brak obrazów widm ^1H NMR praktycznie uniemożliwia ocenę czystości otrzymanych pochodnych - problem ten pojawi się jeszcze w dalszej części mojej recenzji.

Rozdział 1. Introduction. Skomentuję poszczególne podrozdziały, bo dotyczą odrębnych zagadnień - kluczowych dla badań własnych Doktoranta.

Podrozdział 1.1. Jest dobrze napisany, ciekawy, wprowadzający czytającego w sedno naukowego problemu pracy - fotokatalizy, fotokatalizatorów, fotouczulaczy i fotokatalitycznego wytwarzania wodoru z wody. W podrozdziale 1.2. przedstawiono kluczowe zagadnienia dotyczące fotokatalitycznego wytwarzania wodoru z wody, w tym mechanizmy tych przemian - wg. mnie w sposób skrótowy ale ciekawy i wystarczający - dla czytającego.

Podrozdział 1.3. Uważam, iż jest nazbyt rozbudowany - dysertacja nie jest poświęcona badaniom nad reakcjami sprzęgania, szczególnie nad ich mechanizmami. Reakcje te, typowe gdy chodzi o rozwiązania laboratoryjne są wykorzystywane, nawet są bardzo ważne, ale ... nie o tym jest praca. Wiem, Doktorant opracował ciekawy wariant reakcji Suzuki-Miaury, doceniam to (!) ale ... moja sugestia odnośnie do selekcji materiału pozostaje w mocy. Zdecydowanie ważniejsze i bardziej odpowiadające treści dysertacji, tj. jej fragmentu odnoszącego się do sprzęgań, byłoby przedstawienie kilku prac omawiających wpływ donorowo-akceptorowych i sterycznych parametrów ligandów w ligandach fosfinowych, na chemo-, stereo- i regioselektywność sprzęgań - np. Suzukiego-Miaury. Ponadto cytowana literatura odnosząca się do sprzęgania Suzukiego-Miaury to tylko 4 pozycje, brak prac z ostatnich lat, najnowsza jest z 2016 roku. Czy nie uważa Pan, Panie Magistrze, iż zacytowanie poniższych prac (proponuję tylko prace z 2025 i jedna z 2024) byłoby pożyteczne:

1. Recent Advances in Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions: Exploration of Catalytic Systems, Reaction Parameters, and Ligand Influences: A Review, February 2025, Journal of Organometallic Chemistry 1030(19):123569, DOI:10.1016/j.jorganchem.2025.123569, Dana Ali Kader et al.
2. Cyclization by Intramolecular Suzuki-Miyaura Cross-Coupling-A Review, Carolina Caso and Karl-Heinz Altmann, Chem. Eur. J., 2024, doi.org/10.1002/chem.202402664.
3. Direct Suzuki-Miyaura cross-coupling of C(sp²)-B(dan) bonds: designed in pursuit of usability, Hiroki Andoh, Ryo Nakagawa, Tatsuya Akutagawa, Eiko Katata and Teruhisa Tsuchimoto, *Org. Chem. Front.*, 2025,12, 3759-3774.
4. Highly Active Catalyst for Suzuki-Miyaura Coupling to Form Sterically Demanding Biaryls: Electronic Control of Pd through the Secondary Interaction Using a Buchwald-Type Ligand Bearing a Fluorinated Aryl Ring, Toshinobu Korenaga, Hikaru Obata, Satsuki Moriya, Yuto Sakaizawa, *Org. Lett.* 2025, 27, 25, 6588-6592, <https://doi.org/10.1021/acs.orgle>.
5. Lessons Learned during 50 kg Manufacturing of Suzuki-Miyaura Coupling Reaction, Yuhei Yamamoto, Kotaro Yamaguchi, Kentaro Yaji, this: *Org. Process Res. Dev.* 2025, 29, 9, 2339-2345, <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.5c00207>; Published August 18, 2025.
6. A linear non-halogenated polymer donor via Suzuki-Miyaura coupling for organic solar cells, Zhili Chen, Bingyan Yin, Baoqi Wu, Yuchuan Tian, Junyu Li, Xiang Gao, Zhiliang Huang, Zhitian Liu, Fei Huang, Yong Cao and Chunhui Duan, *Chem. Commun.*, 2025, 61, 10150-10153.
7. Synthesis of new nicotinaldehyde derivatives via Pd(0) catalyzed suzuki coupling with structural characterization and co-combined computational-experimental evaluation against oral pathogens, Amanullah, Fazal Ur Rehman, Ume Aiman, Safia Obaidur Rab, Sophia Awais, Rabia Baloch, Muhammad Adeel, Niamat Ullah, Muhammad Akmal Farooq, Hafiz Amir, Ali Kharal, Muhammad Ismail & Adnan Amin, *Scientific Reports* volume 15, Article number: 22205 (2025).
8. Suzuki-Miyaura coupling reaction: Blue-yellow emitting AIE active dyes for organic electronics, Reshma J. Pandhare, Sajeev Chacko, Rajesh M. Kamble, Journal of Luminescence, Volume 277, January 2025, 120899.
9. Exploring the Dynamics of Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions via Single-Molecule Fluorescence Microscopy: Catalytic Efficiency from SM-TOF Measurements, Izadora F. Reis, Marcelo H. Gehlen, *J. Phys. Chem. C* 2025, 129, 8, 4052-4058.
10. Sustainable Heck-Mizoroki and Suzuki-Miyaura reactions mediated by aqueous palladium nanoparticles and imidazolium-sulfonate additives, Elvis N. Nishida, Laíze Zaramello, Roberta R. Campedelli, Mateus H. Keller, Raphael Moreira and Bruno S. Souza, *New J. Chem.*, 2025,49, 4530-4537.

Także dwa niżej wymienione podrozdziały, tj. "Applications of palladium-catalysed couplings in the synthesis of natural products" oraz "Uses of Palladium-catalysed couplings in optoelectronic applications" są bardzo słabo wyposażone w cytaty literaturowe (ref. 66-70). I tu mam dla Doktoranta propozycje adekwatnych, najnowszych cytowań:

1. Sonication-Enhanced Suzuki-Miyaura Cross-Coupling for Efficient Diflunisal Production: A Combined Experimental and Theoretical Investigation, Shengjun Wang, Zhimin Wu, Rong Li, *ACS Omega* 2025, 10, 27, 29605-29614, <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c03176>.

2. Mastering palladium-catalyzed cross-coupling reactions: the critical role of in situ pre-catalyst reduction design, Tommaso Fantoni, Chiara Palladino, Riccardo Grigolato, Beatrice Muzzi, Lucia Ferrazzano, Alessandra Tolomelli and Walter Cabri, *Org. Chem. Front.*, 2025, 12, 1982-1991.

Panie Magistrze: czy podziela Pan mój pogląd, iż dobrze byłoby, by te prace znalazły się w rozprawie? Dalsze cytowania do powyższych podrozdziałów znaleźć można - jak sądzę - wśród tych kilkunastu prac pokazanych przeze mnie powyżej.

A ponadto: "The Buchwald coupling reaction was used in synthesis of many OLED (Organic Light Emitting Diode) emitters". To zdanie jest tylko pozornie trafne. Otóż tytułowe sprzęganie zostało tu wykorzystane w sposób zgodny z intencją Twórcy tego znakomitego narzędzia chemii organicznej tj. do aminowania. Produkty tych reakcji zostały wykorzystane jako nanomateriały w organicznej elektronice ale równie dobrze mogły być badane pod innym kątem. Chodzi mi o precyzję w definiowaniu relacji pomiędzy wstępem literaturowym (state-of-the-art), a badaniami własnymi.

Generalnie cały fragment pracy poświęcony różnym reakcjom katalizowanym przez kompleksy palladu uważam za stanowczo nazbyt rozbudowany i tym samym wyeksponowany. I wcale nie dlatego, że to nie ważne, ale dlatego, iż Autor nie prowadził badań nad tymi przemianami, w szczególności nad ich mechanizmami. Pan je efektywnie stosował - i chwala Panu za to, ale sam Doktorant potwierdza pośrednio, iż moje uwagi są na rzeczy: w rozdziale dotyczącym badań własnych nie ma nic, co by sugerowało głębsze badania nad reakcjami sprzęgania (zwłaszcza ich mechanizmami). Po prostu zastosowano to narzędzie w syntezach - i świetnie. I jeszcze uwaga techniczna: w pozycji lit. 44 brakuje czasopisma, roku, vol. stron - oto pełne cytowanie - "Recent Applications of the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction in Organic Synthesis, November 2002, *Tetrahedron*, 58(48):9633-9695, DOI:10.1016/S0040-4020(02)01188-2, Authors: (nie wymieniam, łatwo znaleźć....).

I jeszcze jedna ważna uwaga, gdy chodzi o studia literaturowe: powinno być prezentacją aktualnego stanu wiedzy, a tym samym stanowić aktualne otoczenie naukowe, z którego wylonił się problem badawczy danej pracy (doktoratu, publikacji, patentu). Ponadto, a jest to równie ważne, taka wszechstronna, aktualna (do wręcz ostatnich dni) analiza stanu wiedzy umożliwia pokazanie wagi problematyki podjętej przez Autora. Tymczasem spośród 93 zacytowanych w dysertacji prac tylko 16 to cytaty z lat 2021-2025 - komentarz zbędny.

Rozdział 2 - "Aim of the work". Nie komentuję p.2.1 Introduction, bo ma charakter raczej populistyczno-ideologiczny, nie zaś odnoszący się do samej dysertacji, a to jej ocena jest zadaniem recenzenta. Nie oznacza to wcale, iż wytwarzanie energii, w tym otrzymywanie wodoru inaczej niż dotychczas nie jest ważne, a przede wszystkim ciekawe z naukowego punktu widzenia. Jest i fundamentalnie ważne i bardzo ciekawe - jako obszar badań podstawowych i stosowanych. Ale polecam bardziej wyważony komentarz uwzględniający potrzeby (miliony ton) i możliwości danej technologii, szczególnie na tle takich metod jak konwersja metanu parą wodną, konwersja węgla parą wodną, elektroliza wody i NaCl, procesy dehydrogenacji.

Podpunkt 2.2. Aim of the work, c.d. Jasno przedstawiony, nie wymaga komentarza. Kolejny, 2.3. Target compounds - przedstawiono struktury pochodnych imidowych i diimidowych oraz pochodne benzotiadiazolu. Brakuje mi w tym punkcie uzasadnienia wyboru struktur, tj. wyboru grup funkcyjnych związanych z rdzeniem perylenowym oraz benzotiadiazolowym - lub chociażby wskazania, gdzie to uzasadnienie jest w pracy. Tak, wiem, dalej jest analiza obliczeń

DFT i wnioski z niej wynikające - to bardzo dobre podejście. Jednakże przydałoby się uzasadnienie dlaczego takie akurat struktury - chodzi mi o dobór podstawników były liczone.

Rozdział 3. Experimental section. Część eksperymentalna pracy to 42 strony, na których Doktorant opisał syntezę pochodnych perylenobisimidu oraz benzotiadiazolu. Doceniam ogrom prac syntetycznych, trudnych - szczególnie gdy chodzi o struktury niesymetryczne oraz czystość związków. Ta ostatnia uwaga dotyczy w szczególności dużych, rozbudowanych struktur. Jednakże dostrzegam także (ponownie zwracam na to uwagę) brak analiz ^{13}C dla większości zsyntezowanych pochodnych oraz brak samych widm ("obrazków") - nawet ^1H . Zatem proszę Doktoranta, by w ramach odpowiedzi na moją recenzję zaprezentował widma wybranych przez siebie związków - powiedzmy 4 pochodnych PDI i 4 pochodnych benzotiadiazolu - zarówno ^1H jak i ^{13}C NMR. Proszę, by wśród wybranych struktur były te bardziej i najbardziej złożone, nie te proste.

Rozdział 4. Results and discussion. Ten kluczowy fragment dysertacji zaczyna się od krótkich ale ważnych i wystarczających definicji podstawowych pojęć istotnych dla tej części pracy i rzecz jasna całej dysertacji (p.4.1). Jest też pokazany "Mechanism of photosensitizer assisted and photocatalytic HER" i - co szczególnie ważne - jak można poprawić efektywność całego procesu, czyli na jakie elementy, etapy, można wpływać, by finalny efekt był lepszy. To ważny element dysertacji pomagający czytającemu zrozumieć/ocenić intencje Autora/plan badawczy Autora i wprowadzający do wyników badań własnych Doktoranta.

Punkt 4.2.1. Why perylenediimides? Doktorant wyjaśnia dlaczego wybrał tę grupę związków - w sposób zadawalający, ale wg. mnie można to było zrobić lepiej: pokazać jakie pozycje w strukturach bazowych i jak można modyfikować (koniecznie rysunek), jakie są znane i mogą być efekty tych modyfikacji. Proponuję lekturę pracy przeglądowej z 2020 - o strategii piekspansji PDI oraz innych PAHs.

P.4.2.2. W tym bardzo ważnym i niewątpliwie ciekawym podpunkcie Autor opisuje efekty zastosowania wyników obliczeń DFT do planowania struktur pochodnych PDI przewidzianych do badań fotokatalitycznych. Niewątpliwie, zastosowanie DFT do projektowania struktur o oczekiwanych właściwościach to dziś kluczowy element badań naukowych. Mam trzy pytania: a) dlaczego wybrano fluor oraz SO_2NMe_2 jako EWG? b) czy np. brom nie byłby lepszy od fluoru, a grupa nitrowa lub acetylowa od sulfonowej? c) czy przy wyborze grup EWG oraz EDG kierowano się wartościami stałych sigma podstawników?

P.4.2.3. Synteza pochodnych PDI. Czy sprawdzono i jak to zrobiono, czystość prekursora - bo synteza tej dibromopochodnej, w tym szczególnie wydzielenie oczekiwanego regioizomeru, to ogromne wyzwanie, wedle mojej wiedzy. Z uznaniem patrzę na struktury i liczbę zsyntezowanych pochodnych - to spore osiągnięcie Autora, jednakże ten brak analiz ^{13}C ... to trudne do zaakceptowania dla organika. Polecam na przyszłość oszczędzić takich emocji czytającemu.

P.4.2.4. Photoactivation of PDI – formation of the molecular catalyst. To niezwykle ważny i ciekawy element dysertacji - godny uznania, bowiem Doktorantowi udało się zaobserwować powstawanie aktywnej formy kompleksu platyny z pochodną PDI - jako wyniku rozszczepienia wiązania N-O w motywie imidowym i następnej koordynacji. Ale poniższe publikacje, czy i gdzie by Pan zacytował, Szanowny Doktorancie:

1. Sustainable and cost-efficient hydrogen production using platinum clusters at minimal loading, Hongliang Zeng, Zheng Chen, Qiu Jiang, Qingtian Zhong, Yuan Ji, Yizhen Chen, Jiawei Li, Chunxiao Liu, Runhao Zhang, Jialin Tang, Xiaoxia Xiong, Zhongyue Zhang, Zhaoyang Chen, Yizhou Dai, Chengbo Li, Yinfang Chen, Donghao Zhao, Xu Li, Tingting Zheng, Xin Xu & Chuan Xia, *Nature Communications*, volume 16, Article number: 4314 (2025); pub 9 may 2025
2. Low-valence platinum single atoms in sulfur-containing covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution, Liangjun Chen, Guinan Chen, Chengtao Gong, Yifei Zhang, Zhihao Xing, Jiahao Li, Guodong Xu, Gao Li & Yongwu Peng *Nature Communications*, volume 15, Article number: 10501 (2024).

Podrozdział 4.3. - jest poświęcony chlorowanym i bromowanym pochodnym PDI, ich syntezie i wpływowi ciężkich atomów na proces HER. Po pierwsze, to nie sadzę, by chlor mógł być zaliczony do ciężkich atomów? Po drugie, nie widzę ani widm ¹H (mam na myśli "obrazki") ani widm ¹³C- w tym przypadku, tzn. ¹³C, nie ma tych analiz wcale!? Dlaczego? Dalej: dobór grup solubilizujących uważam za nietrafny - potężny pi-stacking w przypadku tak rozległych struktury pi-elektronowych powinien być przewidywany. Tylko grupy alkilowe typu jaskółczego ogona, ale też bardzo rozbudowane mogły zapewnić wymaganą rozpuszczalność. Finalnie okazało się, iż otrzymane pochodne nie spełniły oczekiwań, nie zaobserwowano efektu ciężkich atomów. Ale to już nie jest krytyka Doktoranta - tak to bywa (najczęściej) w badaniach naukowych.

Podrozdział 4.4 "Donor-acceptor perylene diimides for co-catalysis with TiO₂-platinum nanoparticles". W tym fragmencie pracy Autor opisuje swoje próby zwiększenia efektywności oprocesu HER poprzez zastosowanie nacząstek platyna-ditlenek tytanu zawierających na powierzchni pochodne perylenodiimidu typu donor akceptor. Uzasadnienie tego etapu badań jest przekonujące, jednakże niewątpliwie trudny etap syntezy aż dziesięciu układów typu donor-akceptor jest problematyczny dla recenzenta. Dlaczego? (Znow) Brak widm ¹H NMR - mam na myśli obrazy widm, uniemożliwia, a na pewno ogromnie utrudnia ocenę tego fragmentu pracy. No i znow brak widm ¹³C NMR?! Testy katalityczne pokazały, iż idea użycia tytułowych układów katalitycznych okazała się bardzo dobra - szczególnie efektywny był PDI zawierający motywy karbazolowe. Ale dlaczego te akurat grupy były tak efektywne? Czy Autor ma tu jakąś hipotezę? Bo te cztery linijki komentarza do testów katalitycznych nie mogą być satysfakcjonujące, szczególnie jeśli wziąć pod uwagę ogromny wysiłek włożony w syntezy pochodnych PDI.

Podrozdział 4.5.: "Chlorinated and brominated perylene diimides with donor-acceptor motif with anchor (B11-B15)". Zachęcony aktywnością B5 tj. pochodnej PDI z motywem karbazolowym Doktorant zaprojektował, a następnie zsyntezował szereg pochodnych PDI zawierających z jednej strony grupę karboksyfenylo-, zaś z drugiej karbazylo-, dodatkowo wyposażoną w ciężkie atomy (brom lub jod). Wybór struktur do badań był efektem analizy wyników obliczeń DFT - co jest godne uznania. Podobnie jak poprzednio trudno skomentować precyzyjnie wyniki syntez - brak analiz ¹³CNMR oraz brak obrazów ¹H NMR zniechęca do głębszych analiz. Otrzymane pochodne wykorzystano z powodzeniem jako fotouczulacze w procesie HER z udziałem nanocząstek TiO₂-Pt. Co ważne i godne uznania, tym razem efekt ciężkich atomów uwidocznił się dobitnie - TON wzrósł ok. 10-krotnie w porównaniu do związków nie zawierających jodu lub bromu. W przypadku tych układów słaba rozpuszczalność pochodnych PDI oraz pi-stacking nie odgrywały zapewne takiej roli jak w uprzednio opisanych układach. Ale to tylko moje przypuszczenie.

Podrozdział 4.6. Jest w pracy podrozdział zatytułowany "Why PDIs" - więc analogicznie należało/można by zatytułować 4.6.: "Why Benzothiadiazole"? Gdy chodzi o BTDA to znalazłem tylko jedno cytowanie - 2020: "Chen *et al.*, "Modulating Benzothiadiazole-Based Covalent Organic

Frameworks via Halogenation for Enhanced Photocatalytic Water Splitting,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, no. 39, pp. 16902–16909, Sep. 2020, doi: 10.1002/anie.202006925. Tymczasem chemia i zastosowania benzotiadiazoli są bardzo bogate i jest wiele, nawet bardzo wiele publikacji w tej tematyce - wg. mnie należało zacytować przynajmniej te najnowsze, powiedzmy z ostatniej pięciu lat. Myślę, że podrozdział 4.6 powinien zawierać poniższe cytaty literaturowe:

1. Emission Library and Applications of 2,1,3-Benzothiadiazole and Its Derivative-Based Luminescent Metal–Organic Frameworks, Chao-Qin Han, Xiao-Yuan Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, Volume 64, Issue 2 January 10, 2025, e202416286, <https://doi.org/10.1002/anie.202416286>.
2. Unravelling the photobehavior of a 2,1,3-benzothiadiazole-based HOF and its molecular units: experimental and theoretical insights into their spectroscopic properties in solution and in the solid state, Mario de la Hoz Tomás, Juan Ángel Organero, Maria Rosaria di Nunzio, Taito Hashimoto, Ichiro Hisaki and Abderrazzak Douhal, *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12, 9112-9129.
3. Benzothiadiazole-based donor–acceptor covalent organic framework for photocatalytic hydrogen generation, Amit Nagar, Gulshan Singh, Akhtar Alam, Pradip Pachfule and C. M. Nagaraja, *Sustainable Energy Fuels*, 2025, 9, 1885-1894 Feb 2025
4. Fluorene Oligomers Featuring a Central 2,1,3-Benzothiadiazole Unit with High Photoluminescence Quantum Yield and Amplified Spontaneous Emission, Philipp J. Welscher, Ulrich Ziener, Alexander J. C. Kuehne, *Macromolecules* 2025, 58, 5, 2730–2735

Autor wyjaśnia "dlaczego benzotiadiazole", przekonująco, niewątpliwie. Ponadto wybór struktur do syntezy wynika z analizy wyników obliczeń DFT - bardzo to doceniam. Co do syntezy wybranych struktur to.... jak poprzednio, analizy NMR, brak widm ¹³C i brak obrazów ¹H. Jak ocenić takie analizy, tzn. ich poprawność, odpowiednią jakość? Weryfikacja fotokatalitycznych właściwości wykazała, iż otrzymane pochodne benzotiadiazolu są przydatne do procesu HER - jako fotouczulacze dla nanocząstek TiO₂-Pt (pochodne C1 i C4) lub jako GDQ (C2, C5). Wyniki testów katalitycznych należy uznać za osiągnięcie Autora - godne podkreślenia.

Rozdział 5. Summary and Conclusions. Podsumowanie i konkluzje zawierają faktycznie wszystkie dokonania Doktoranta, wszystkie sukcesy pracy. Jednakże wolałbym, by nie były tak suche i skrótowe, np. gdy Autor pisze o syntezie pochodnych perylenobisimidu przydałby się wzór ogólny/wzory ogólne otrzymanych związków i podstawniki/grupy funkcyjne wprowadzane do struktury bazowej. To nie jest conclusion zamykające publikację gdzie wymaga się, i to stanowczo, maksymalnej skrótowości, zwięzłości, lecz podsumowanie, wnioski końcowe dysertacji. Recenzent woli (przynajmniej ja) by podać te kończące, podsumowujące i pokazujące wartość pracy treści, w sposób jak najbardziej przyjazny, czytelny, nie wymagający wracania do opisu wyników. Poniżej kilka uwag szczegółowych do tego rozdziału.

W punkcie/podpunkcie 6 tego rozdziału Autor stwierdza, "I optimized synthesis of series" jest to nieupoważnione bowiem żadna procedura optymalizacyjna nie była stosowana. Były to udane i zakończone sukcesami próby syntezy chloro- bromo- i jodo-pochodnych PDI (**B11-B15**) w możliwie korzystnych warunkach, z wysokimi wydajnościami.

Z kolei w punkcie/podpunkcie 10 (nadal rozdział 5) Doktorant podkreślił swój sukces gdy chodzi o, cytując: "Suzuki coupling conditions for the synthesis of benzothiadiazole derivatives, particularly for substrates containing amino groups". Zastosowanie tris-(*o*-tolilo)fosfiny i 18-

korony-6 dało znakomite rezultaty - tak, to niewątpliwie duże osiągnięcie Doktoranta w dziedzinie syntezy organicznej.

Generalnie, widać, iż zrealizowana praca jest ciekawa, wnosi szereg elementów nowości naukowej do zagadnienia otrzymywania wodoru na drodze fotokatalitycznego procesu rozszczepiania wody. Odnotowano korzystny wpływ pochodnych PDI na proces HER, wykazano, iż obecność ciężkich atomów zwiększała efektywność procesu (dla układów TiO₂/Pt), zaś pochodne benzotidiazole były efektywnymi fotokatalizatorami procesu HER należącymi do metal-free catalytic systems.

Rozdział 6. References. Spis literatury obejmuje 93 pozycje - co nie jest zbyt wiele zważywszy na fakt, iż problematyka pracy jest bardzo aktualna, wiele zespołów naukowych na świecie się nią zajmuje. Widzę też braki gdy chodzi o literaturę z ostatniego okresu - tylko dwie publikacje z roku 2024 i ani jednej z 2023 oraz 2025. Poniżej zamieszczam wybrane, znalezione przeze mnie (bez specjalnego wysiłku) prace - praktycznie tylko z roku 2025 (plus jedna pub. z 2024). Czy Autor dysertacji podziela moją opinię, iż byłoby dobrze, by znalazły się w rozprawie? Chociażby po to, by pokazać, iż wytwarzanie wodoru inaczej niż z węgla (konwersja parą wodną), a przede wszystkim z metanu (też konwersja parą wodną), jest intensywnie badane.

1. Recent advances in lanthanide-based metal-organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution applications, Peter Danita Patricia and Rajadurai Vijay Solomon, *Energy Adv.*, 2025,4, 597-623
2. Covalent organic framework without cocatalyst loading for efficient photocatalytic sacrificial hydrogen production from water, Xuejiao Du, Haifeng Ji, Yang Xu, Shiwen Du, Zhaochi Feng, Beibei Dong, Ruihu Wang, Fuxiang Zhang, *Nature Communications* volume 16, Article number: 3024 (2025).
3. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 115, 2 April 2025, Pages 113-130, Photocatalytic hydrogen evolution: Recent advances in materials, modifications, and photothermal synergy, Jinwei Zhou, Yutong Tian, Huiquan Gu, Baojiang Jiang.
4. Effect of Ultra-Small Platinum Single-Atom Additives on Photocatalytic Activity of the CuO_x-Dark TiO₂ System in HER, E.D. Fakhrutdinova et al., *Nanomaterials* 2025, 15(17), 1378; <https://doi.org/10.3390/nano15171378>; Published: 6 September 2025 .
5. Artificial intelligence-driven advances in photocatalytic hydrogen production, Leandro Goulart de Araujo and David Farrusseng, *New J. Chem.*, 2025,49, 6888-6913.
6. Controlling crystallization in covalent organic frameworks to facilitate photocatalytic hydrogen production, Zheng Lin, Xiangkun Yu, Zijian Zhao, Ning Ding, Changchun Wang, Ke Hu, Youliang Zhu, Jia Guo, *Nature Communications* volume 16, Article number: 1940 (2025).
7. Next frontier in photocatalytic hydrogen production through CdS heterojunctions, Aminul Islam et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 101, 3 February 2025, Pages 173-211.
8. Predictive Modeling of Photocatalytic Hydrogen Production: Integrating Experimental Insights with Machine Learning on Fe/g-C₃N₄ Catalysts, Bahriyenur Arabacı, Rezan Bakır, Ceren Orak, Aslı Yüksel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2025, 64, 10, 5184-5199.
9. Unlocking the potential of chemical-assisted water electrolysis for green hydrogen production, Jiwoo Lee, Sol A. Lee, Tae Hyung Lee, Ho Won Jang, *Ind. Chem. Mater.*, 2025,3, 277-310.

10. Economic and environmental competitiveness of multiple hydrogen production pathways in China, Guangyao Fan, Hui Zhang, Bo Sun & Fengwen Pan *Nature Communications* volume 16, Article number: 4284 (2025).
11. International Journal of Hydrogen Energy, Volume 111, 20 March 2025, Pages 319-341; Green hydrogen for a sustainable future: A review of production methods, innovations, and applications, C. Anand, et al.
12. Materials and systems for large-scale photocatalytic water splitting, Takashi Hisatomi, Taro Yamada, Hiroshi Nishiyama, Tsuyoshi Takata & Kazunari Domen, *Nature Reviews Materials* volume 10, pages 769–782 (2025).
13. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 685, May 2025, Pages 165-172, Integration of platinum nanoparticles and Pd-porphyrin photosensitizer into a metal–organic framework for effective photocatalytic hydrogen evolution, Lina Xiao, Qiuping Zhang, Xinzhi Wang, Bowen Li, Xiaoyan Li, Xiaojian Yang, Wenxuan Li, Hao Zhang.
14. Carbon-supported platinum-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution, Qiuyue Yang, Jilan Zeng, Guowei Yang, Xinran Sun, Xiahui Lin, Kunlong Liu, Jiayi Chen, Sibowang and Xue Feng Lu, *EES Catal.*, 2025,3, 972-993
15. Platinum Carbonyl Chini Clusters as Catalysts for Photocatalytic H₂ Generation, A. Senderowski, A.A. Méndez-Medrano, I. Lampre, H. Remita, D. Rutkowska-Zbik, *J. Phys. Chem. C* 2025, 129, 17, 8011–8020.
16. Low-valence platinum single atoms in sulfur-containing covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution, Liangjun Chen, Guinan Chen, Chengtao Gong, Yifei Zhang, Zhihao Xing, Jiahao Li, Guodong Xu, Gao Li & Yongwu Peng, *Nature Communications* volume 15, Article number: 10501 (2024)
17. Applied Catalysis B: Environment and Energy, Volume 361, February 2025, 124608, Manipulation in local coordination of platinum single atom enables ultrahigh mass activity toward hydrogen evolution reaction, Quan Zhang, Shuyuan Pan, Chaofeng Chang, Xue Long, Haifeng Bao, Yuhua Xie, Fang Luo, Xiao Hai, Huihui Lin, Fangqi Yang, Rongwei Meng, Jing Li, Zehui Yang.

Ważna uwaga - dla oceny dysertacji. Jak widać, mam szereg krytycznych uwag do cytowania literatury - generalnie cytatów jest za mało i nie są to najnowsze, wręcz gorące cytowania. Jednakże nie zauważyłem, by oryginalność naukowej koncepcji ocenianej pracy doktorskiej mogła być kwestionowana. Zatem polecam Autorowi raz jeszcze - na przyszłość - zdecydowanie bardziej skrupulatne i wnikliwe analizowanie stanu wiedzy, jednakże zauważone przeze mnie braki nie umniejszają oryginalności "pomysłu na doktorat".

I druga, równie ważna uwaga: praca zawiera elementy syntezy organicznej, otrzymywane były nowe związki, których struktury powinny być jednoznacznie potwierdzone. Brak analiz ¹³C NMR jest zatem kłopotliwym - dla recenzenta - mankamentem. Zważywszy jednak na pomiary HRMS można przysiąc, z niewielkim ryzykiem, że struktury deklarowane są tożsame z rzeczywistymi. Pozostaje problem czystości otrzymanych związków (czym HRMS się nie zajmuje; przyjmuję, że była wystarczająca - w kontekście dalszych badań).

Rozdział 7 - Academic achievements. W tym rozdziale, mającym formę tabeli, Doktorant przedstawił swoje osiągnięcia - gdy chodzi o publikacje i udział w konferencjach. Jedna publikacja za 200 pkt, 6 dalszych za 140 i jedna za 100 oraz szereg wystąpień konferencyjnych - bardzo dobry dorobek naukowy! Na przyszłość radzę jednak przed publikowaniem napisać zgłoszenia patentowe.

Patenty to nie tylko ważny element dorobku naukowego, ale także sposób na podkreślenie innowacyjności badań, jak również, a raczej przede wszystkim, ich aplikacyjnego charakteru. No i te punkty - na własnym i uczelnianym koncie! Reasumując: bardzo dobry dorobek naukowy, Panie Magistrze.

Podsumowanie recenzji: Podsumowując, praca doktorska Pana mgr. Karola Kozakiewicza spełnia wszystkie ustawowe, a także zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Badania były finansowane w ramach projektu Lider (tytuł projektu zamieszczono na początku dysertacji), a więc projekt uzyskał bardzo dobre opinie od Ekspertów i finansowanie - co jest sporym osiągnięciem, zważywszy na niskie współczynniki sukcesu (polska nauka ma z tym problem od kilku lat). Dorobek naukowy Doktoranta jest bardzo dobry - mam na myśli liczbę publikacji i prestiż naukowy czasopism, w których p. Kozakiewicz publikował jako współautor. Moje uwagi krytyczne, pytania i sugestie naukowe są jedynie elementem dyskusji nad dysertacją, nie umniejszają osiągnięć Autora. Niemniej jednak polecam na przyszłość staranne studia literaturowe, zwłaszcza gdy chodzi o najnowsze prace by ustrzec się uwag krytycznych, które zawarłem w mojej recenzji. Podobnie potwierdzenie struktury otrzymanych w trakcie badań związków (nieopisanych w literaturze), które poddaje się badaniom, powinny być potwierdzone zgodnie z obowiązującymi dziś standardami. Piszę o tym nawet w konkluzji recenzji, by Autor dysertacji miał to na uwadze w drodze do bycia coraz bardziej profesjonalnym i coraz lepszym badaczem.

Konkluzja: wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne - Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, o nadanie Kandydatowi stopnia doktora nauk chemicznych.

Stanisław Krompiec

