

prof. dr hab. Irena Kulszewicz-Bajer

Warszawa, 10.10.2016 r.

Katedra Chemii i Technologii Polimerów

Wydział Chemiczny

Politechniki Warszawskiej

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Sandry Pluczyk zatytułowanej**

**Badania właściwości elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych**

**pochodnych arylowych imidów oraz s-tetrazyny**

W ciągu ostatnich 20 lat można zaobserwować niezwykle intensywny rozwój technologii, zwłaszcza w dziedzinie elektroniki i telekomunikacji. Dążenie do poprawy parametrów istniejących już urządzeń skłania do poszukiwania nowych materiałów o charakterze półprzewodnikowym. Takimi materiałami mogą być skoniugowane związki organiczne. Charakteryzują się one cechami niedostępnymi dla klasycznych półprzewodników, takimi jak na przykład rozpuszczalność, elastyczność, mała gęstość. Zainteresowanie materiałami organicznymi spowodowało powstanie nowej dziedziny zwanej "elektroniką molekularną" zajmującej się syntezą i badaniem właściwości fizycznych związków organicznych o charakterze półprzewodnikowym, które mogłyby być zastosowane w urządzeniach elektronicznych. Dlatego też tematyka podjęta przez panią Pluczyk, dotycząca badania właściwości półprzewodników organicznych, wpisuje się doskonale w ten niezwykle istotny nurt poszukiwań.

Mgr Sandra Pluczyk wykonywała pracę doktorską w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego, wybitnego specjalisty w dziedzinie elektrochemii związków organicznych. Przedmiot badań prowadzonych przez panią mgr Pluczyk jest nowatorski i całkowicie spełnia warunek oryginalności naukowej stawiany pracom doktorskim.

Rozprawa została przedstawiona w postaci 7 publikacji wraz z ogólnym wprowadzeniem literaturowym, przedstawieniem celu, metodyki pracy i omówieniem wyników badań, co jest zgodne z art. 11, punkt 2 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym. Artykuły obejmujące prace badawcze Doktorantki zostały opublikowane w takich czasopismach jak *Electrochimica Acta* (3 prace opublikowane, 1 przyjęta do druku), *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1), *RSC Advances* (1) oraz *The Journal of Physical Chemistry C* (1). W 6 pracach pani Pluczyk była pierwszym autorem i jak wynika z jej deklaracji wykonywała wszystkie badania elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne, zaś promotor był autorem korespondencyjnym we wszystkich wymienionych publikacjach.

Celem pracy pani Pluczyk było określenie wpływu struktury chemicznej na właściwości elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne związków o potencjalnym zastosowaniu w optoelektronice. Badane związki miały budowę typu donor-akceptor lub donor-akceptor-donor. Segment akceptorowy związków stanowiły imid, bisimid naftalenowy lub perylenowy oraz s-tetrazyna. Natomiast jako donory były stosowane triaryloaminy, karbazole, pirole i diazole. W sumie Doktorantka przeprowadziła badania elektrochemiczne 27 nowych związków.

Tylko jedna publikacja poświęcona jest badaniom pochodnych imidu naftalenowego, 3 prace dotyczą badań właściwości bisimidów, także 3 odnoszą się do właściwości pochodnych tetrazyny.

W publikacji 1. Doktorantka wykazała, że elektropolimeryzacja pirolu lub ditenopirolu podstawionych grupą elektronoakceptorową, taką jak naftalenoimid jest utrudniona ze względu na zawadę steryczną. Wprowadzenie nawet krótkiego łącznika etylenowego znacznie ułatwia przebieg procesu elektropolimeryzacji. Doktorantka zawarła w tym artykule niezwykle istotną uwagę, że obliczanie szerokości przerwy energetycznej na podstawie pomiarów widm absorpcyjnych UV-Vis, lecz bez dodatkowych obliczeń DFT jest niezasadne, ponieważ pasmo najbardziej intensywne może nie odpowiadać przejściu HOMO-LUMO.

Publikacje 2, 3, i 4 poświęcone były badaniom elektrochemicznym i spektroelektrochemicznym pochodnych bisimidów. Doktorantka badała bisimidy naftalenowy i perylenowy podstawione zarówno przy imidowym atomie azotu jak i w rdzeniu aromatycznym. Na szczególną uwagę zasługuje artykuł opublikowany w *RSC Advances*. Jest to bardzo ciekawa i starannie wykonana praca badawcza, z merytoryczną dyskusją i istotnymi

wnioskami. Bisimidy były zarówno redukowane do anionorodnika jak i utleniane do kationorodnika. Dzięki pomiarom EPR i obliczeniom DFT określono lokalizację poszczególnych form jonorodników w cząsteczce. Wyniki badań elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych tych związków można porównać do rezultatów uzyskanych w przypadku bisimidów perylenowych podstawionych w rdzeniu karbazolami w pozycjach 2 i 3. Jednak w publikacji 2., dotyczącej pochodnych bisimidów podstawionych karbazolami Autorzy niejednoznacznie określają pojęcia większej i mniejszej koniugacji. Na str. 488 piszą: "more extended conjugation in PE2 molecule", (co odnosi się do połączenia karbazolu w pozycji 2 z perylenem), zaś na str. 491: "a better conjugation of carbazole units with perylene bisimide core in the case of a connection at position 3". We wnioskach na str. 493: "The lower conjugation of PE2 molecules results in a rapid formation of polymer during electrochemical polymerization, whereas during electropolymerization of PE2 monomer the intermediate products are generated." (pisownia oryginalna). Należy stwierdzić, że połączenie rdzenia perylenowego w pozycję "2" karbazolu powoduje utworzenie związku o dłuższej koniugacji niż w przypadku połączenia do karbazolu w pozycji "3", ponieważ w pierwszym przypadku pozostają w sprzężeniu pierścienie karbazolu. Natomiast w trakcie polimeryzacji dwa pierścienie karbazolowe z dwóch cząsteczek monomerów łączą się w pozycjach 6,6' w obu przypadkach. W przypadku monomeru PE2 aktywna może być także pozycja „3”. Z tym też wiązałabym mniejszą rozpuszczalność polimeru otrzymanego z monomeru PE2. Produkt elektropolimeryzacji monomeru PE2 może zawierać jednostki połączone głównie w pozycjach 6,6' karbazoli, lecz ponadto jednostki połączone w pozycjach 6,3'. Ta lokalna nieregularność łańcucha może wpływać na rozpuszczalność polimeru. Niejasna jest natomiast interpretacja widm UV-Vis naftalenobisimidów, jeśli porówna się wyniki opisane w publikacjach 2 i 4. W publikacji 2. pasma przy 577 nm dla PE2 i 605 nm dla PE3 interpretowane są jako przejście HOMO-2 - LUMO, natomiast w publikacji 4. pasmo 592 nm w widmie naftalenobisimidu podstawionego w rdzeniu trifenyloaminą (związek B5) przypisane jest przejściu CT.

Publikacje 5, 6 i 7 poświęcone są badaniom pochodnych tetrazyny, przy czym w publikacji 6. przedstawione zostały wyniki badań podstawowych pochodnych zawierających podstawniki takie jak grupy etoksyłowe lub fenoksyłowe oraz diazole. Wykonane pomiary elektrochemiczne wskazywały na istotną rolę podstawnika w procesie redukcji. Badania EPR potwierdziły tworzenie trwałego anionorodnika. Charakter widm wskazywał na

oddziaływanie nadsubtelne niesparowanego elektronu anionorodnika z czterema jądrami azotu w pierścieniu tetrazyny. Co więcej pochodna zawierająca dwa pierścienie tetrazyny rozdzielone mostkiem diaminowym ulegała dwustopniowej redukcji z lokalizacją anionorodników na każdym z pierścieni tetrazynowych.

Publikacje 5 i 7 dotyczyły bardzo zbliżonych do siebie pochodnych tetrazyny. Wszystkie te związki zawierały podstawniki triaryloaminowe połączone z centralnym pierścieniem tetrazyny poprzez mostek tlenowy (brak sprzężenia) lub poprzez pierścienie aromatyczne (tiofenowe lub fenyłowe), co zapewniało koniugację między donorem a akceptorem. Wszystkie tego typu związki były aktywne i ulegały zarówno redukcji jak i utlenianiu elektrochemicznemu, co zostało także potwierdzone spektroskopowo. Natomiast przebieg elektropolimeryzacji zależał istotnie od rodzaju łącznika pomiędzy tetrazyną a aminą. Najlepiej polimeryzował związek nieskoniugowany (publikacja 5), zaś związek z łącznikiem tienylowym nie ulegał temu procesowi, co Doktorantka tłumaczy dobrą delokalizacją kationorodnika. Porównanie obu typów związków i badanie wpływu koniugacji na właściwości fizykochemiczne było bardzo ciekawe i owocne. Szkoda, że Doktorantka nie przeprowadziła badań dla pochodnej, która miałaby zablokowaną pozycję *para*- w jednym z pierścieni triaryloaminy, co mogłoby prowadzić do tworzenia łańcucha liniowego. Szkoda także, że nie zostały zbadane właściwości luminescencyjne pochodnych o sprzężonych wiązaniach między donorem i akceptorem. Takie związki potencjalnie mogą wykazywać termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję, co w świetle ostatnich badań jest szczególnie istotne.

Chciałabym podkreślić, że dorobek naukowy pani mgr inż. Sandry Pluczyk jest znaczny i wartościowy. Doktorantka wykazała się umiejętnością twórczego planowania badań i ich efektywną realizacją. Niedosyt natomiast budzi opis wyników. Jest nad wyraz skromny, a zależności między budową związku a jego właściwościami zostały przedstawione bardzo pobieżnie. Dysponując tak bogatym materiałem badawczym oczekiwałabym głębszej analizy wyników prezentowanych w różnych publikacjach, a dotyczących tej samej lub podobnej grupy związków. Doktorantka nie podała też przez kogo i w jakiej pracowni zostały zsyntezowane związki użyte do badań elektrochemicznych.

Reasumując, stwierdzam, że podjęty przez mgr inż. Sandrę Pluczyk temat został zrealizowany z dużym sukcesem. Doktorantka zgromadziła niezwykle bogaty materiał eksperymentalny.

Udowodniła, że posiada zarówno umiejętności w zakresie elektrochemii jak i biegle posługuje się metodami spektroskopowymi, zaś przedstawione publikacje w czasopismach międzynarodowych świadczą o wartości uzyskanych wyników.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska pani mgr inż. Sandry Pluczyk w pełni odpowiada warunkom określonym w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65/2003 poz. 595) i wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kulniewski - Bayle