



Dr hab. Krzysztof Miecznikowski
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Pracownia Elektroanalizy Chemicznej
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Tel: (22) 5526340
Fax: (22) 5526434
E-mail: kmiecz@chem.uw.edu.pl

27 września 2016 roku

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Sandry Pluczyk

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Sandry Pluczyk zatytułowana „Badania właściwości elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych pochodnych arylowych imidów oraz s-tetrazyny” zrealizowana została pod kierunkiem Pana prof. dr hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Tematyka badawcza niniejszej rozprawy doktorskiej mieści się doskonale w nowym nurcie badawczym związanym z poszukiwaniem nowych materiałów organicznych o potencjalnym znaczeniu dla szeroko pojętej elektroniki organicznej tzn. ogniwach fotowoltaicznych, organicznych diodach elektroluminescencyjnych czy tranzystorach polowych.

Tematyka pracy obejmuje określenie wpływu struktury chemicznej na właściwości elektrochemiczne i spektroskopowe wybranych grup związków, a mianowicie pochodnych arylowych imidów oraz pochodnych s-tetrazyny w kontekście ich potencjalnego wykorzystania w optoelektronice. Przedmiotem zainteresowania Autorki są otrzymywanie i charakterystyka fizykochemiczna stabilnych układów akceptorowych i ambipolarnych, znaczenie rodzaju rdzenia diimidu aryłowego, jak również sposobu podstawienia diimidu tzn. modyfikacja rdzenia czy podstawienie do atomu azotu w grupie imidowej. Natomiast w przypadku s-tetrazyny swoje badania doktorantka koncentruje na wyznaczeniu wpływu rodzaju podstawników na proces elektrochemicznej redukcji 3,6-dipodstawionych pochodnych z jednoczesną analizą właściwości uzyskanych w tym procesie produktów oraz zachowanie generowanych nośników ładunku. Ponadto, Autorka oszacowuje w swoich badaniach dwa bardzo istotne parametry z punktu widzenia potencjalnego zastosowania do konstrukcji urządzeń optoelektronicznych, tzn. powinowactwo elektronowe, a w przypadku struktur bipolarnych – energię jonizacji. Pomimo znacznego postępu, jaki dokonał się na przestrzeni ostatnich lata w tej dziedzinie to wciąż pozostaje wiele problemu do rozwiązania m.in. przetwarzanie, czy efektywność tego typu materiałów. Dlatego też podjęta w rozprawie problematyka dotycząca opracowanie nowych materiałów jak i poznania wpływu wybranych

elementów strukturalnych na określone właściwości fizykochemiczne, umożliwiające w szczególności świadome projektowanie związków do konkretnych zastosowań np. w optoelektronice jest z pewnością zgodne ze współczesnymi trendami chemii materiałów i elektrochemii. Należy podkreślić, że w ostatnich latach zainteresowanie związkami organicznymi zarówno małowcząsteczkowymi jak i oligomerami, czy też polimerami wykazującymi właściwości półprzewodnikowe jest znaczne zwłaszcza w kontekście poszukiwania układów o potencjalnym zastosowaniu w optoelektronice. Za cenne uważam podjęcie próby systematycznego przebadania bardzo interesującej rodziny związków, a mianowicie pochodnych arylowych imidów oraz pochodnych s-tetrazyny. Uzyskane wyniki są również bardzo ważne z punktu widzenia rozwoju inżynierii materiałowej.

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska Pani Sandry Pluczyk jest napisana w inny niż powszechnie przyjęty sposób i zbliżona do stylu rozpraw doktorskich prezentowanych np. w USA, co w żaden sposób nie obniża jej walorów naukowych, a wręcz przeciwnie w moim przekonaniu jest jej atutem. W pracy możemy wyróżnić dwie części: pierwsza część można powiedzieć literaturowa ze zwięzłym przedstawieniem i dyskusją uzyskanych wyników składa się z wykazu publikacji monotematycznych dotyczących tematu rozprawy doktorskiej, w których doktorantka jest ich współautorką (w 6 jest pierwszym autorem, a w jednej jest 3 autorem), następnie przedstawiony jest wkład Autorki w każdą publikację oraz wykaz pozostałego dorobku publikacyjnego niewchodzącego w skład prezentowanej rozprawy doktorskiej. W dalszej części rozprawy Autorka przedstawia czytelnikowi wstęp, cele pracy oraz tło badawcze, w którym przybliży zagadnienia dotyczące wykorzystania imidów oraz diimidów arylowych, jak również tetrazyn do konstrukcji stabilnych i aktywnych elektrochemicznie materiałów polimerowych opierając się na doniesienia literaturowych. W tej części Autorka również zamieszcza tabelę z 27 strukturami chemicznymi pochodnych imidów i diimidów arylowych, jak również s-tetrazyny, jakie przebadła w swojej pracy doktorskiej: Ponadto Autorka opisuje zwięźle stosowane metody badawcze elektrochemiczne jak i ich połączenie z metodami spektroskopowymi (EPR) i spektrofotometrycznymi (UV-Vis /UV-Vis -NIR). Następnie Pani Sandra Pluczyk omawia i przeprowadza zwięzłą dyskusję uzyskanych wyników badań elektrochemicznych oraz spektroelektrochemicznych EPR i UV-Vis z podaniem odnośników do prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej. Dwa ostatnie rozdziały zawierają podsumowanie prowadzonych badań oraz wnioski z nich wynikające oraz cytowaną literaturą (103 pozycje). Należy podkreślić, że przedstawiony przegląd literaturowy w zakresie syntezy, charakterystyki i wykorzystania imidów, diimidów arylowych, tetrazyn, jak również ich pochodnych do konstrukcji stabilnych i aktywnych elektrochemicznie warstw polimerowych jest przedstawiony w sposób rzetelny i w przeważającej większości obejmuje artykuły opublikowane w ostatnich dwóch dekadach, co

świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu Autorki do realizacji zamierzonych badań naukowych. W drugiej części rozprawy doktorskiej Pani Sandra Pluczyk załączyła wszystkie swojej oryginalne publikacje, które wchodzą w zakres przedstawionej rozprawy doktorskiej w liczbie 7, z czego ostatnia praca jest w formie manuskryptu będącego w recenzji. W odczuciu recenzenta taki układ rozprawy doktorskiej jest w pełni akceptowalny, przejrzysty i dający recenzentowi na zapoznanie się z uzyskanymi wynikami badań w źródłowych materiałach, a ponadto, jest również cenną informacją o uznaniu przez międzynarodową społeczność naukową dla prowadzonych przez doktorantkę badań.

Przedmiotem zainteresowań Autorki w niniejszej rozprawie były badania elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne wybranych pochodnych arylowych imidów i diimidów oraz s-tetrazyny ze szczególnym uwzględnieniem struktur bipolarnych zawierających zarówno części elektronodonorowe jak również elektronoakceptorowe. W pracy możemy wyróżnić kilka etapów, pierwszy etap obejmuje prace dotyczące wpływu N-podstawionego imidu i diimidu naftalenowego na właściwości fizykochemiczne badanych pochodnych. W następnym etapie prowadzonych badań wykorzystane zostały pochodne symetryczne o budowie D-A-D diimidu ftalowego, naftalenowego i perylenowego, jak również pochodne niesymetryczne diimidu naftalenowego w kontekście oceny właściwości bipolarnych badanych związków od rodzaju rdzenia diimidu. Ponadto Autorka określiła wpływ rodzaju podstawienia (do azotu czy do rdzenia) dla pochodnych diimidu naftalenowego i perylenowego. W przypadku pochodnych diimidu z podstawieniem do atomu azotu poprzez analizę potencjału redoks nie zaobserwowała oddziaływań między rdzeniem diimidu a podstawnikiem przy atomie azotu, co pozwoliło na stwierdzenie braku wpływu rodzaju podstawienia do azotu dla pochodnych diimidu. Takie zachowanie świadczy o tym, że w pochodnych diimidu podstawionych przy atomie azotu generowany w procesie redukcji anionorodnik lokuje się wyłącznie na części akceptorowej cząsteczki. Natomiast w przypadku pochodnych diimidu podstawionych w rdzeniu Autorka obserwuje, w wyniku sprzężenia pomiędzy częścią donorową i akceptorową cząsteczki, wyraźny wpływ części donorowej na proces redukcji. Równocześnie przeprowadzone zostały badania elektrochemicznej polimeryzacji zaproponowanej grupy związków pod kątem wytworzenia bipolarnych warstw polimerowych lub oligomerowych. Z przeprowadzonych badań wynika, iż elektrochemiczne utlenianie imidów, pochodnych diimidów oraz tetrazyny prowadzi do uzyskania na powierzchni elektrod bipolarnych warstw, gdzie większą stabilnością wykazują się warstwy otrzymane z pochodnych diimidów w porównaniu do warstw uzyskanych z pochodnych imidów. Ponadto, Autorka zaobserwowała, że na szybkość procesu polimeryzacji ma wpływ wielkość sprzężenia występującego pomiędzy częścią donorową i akceptorową, im mniejsze sprzężenie tym proces polimeryzacji zachodzi szybciej. Kolejny etap pracy związany jest z s-

tetrazyną oraz jej pochodnymi, w którym Autorka wykazuje, że podstawniki mają znaczący wpływ na potencjał redukcji badanych cząsteczek i w przypadku podstawników o właściwościach elektronoakceptorowych zajście procesu redukcji jest preferowane, wyższy potencjał procesu redukcji. Natomiast, gdy podstawnik ma charakter elektronodonorowy potencjał procesu redukcji jest mniejszy a tym samym proces zachodzi trudniej. Ponadto Autorka zaobserwowała, że proces redukcji pochodnych tetrazyny z dwoma pierścieniami przebiega według mechanizmu dwuetapowego, gdzie w pierwszym etapie anionorodnik generowany jest na jednym pierścieniu, a w drugim etapie redukcji powstający anionorodnik generowany jest na drugim pierścieniu. Jednocześnie Pani Pluczyk w swoich badaniach zauważa, że w przypadku elektropolimeryzacji D-A-D układów na bazie s-tetrazyny znaczący wpływ na badany proces ma struktura monomeru. Z punktu widzenia elektrochemicznej polimeryzacji, pochodne o najmniejszym sprzężeniu, w szczególności zawierające atom tlenu łączący część donorową i akceptorową, ulegają najłatwiejszemu procesowi elektropolimeryzacji. Istotnym osiągnięciem było również zaobserwowanie przez Autorkę zjawiska pułapkowania ładunku w przypadku układów D-A-D dotąd nieopisanego w literaturze dla tego rodzaju materiałów. Natomiast w przypadku monomerów charakteryzujących się największym stopniem sprzężenia ich proces elektrochemicznej polimeryzacji jest blokowany, co zostało również potwierdzone odpowiednimi obliczeniami DFT.

Przechodząc do merytorycznej oceny pracy, należy stwierdzić, że istotnym osiągnięciem pracy jest opracowanie nowych materiałów pozwalających na potencjalne uzyskanie udoskonalonych ogniw fotowoltaicznych, organicznych diodach elektroluminescencyjnych czy tranzystorów polowych. Na zaproponowanych i zsyntetyzowanych układach, Pani mgr inż. Pluczyk wykonuje systematyczne badania zmierzające do określenia wpływu obecności różnych podstawników w układach imidu, diimidów czy tetrazyny na procesy ich elektropolimeryzacji. Ponadto, Doktorantka stosuje odpowiednie i różnorodne metody badawcze do określenia wybranych właściwości istotnych z punktu widzenia elektroniki organicznej, czyli do wyznaczenia potencjału jonizacji, powinowactwa elektronowego, zdolności do absorpcji jak i emisji światła. Autorka porównuje również wyniki eksperymentalne z danymi obliczeniowymi oraz dokonuje oceny krytycznej uzyskanych przez siebie wyników na tle dostępnej literatury naukowej. Uważam, że praca jest opracowana starannie, a wyniki są opisane zwięzłym i precyzyjnym językiem oraz prezentuje znaczną ilość wyników poprzednio nieznanych w literaturze naukowej. Stronę edytorską pracy oceniam również wysoko, chociaż w pewnych miejscach widać naleciałości z pisania artykułów w języku angielskim (np. str. 17 Li et al.). Recenzent nie ma wątpliwości,

że pomiary zostały przeprowadzone starannie, a uzyskane wyniki są przekonujące. Podobne stwierdzenie odnosi się również do wyciągniętych wniosków.

Podjęte przez Panią mgr inż. S. Pluczyk badania z pogranicza chemii materiałów polimerowych, elektrochemii i fizykochemii zmierzające do optymalizacji i rozwinięcia metodologii wytwarzania nowych elektroaktywnych materiałów organicznych, a także lepszego zrozumienia ich działania jest bardzo ważne zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i też ze względu na konieczność poszukiwania nowych udoskonalonych ogniw fotowoltaicznych, organicznych diodach elektroluminescencyjnych czy tranzystorów polowych. Praca doktorska Pani Sandry Pluczyk stanowi kontynuację wcześniejszych pionierskich badań prowadzonych przez Pana prof. dr hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego w zakresie projektowania, udoskonalania i lepszego zrozumienia działania elektroaktywnych materiałów organicznych.

Po przeczytaniu pracy, pojawia się kilka uwag czy pytań odnośnie sposobu prezentacji czy dyskusji wyników, które z pewnością mogą być wyjaśnione w trakcie publicznej obrony pracy.

- (1) Czy były wyznaczane grubość otrzymywanych warstw polimerowych, jeżeli tak to, w jaki sposób?
- (2) Jaki jest wpływ szybkości przemiatania potencjałem na zachowanie elektrochemiczne uzyskanych warstw? Czy ten aspekt był badany?
- (3) Czy były wyznaczane dla wszystkich badanych układów przerwy energetyczne, jeżeli tak to, w jaki sposób i czy można porównać uzyskane wyniki z dostępnymi danymi literaturowymi?
- (4) Ostatnie pytanie związane jest bardziej z zaspokojeniem mojej ciekawości, ale również z istotnym aspektem w badaniach naukowych – aspektem praktycznym, czy Autorka może przeprowadzić jakieś próby w realnych urządzeniach (np. diodach) z wykorzystaniem swoich najlepszych materiałów, jako komponentów materiałów aktywnych?

Pomimo moich powyższych uwag, które mają oczywiście charakter dyskusyjny, chciałbym wyrazić moje uznanie dla wkładu pracy doktorantki, podkreślić wysokie znaczenie naukowe uzyskanych wyników i ocenić recenzowaną przeze mnie pracę doktorską bardzo wysoko. Jednocześnie stwierdzam, że praca Pani mgr inż. S. Pluczyk w pełni spełnia kryteria ustawowe stawiane rozprawom doktorskim w zakresie nauk chemicznych. Wnoszę o dopuszczenie doktorantki do publicznej dyskusji nad rozprawą.

Ponadto proponuję Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej rozważenie możliwości wyróżnienia pracy doktorskiej Pani mgr inż. S. Pluczyk. Wniosek o wyróżnienie

uzasadniam wysoką jakością merytoryczną pracy, a w szczególności tym, że rozprawa zawiera bardzo dobrze (tzn. zwięźle, krytycznie, ale z uwzględnieniem licznych i ważnych pozycji literaturowych) opracowaną część literaturową oraz istotne elementy nowości naukowej w dziedzinie wytwarzania, charakterystyki i optymalizacji półprzewodników organicznych. Ponadto Autorka odwołuje się do współczesnych osiągnięć w dziedzinie chemii materiałów polimerowych i elektrochemii, prezentuje i porównuje wyniki uzyskane dla różnych układów, co pozwala wyciągnąć odpowiednie wnioski, a także opisuje bardzo istotne procedury i wyniki o znaczeniu praktycznym dotyczące projektowania nowych elektroaktywnych materiałów organicznych. Ponadto chciałbym wskazać na ponad przeciętny dorobek naukowy doktorantki, 11 publikacji opublikowanych w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym z wysokim wskaźnikiem oddziaływania (IF) w tym obszarze badawczym, nie często spotykany na tym etapie kariery naukowej, co wykazuje nie tylko bardzo dobre przygotowanie, ale i dojrzałość naukową Pani Sandry Pluczyk.



Krzysztof Miecznikowski