



Prof. dr hab. Maria Grzeszczuk
Wydział Chemii
Uniwersytet Wrocławski

Wrocław, 12 września 2013



Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Przemysława Ledwonina pt.
„*The study of the electrochemical and spectroelectrochemical properties of*
***meta-substituted arylbenzenes*”**

Praca doktorska mgr Przemysława Ledwonina wykonana została na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego. Stanowi realizację części zespołowego międzynarodowego projektu badawczego finansowanego przez MNiSzW, NCN, fundusze Unii Europejskiej, German Federal Ministry of Environment. Do rozprawy doktorskiej włączone zostały 3 prace opublikowane w Tetrahedron Letters (1) i Electrochimica Acta (2) oraz 2 prace przygotowane do druku. Publikacje te mają łącznie 12 autorów. Autor rozprawy określił swoje wkłady pracy własnej w tych publikacjach w oświadczeniu pt. Author's Contribution zamieszczonym na str.8 rozprawy. Zakładam, że to oświadczenie jest zgodne z prawdą, a współautorzy dostarczyli Komisji niesprzeczne z nim oświadczenia, zgodnie z Rozporządzeniem MNiSW z dnia 22 września 2011. Pan mgr Przemysław Ledwoń jest ponadto jednym z 28 współautorów 4 innych publikacji. W mojej recenzji skupię się więc głównie na autorskiej części rozprawy doktoranta, która ma 64 strony tekstu z 139 odnośnikami do literatury. Jest napisana w j. angielskim. Ponad połowę tego tekstu stanowi bardzo wartościowy przegląd 127 pozycji literatury na temat współczesnych badań półprzewodników organicznych będących w bezpośredniej relacji do materiałów badanych przez Autora rozprawy. Części dotyczące opisów wykonanych pomiarów, ich analizy i diskutowanych wyników wydają się natomiast zbyt zwięzłe i oszczędne. Włączenie do rozprawy oryginalnych publikacji pozwala jednak na uzupełnienie istotnych wątków części tzw. eksperymentalnej i wynikowej rozprawy, choć nie wszystkich. Najbardziej dziwi nieuwzględnienie w tytule rozprawy triazyny. Cząsteczki oparte o meta podstawiony arylami rdzeń 1,3,5-triazyny są reprezentowane w badaniach opisanych w tekście autorskim i publikacjach. Zawężenie tytułu do arylobenzenów nie jest adekwatne do zawartości rozprawy i obniża jej znaczenie.

Celem pracy doktorskiej było scharakteryzowanie niektórych podstawowych elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych właściwości nowych „trójramiennie-gwiazdzistych” monomerów i ich polimerów, istotnych dla określenia wpływu struktury chemicznej monomeru na właściwości oligomerów i polimerów, a stąd ich potencjału m. in. w zastosowaniach optoelektronicznych, fotowoltaicznych, fotoelektrochemicznych. Dlatego, jednym z podstawowych zadań doktoranta było wyznaczenie energii poziomów HOMO i LUMO monomerów i polimerów elektrochemiczną metodą woltametrii cyklicznej. Metoda ta została użyta także do syntezy produktów polimerowych osadzanych na elektrodzie. Ponieważ potencjał redukcji monomerów nie zawsze mógł być wyznaczony elektrochemicznie, gdyż znajdował się poza zakresem dostępnego w zastosowanym elektrolicie okna potencjałowego, do wyznaczenia energii LUMO stosowano wartości energii pasma wzbronionego E_g uzyskane z pomiarów absorpcyjnych widm elektronowych. Nie zostało precyzyjnie określone, które wartości E_g zamieszczone w Tabelach 5, 6 (str.51) wyznaczono z pomiarów spektroskopowych, a które z pomiarów elektrochemicznych. Cykliczna woltametria oraz spektroelektrochemia UV-Vis/UV-Vis-NIR stanowią główny warsztat badawczy doktoranta. Szkoda, że w opisie metod pomiarowych Autor ograniczył się do koniecznego minimum metodologii i nie przedstawił szerszej perspektywy wykorzystania tych metod do charakterystyki składu chemicznego, struktury, reaktywności materiałów, zwłaszcza polimerów. Trudno także zaakceptować przedstawiony sposób wyboru wartości potencjału wewnętrznego standardu odniesienia Fc^+/Fc i cytowane w rozprawie wartości zawierające się w przedziale ok. 10 eV. Oczekuję dokładnych objaśnień z przedstawieniem szerszego kontekstu problemu (m.in. wartości potencjałów Fc^+/Fc wzgl. pseudo-Ag i oceny stabilności potencjałów tych układów odniesienia w badanych elektrolitach). Dane liczbowe potencjałów zamieszczone w Tabelach 1, 2 nie są opatrzone informacją na temat układu odniesienia i niezbędnych opisów skali potencjału trzeba szukać w rysunkach zamieszczonych w publikacjach.

Cząsteczki 10 badanych monomerów były syntezowane chemicznie przez innego członka projektu badawczego. Są to pochodne benzenu, 1,3,5-triazyny i 2,4,6-trifenyl-1,3,5-triazyny podstawione trzema identycznymi podstawnikami heterocyklicznych aryli (tienyloowych, bitienyloowych, 3,4-etylenodioksytienyloowych, furanyloowych) w meta pozycjach rdzenia cząsteczki a także, w czterech przypadkach, posiadające dodatkowo jeden lub trzy podstawniki hydroksylowe lub metoksyloowe. Proces ich elektropolimeryzacji został zbyt lakonicznie opisany w § 6.2 przez Autora rozprawy. Brak analizy ilości osadzonych na elektrodzie produktów, efektów wywołanych

różnicami w przewodnictwie elektrycznym produktów i ich skutkami dla porównań woltamogramów różnych materiałów chemicznych. Przynajmniej nie ujawniono procedury wyznaczania potencjałów podnóża, E_{onset} , podawanych z dokładnością do 10 mV. Kolejność (łatwość) utleniania monomerów w obu grupach związków zależy oczywiście od natury podstawników. Wskazano na wpływ wprowadzenia łączników fenylowych w pochodnych 1,3,5-triazyny na modyfikację ich właściwości donoro-akceptorowych. Przyczyny obserwowanych efektów podstawnikowych dla pochodnych benzenowych czekają na choćby krótki komentarz Autora.

Jeden z najważniejszych rezultatów podjętych badań to pokazanie, że modyfikacja rdzenia benzenowego grupami hydroksylowymi „poprawia” proces elektropolimeryzacji. Rdzeń fenolowy przyczynia się bowiem do polepszenia właściwości elektrycznych i elektrochemicznej stabilności polimeru w porównaniu do przypadku rdzenia benzenowego. Wpływ grup metoksylowych jest znacznie mniejszy, a co ważne, powoduje pogorszenie właściwości elektrochemicznych wskutek blokady sterycznej dla sprzężenia elektronowego. W tym kontekście, niedosytem napawa brak danych przewodnictwa elektrycznego.

Istotną część rozprawy dotyczy pomiarów spektroeletrochemicznych. Spektroeletrochemia jest znaczącym obszarem działalności naukowej prowadzonej w zespole prof. M. Łapkowskiego. W rozprawie P. Ledwonia omawiano zastosowanie trzech spektroskopii *in-situ*: UV-Vis/UV-Vis-NIR, EPR i Ramana (§§§. 4.2, 4.3, 4.4). W badaniach absorpcji elektronowej stosowano węższy i szerszy zakres spektralny bez wzmianki na temat motywów wyboru jednego czy drugiego. W tej istotnej części rozprawy nie odnotowano spektroskopii fluorescencyjnej, którą Pan mgr Ledwoń także stosował w swoich eksperymentach, jak czytamy w Author's Contribution. Byłoby to podkreślenie ważności systematycznych badań tą metodą. Emisyjne widma elektronowe rzadko pojawiają się w publikacjach dotyczących charakterystyki polimerów otrzymywanych i kontrolowanych elektrochemicznie. Widma Ramana (830nm) *in-situ* zarejestrowane dla produktu polimeryzacji 6TPh osadzonego na elektrodzie pokazały podobne tendencje zmian struktury molekularnej na skutek odwracalnych procesów utlenienia jak dla innych polimerów o skonjugowanych układach elektronów π , a także efekty rezonansowe. Ponadto, stwierdzono nieodwracalne zmiany w strukturze polimeru w wyniku przyłożenia zbyt dużych potencjałów dodatnich, co potwierdziło wyniki innych badań elektrochemicznych i spektroeletrochemicznych dotyczących granic odwracalności procesu utleniania tego polimeru. Dlaczego, ograniczając się tylko do wybranych, nie przypisano drgań poszczególnym pasmom widm z rys.4, publ.IV, co wydaje się

być standardem opisu widm oscylacyjnych? Nie wspomniano także o zwykle obserwowanym, często znacznym, tle widm Ramana „niezdegradowanego” nadutlenieniem polimeru i jego genezie. Spektroelektrochemia EPR pozwoliła na śledzenie reaktywności/stabilności pośrednich rodnikowych stanów utlenienia oligomerycznych struktur wytworzonych z gwiaździstych pochodnych o rdzeniu benzenowym, poli(6TPh), oraz dwóch rodzajów stanów rodnikowych (kationowych i anionowych) dla struktur wytworzonych na bazie rdzenia triazynowego, poli(6TA) i poli(6T3PhA). Wszystkie trzy metody badań spektroelektrochemicznych (UV-Vis-NIR, EPR, Raman) podjętych przez Autora rozprawy dają spójny obraz zmian struktury molekularnej badanego układu i dostarczają argumentów dla szerokiego stosowania tych metod w badaniach także innych elektroaktywnych materiałów elektrodowych.

W ramach wykonanej pracy doktorskiej przeprowadzono elektrochemiczną polimeryzację 10 cząsteczek o wyglądzie symetrycznej trójramiennej gwiazdy, będących meta podstawionymi benzenami lub 1,3,5-triazynami, a także fenolem, metoksybenzenem, trimetoksybenzenem. Grupy aryłowe podstawników stanowiły tienyle i bitienyle, 3,4-etylenodiosotienyle, fenylobitienyle, furanyle. Za najważniejsze osiągnięcia tej pracy uważam: 1) otrzymanie struktur polimerycznych ze stanem wzmocnionego sprzężenia π -elektronowego wynikającego z prawdopodobnego udziału w poli(TOPh) układu redoks typu hydrochinon/chinon, 2) określenie okna potencjałowego polaronów kationorodników pochodnych benzenowych i triazynowych oraz polaronów anionorodników pochodnych tri-azynowych, 3) wyznaczenie różnic w wartościach czynnika g widm EPR dla kationo- i anionorodników poli(6TA) oraz poli(6T3PhA) wskazujących na dystrybucję kationorodników we fragmencie tetratienylowym, a anionorodników głównie w rdzeniu triazynowym (niestety nie dołączono do manuskryptu publ.V anonowanej tam Tabeli 1), 4) przedstawienie bitienylowych pochodnych 1,3,5-triazyny jako skutecznych układów donorowo-akceptorowych w polimerach przewodzących.

Mam wrażenie, że mgr P. Ledwoń nie dość skrupulatnie przejrzał swoje teksty zamieszczone w rozprawie. Poniżej wyszczególniam niektóre błędy językowe i niedopatrzienia formalne:

* p.12 – HOMO nie jest, jak napisano, „highest unoccupied molecular orbital”, * p.16 – „dimmers” ?, * p.29 – “anodic reduction” – czasami możliwe, ale nie jestem pewna, czy chodziło o jakieś złożone procesy anodowe czy też po prostu o „cathodic reduction”, * p.40 – „redacted forms” ?, * stosowanie przedrostka “bis” zamiennie z “bi” w nazwach tych samych związków, * używanie w rozprawie nazwy EPR lub ESR dla tej samej metody, * określenia typu „monoarył derivatives” dla trójpodstawionych pojedynczymi aryłami rdzeni cząsteczek są mylące/błędne,

* brakuje numeracji stron w manuskryptach publikacji IV i V, * błędnie przytoczone, choć dobrze znane Autorowi, nazwiska w spisie literatury, np. [110] p.63 „K. Idzika”, [17] publ.V „E. Schab-Balcerzaka”, * brak istotnej tabeli (Table 1) anonsowanej w tekście publ.V, której ważna zawartość była tam szeroko dyskutowana.

Oceniam, że mgr Przemysław Ledwoń z powodzeniem realizował ambitne i szeroko zakrojone zadania badawcze stosując warsztat badawczy oparty o elektrochemię i spektroskopię. Elektrochemiczna synteza 10 półprzewodników organicznych oraz podstawowe ich charakterystyki otrzymywane za pomocą cyklicznej voltametrii oraz spektroskopii *in-situ* UV-Vis-NIR i EPR są głównym plonem Jego pracy, będąc jednocześnie częścią szerszego projektu naukowego.

Stwierdzam, że praca doktorska mgr Przemysława Ledwonina spełnia warunki, jakie stawia Ustawodawca pracom doktorskim i wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej o dopuszczenie jej autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Małgorzata Gucmał

