

Prof. dr hab. Krzysztof Maksymiuk

Wydział Chemii
Uniwersytetu Warszawskiego

Warszawa, 12 września 2013 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra inż. Przemysława Ledwonía,
zatytułowanej: „*The study of the electrochemical and spectroelectrochemical
properties of meta-substituted arylobenzenes*”
(tytuł polski: „*Badania właściwości elektrochemicznych i
spektroelektrochemicznych meta podstawionych arylobenzenów*”)**

Rozprawa doktorska Pana mgra inż. Przemysława Ledwonía dotyczy badań elektrochemicznych i spektroskopowych wybranych związków z grupy arylobenzenów i ich pochodnych zawierających w pierścieniu benzenowym atomy azotu, meta podstawionych związkami heterocyklicznymi typu tiofenu i furanu. Dodatkowo Autor zbadał właściwości polimerów przewodzących utworzonych z tych związków. Podjęty przez Doktoranta temat jest ważny i interesujący, ponieważ dotyczy właściwości nowej klasy polimerów przewodzących i ich monomerów, ciekawych z punktu widzenia badań podstawowych i bardzo obiecujących ze względu na możliwe praktyczne zastosowania w układach optoelektronicznych, m. in. w diodach typu OLED, w organicznych tranzystorach polowych i ogniwach słonecznych. Ta nowoczesna i atrakcyjna tematyka jest od lat z powodzeniem rozwijana w zespole promotora rozprawy, Profesora Mieczysława Łapkowskiego, a Doktorant aktywnie włączył się w ten nurt badań.

Rozprawa doktorska stanowi monotematyczny cykl pięciu artykułów, z których trzy zostały opublikowane w wiodących czasopismach naukowych (*Tetrahedron Letters* oraz *Electrochimica Acta*), a dwa pozostałe w momencie złożenia rozprawy były na etapie recenzji. Cykl artykułów poprzedza ponad 50-stronicowy komentarz napisany w języku angielskim. Komentarz stanowi zwięzłe wprowadzenie do tematyki rozprawy. Autor opisał podstawowe właściwości polimerów przewodzących, a następnie dokonał przeglądu literaturowego dotyczącego właściwości rozgałęzionych polimerów przewodzących i ich zastosowań praktycznych, znacznie wykraczając poza grupy związków będące przedmiotem eksperymentalnej części rozprawy. Przegląd ten jest dobrze udokumentowany, odwołuje się do ponad 130 publikacji oryginalnych, przeglądowych lub pozycji książkowych. Wydaje się, że w rozdziale dotyczącym OFETs można było na początku wspomnieć, jakimi właściwościami powinny charakteryzować się związki przeznaczone do zastosowań w tranzystorach polowych (oprócz wysokiego przewodnictwa). W dalszej części Autor bardzo krótko, lecz wystarczająco scharakteryzował wykorzystywane metody badawcze oraz wyszczególnił związki stosowane w badaniach. Zabrakło może tutaj omówienia metody spektroskopii fluorescencyjnej (fluorymetrii), mimo że Autor na str. 8 zadeklarował swój wkład w badania prowadzone tą techniką.

Ogólnie uważam, że komentarz, a zwłaszcza opracowane w punktach podsumowanie wyników bardzo ułatwiają śledzenie i porównywanie rezultatów opisanych w załączonych publikacjach.

Zasadnicza część rozprawy, czyli publikacje, zwracają uwagę na interdyscyplinarny charakter prowadzonych badań, obejmujących syntezę organiczną, elektrochemiczne metody syntezy

polimerów i badania ich właściwości oraz różnorodne techniki spektroskopowe. Taka różnorodność stosowanych technik jest bardzo dużym atutem pracy, pozwalającym na dogłębną analizę rezultatów i wyciągnięcie wniosków na temat właściwości, a zwłaszcza szczegółów struktury elektronowej badanych materiałów. Biegłość w wykorzystywaniu wielu tak różnorodnych technik do badania złożonych układów i wyciąganiu dobrze uzasadnionych wniosków świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu Doktoranta do pracy badawczej, o Jego umiejętnościach i doświadczeniu. Jednocześnie zakres prowadzonych badań, konieczność przestrzegania określonych reżimów (np. przy wykorzystywaniu rozpuszczalników niewodnych) świadczą o pracowitości i staranności Autora w pracy eksperymentalnej. Pozostając przy części doświadczalnej rozprawy należy też zwrócić uwagę na bardzo ważną i cenną we współczesnej nauce umiejętność nawiązywania i prowadzenia efektywnej współpracy z badaczami reprezentującymi różne dziedziny i techniki badawcze, gdzie bardzo istotne jest wzajemne porozumienie i dzielenie się własnym doświadczeniem.

Zastosowana metodyka badań i dyskusja wyników nie budzą zastrzeżeń, tym bardziej że podlegały już ocenie recenzentów w czasopiśmie. Jednak odnosząc się do stosowanych procedur badawczych miałbym pewne wątpliwości związane z wykorzystaniem voltamperometrii cyklicznej do wyznaczania położenia poziomów energetycznych E_{HOMO} i E_{LUMO} na podstawie wartości E_{onset} . Poziomy energetyczne oraz szerokość przerwy energetycznej stanowią podstawowe cechy badanych związków. Z drugiej strony, kształt krzywych voltamperometrycznych i ich położenie na osi potencjału zależy nie tylko od rodzaju związku, ale też od szybkości reakcji przeniesienia ładunku, szybkości wymiany / transportu jonów domieszkujących, szybkości polaryzacji. Jedynie w szczególnych warunkach, przy braku ograniczeń kinetycznych, położenie pików voltamperometrycznych może być dobrą miarą różnic w poziomach energetycznych. Autor nie opisał szerzej właściwości zarejestrowanych krzywych voltamperometrycznych, a zwłaszcza ich zależności od parametrów eksperymentalnych. Dlatego dane dotyczące poziomów energetycznych wyznaczonych tą metodą trzeba chyba traktować jako pewne przybliżenie, a wartości zawarte w tabeli 5 mogłyby być podane z mniejszą liczbą cyfr znaczących.

Z obowiązku recenzenta wspomnę też o drobnych błędach, przede wszystkim o charakterze edytorskim. „HOMO” (str. 10, 13) to nie jest „highest unoccupied molecular orbital”, stała Plancka wyrażona w eV's (str. 10) wynosi $4,13 \cdot 10^{-15}$. Stężenia molowe (str. 46) nie są wyrażane w mmol dm^{-1} , energia E_g (str. 50) nie powinna być wyrażona w V. Określenie „neutral peak” (str. 49) jest żargonowe, zdanie zaczynające się od „Greater differences...” (str. 51) jest niekompletne. W publikacji V, w rozdziale 3.1, pojawiło się polskie słowo „voltamogram”. Poza tym w tekście można sporadycznie znaleźć inne „literówki” i drobne błędy językowe. W mojej opinii tytuł rozprawy wydaje się zbyt skromny, ponieważ nie uwzględnia (a przynajmniej nie wymienia wprost) badań otrzymanych polimerów przewodzących.

Wymienione wyżej drobne błędy czy sformułowania, mające zresztą charakter dyskusyjny, nie wpływają na moją wysoką ocenę recenzowanej rozprawy. Praca doktorska Pana mgr inż. Ledwonia stanowi dojrzałe, wyczerpujące studium złożonego problemu naukowego, dotyczącego ważnej klasy podstawionych arylobenzenów i otrzymanych z nich polimerów przewodzących, znakomicie udokumentowane wynikami uzyskanymi różnymi technikami badawczymi. Publikacje Doktoranta znajdują już oddźwięk w środowisku naukowym, np. artykuł I wchodzący w skład rozprawy, opublikowany niedawno (2010 r.), ma 7 cytowań. Należy dodać, że dorobek publikacyjny Autora wykracza poza artykuły składające się na rozprawę doktorską.

Rozprawa doktorska została starannie przygotowana pod względem edytorskim, została napisana przejrzysto i poprawnie od strony językowej.

Biorąc pod uwagę tematykę i zakres przeprowadzonych badań oraz dużą wartość naukową otrzymanych rezultatów z całym przekonaniem stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pana mgra inż. Przemysława Ledwonia do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Krzysztof Maksymiuk

