



WYDZIAŁ CHEMICZNY
POLITECHNIKA WARSZAWSKA
Prof. Małgorzata Zagórska

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
Tel./fax: +48-222345584/ +48-22-2347271;
e-mail: zagorska@ch.pw.edu.pl



Warszawa dn. 20.05.2017

Recenzja rozprawy doktorskiej
p.t. „**Nowe azopoliamidoimidy i azopoliestroimidy: badania wpływu budowy chemicznej na właściwości fizyczne, w tym fotoindukowaną dwójłomność optyczną**”
pani mgr Jolanty Konieczkowskiej

Recenzowana praca została wykonana w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze, pod kierunkiem pani prof. dr hab. inż. Ewy Schab - Balcerzak oraz pani dr inż. Anny Kozaneckiej-Szmigiel jako promotora pomocniczego. Jest ona poświęcona nowym materiałom organicznym dla fotoniki i optoelektroniki, a w szczególności poliamidoimidom i poliestroimidom zawierającym ugrupowania azobenzenowe. Autorka stosuje dwa podejścia w otrzymywaniu takich materiałów. W pierwszym podejściu barwniki azobenzenowe przyłączane są do łańcucha polimeru wiązaniem kowalencyjnym jako ugrupowania boczne. Drugie podejście polega na wykorzystaniu tzw. „syntezy niekowalencyjnej”, w której poszczególne składniki układu dwu- lub kilkuskładnikowego wiążą się ze sobą oddziaływaniami poprzez wiązania wodorowe lub oddziaływaniami dyspersyjnymi. Jest to podejście koncepcyjnie interesujące i ostatnio z sukcesem realizowane, również przez promotorkę doktoratu*. Można więc stwierdzić, że doktorat pani Konieczkowskiej stanowi kontynuację długoletnich prac badawczych prof. Schab-Balcerzak, rozpoczętych jeszcze przed Jej habilitacją. W układach niezwiązanych kowalencyjnie, Autorka pracy podejmuje, w wielu przypadkach udaną, próbę zbadania wpływu budowy chemicznej składników polimerowych (nazywanych przez Nią matrycami) i składników małowymiarowych o właściwościach chromoforowych na strukturę nadcząsteczkową i właściwości materiałów otrzymanych w wyniku ich oddziaływań niekowalencyjnych. Recenzowana praca ma charakter interdyscyplinarny i zawiera elementy chemii i inżynierii polimerów, chemii supramolekularnej i optyki.

*należy tu wspomnieć pierwszą pracę na ten temat autorstwa grupy prof. Schab-Balcerzak, opublikowaną w *Optical Materials*, 35 (2012) 155.

Dysertacja pani mgr Jolanty Konieczkowskiej liczy 176 stron, w tym ok. 40 stron zajmuje przegląd literatury, ponad 80 stron omówienie wyników, po którym następuje obszernie ich podsumowanie oraz wnioski. Na końcu pracy umieszczone są opisy przeprowadzonych syntez i podstawowa charakterystyka otrzymanych związków (NMR, FTIR, analiza elementarna).

W części literaturowej Autorka szczegółowo omawia specyfikę azochromoforów zarówno małych jak i wielkocząsteczkowych, w tym wpływ ich budowy chemicznej na właściwości wytwarzanych z nich materiałów, najczęściej w postaci cienkich warstw. Omawia też metodykę pomiarową stosowaną do badań tych materiałów i ich składników konstytutywnych. Doceniając zawartość merytoryczną tego rozdziału mam jednak pewne uwagi krytyczne dotyczące drobnych błędów redakcyjnych i kolejności omawiania poszczególnych zagadnień. Jeden z rozdziałów (3.3) poświęcony jest ogólnym informacjom dotyczącym poliimidów, a dodatkowo zawiera on podrozdział (3.3.1) poświęcony metodom otrzymywania tej grupy polimerów. Wyodrębnienie tego fragmentu jako podrozdziału było zbyt duże, gdyż jest on tutaj jedynym podrozdziałem. Również umieszczenie rozdziału „Poliimidy”, w którym omówiona jest synteza tych związków, pomiędzy rozdziałami dotyczącymi opisu zjawisk fizycznych nie wydaje się właściwe. Niezręczności redakcyjne daje się również zauważyć w rozdziale 3.6.1 dotyczącym polimerów zawierających kowalencyjnie przyłączone pochodne azobenzenu. Należałoby również zmodyfikować tytuł tego rozdziału, który brzmi: „Azopolimery funkcjonalizowane pochodnymi azobenzenu”.

Część eksperymentalna omawianej dysertacji jest bardzo obszerna, zawiera zarówno szczegółowe opisy syntez jak i badań właściwości chemicznych i fizycznych otrzymanych związków. Doktorantka opisała w pracy 10 poliamidoimidów i 7 poliestroimidów z azochromowymi podstawnikami bocznymi oraz 5 poliimidów o różnej strukturze, służących jako składnik wielkocząsteczkowy (matryca) w wytwarzanych przez nią materiałach typu „gość - gospodarz”. Należy podkreślić, że opracowane przez Autorkę procedury preparatywne nie były trywialne i wymagały syntezy substratów niedostępnych handlowo. Dotyczy to 9 dibenzodienów, z których 6 zostało otrzymanych po raz pierwszy. Ponadto doktorantka zsyntezowała 5 małych związków, zawierających wiązanie azowe pomiędzy dwoma pierścieniami fenylenowymi lub fenylenowym i pirydynowym. Związki te scharakteryzowała za pomocą ^1H NMR, FTIR i analizy elementarnej. W przypadku 4-[4-(6-hydroksyheksylo)fenyloazo]benzenu (Az(OH)) i 4-(4-fluorofenylozo)pirydyny (AzPy(F)), które zgodnie z twierdzeniem autorki otrzymano po raz pierwszy, byłoby wskazane zamieszczenie widm ^{13}C NMR tych związków. Dotyczy to również nowych dibenzodienów.

Należy zwrócić uwagę na drobny błąd w nazwach związków Az(OH) i AzPy(OH) (powinno być hydroksy-, a nie hydro-).

Otrzymane przez doktorantkę polimery zarówno zawierające kowalencyjnie przyłączone grupy chromoforowe jak i te polimidy, które służyły jako składniki polimerowe (matryce) w układach „gość - gospodarz” zostały starannie i bardzo wszechstronnie scharakteryzowane za pomocą spektroskopii ^1H NMR, FTIR, UV-vis i analizy elementarnej. Metodą chromatografii żelowej określono ich masę molową i współczynniki jej dyspersji. Uzyskane wyniki wskazują, że większość otrzymanych produktów miała charakter oligomerów, co zapewne sprzyjało stosunkowo dobrej rozpuszczalności tych materiałów. W świetle potencjalnych zastosowań badanych materiałów w fotonice i optoelektronice bardzo istotną rolę odgrywają ich właściwości termiczne, a w szczególności temperatura przejścia w stan szklisty (T_g). Doktorantka nie tylko wyznaczyła eksperymentalnie wartości T_g dla wszystkich otrzymanych materiałów lecz także udowodniła, że dla układów typu „gość - gospodarz” można te wartości w większości przypadków trafnie oszacować stosując wzór Foxa.

Wytworzone z otrzymanych związków materiały jednoskładnikowe lub dwuskładnikowe były amorficzne, gdyż w ich rentgenogramach zarejestrowanych w zakresie 2θ pomiędzy 10° i 60° nie obserwowano refleksów braggowskich, a jedynie szerokie amorficzne „halo”. Należy jednak podkreślić, że w układach „gość - gospodarz” może występować struktura podobna do ciekłokrystalicznej, w której obserwuje się uporządkowanie w kierunku prostopadłym do sekwencji: łańcuch polimeru - cząsteczka gościa - łańcuch polimeru...etc. Takie ułożenie odpowiada dużym odległościom międzypłaszczyznowym, dającym refleks przy $2\theta < 10^\circ$. Wydaje się, że przydatne byłoby rozszerzenie badań do niższych kątów.

W opisanych w dysertacji układach, zarówno jedno- jak i dwuskładnikowych, istotną rolę odgrywają wiązania wodorowe. Słusznie więc mgr Konieczkowska podjęła szczegółowe badania tych oddziaływań, wspierając wyniki doświadczalne obliczeniami kwantowo-mechanicznymi (DFT). Doktorantka udowodniła, że wiązania wodorowe tworzą się zarówno między łańcuchami polimerów jak i w ich obrębie, szczególnego znaczenia nabierają jednak w układach „gość - gospodarz”. W badaniach tych najbardziej przydatne okazały się eksperymenty przeprowadzone metodą spektroskopii NMR i FTIR. Mniej jednoznaczne, jeśli chodzi o potwierdzenie dominującej roli wiązań wodorowych, wydają się natomiast wyniki pomiarów metodą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-vis. Dyskusja przedstawiona na str 115, dotycząca rys. 71, na którym pokazano widmo UV-vis poliamidoimidu (PAI-2-Py)

oraz warstwy otrzymanej z mieszaniny PAI-2-Py z jednym z chromoforów nie jest całkiem przekonująca. Na rysunku przedstawiono jedynie dwa widma, w których stosunek matrycy do chromoforu wynosił 1:2 i 1:1,5. W celu zbadania tendencji zmian widma w funkcji zawartości chromoforu, a w konsekwencji wpływu wiązań wodorowych na jego postać, należałoby uzyskać większą liczbę punktów pomiarowych. Przedstawione widma nie stanowią dostatecznego dowodu na tworzenie wiązania wodorowego. W obserwowanych zmianach widmowych mogą odgrywać rolę również inne czynniki.

Tak jak podkreśliłam powyżej, praca ma charakter interdyscyplinarny. Poza obszernymi badaniami dotyczącymi syntezy i charakterystyki nowych związków, doktorantka zbadała ich właściwości optyczne. W ramach współpracy z Wydziałem Fizyki Politechniki Warszawskiej przeprowadziła pomiary fotoindukowanej anizotropii optycznej zarówno dla polimerów funkcjonalizowanych chromoforami, jak i dla układów typu „gość - gospodarz”. Dla niektórych otrzymanych polimerów uzyskała duże i stabilne wartości fotoindukowanej dwójłomności, co pozwoliło na przeprowadzenie obiecujących prób ich zastosowania w urządzeniach elektrooptycznych.

Pracę oceniam bardzo wysoko, mam jednak kilka uwag szczegółowych, dotyczących nomenklatury i interpretacji wyników, a także edycji pracy:

1. str 63. Autorka nazywa grupę CH_3 podstawnikiem elektronoakceptorowym. Jest to dla mnie trochę zaskakujące, dlatego proszę o uzasadnienie.
2. str 66 i 70. Autorka pisze o NMP i DMSO jako o rozpuszczalnikach protonowych. Tutaj również proszę o uzasadnienie zaliczenia NMP i DMSO do rozpuszczalników protonowych.
3. Rozdział 4.2., dotyczący badań związków tworzących wiązania wodorowe, zaczyna się bardzo ogólnym omówieniem zagadnień związanych z tworzeniem się takich wiązań. Ze względu na to, że podane tu informacje mają charakter całkowicie podstawowy, należałoby powołać na podręcznik lub artykuły przeglądowe zamiast cytować tu szczegółowe prace z ostatnich 10 lat.
4. str 78 W dyskusji widm FTIR pojawia się uwaga na temat przesunięcia pasma w stronę mniejszych częstości. Należałoby napisać, że w stronę mniejszych liczb falowych.
5. str 90, na Rys. 52 porównano widmo ^1H NMR matrycy poliamidoimidowej PAI-1-Py oraz widmo mieszaniny tego polimeru z azobarwnikiem. Szkoda, że na rysunku nie zamieszczono również widma samego barwnika.
6. W podpisach pod rysunkami przedstawiającymi widma NMR powinno umieszczać się informację na temat rozpuszczalnika stosowanego w pomiarach.

7. str 112. Rys 69. Przedstawione na rysunku widma w roztworze i w warstwie opisane są jako widma polimeru PAI(OH), natomiast w podpisie pod rysunkiem czytamy, że są to widma polimeru PESI(OH).

8. Nie mogłam w części eksperymentalnej znaleźć informacji na temat stężenia roztworów użytych do przygotowania mieszanin polimerów z chromoforami małowcząsteczkowymi. Podany jest jedynie stosunek molowy poszczególnych składników. Zabrakło też informacji czy i jak kontrolowano grubość cienkich warstw.

Powyższe uwagi nie umniejszają dużej wartości pracy. Na podstawie analizy imponującej liczby badanych układów Doktorantka przedstawiła szereg ogólnych wniosków, dotyczących związku pomiędzy strukturą otrzymanych polimerów oraz materiałów typu „gość - gospodarz”, a ich właściwościami fizykochemicznymi. Nie mam wątpliwości, że wyniki Jej pracy okażą się bardzo przydatne przy projektowaniu nowych materiałów dla fotoniki.

Należy też podkreślić, że duża część rezultatów pracy Doktorantki została już opublikowana w pięciu artykułach zamieszczonych w dobrych i bardzo dobrych czasopismach naukowych (*Polymer, Dyes and Pigments, Opt. Mater.*). Dodatkowo pani mgr Konieczkowska jest współautorką 6 innych publikacji z podobnej tematyki, co składa się na bardzo poważny dorobek naukowy.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska w moim najgłębszym przekonaniu spełnia wszystkie wymagania wynikające z Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki i w związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie pani mgr Jolanty Konieczkowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę szeroki zakres pracy doktorskiej, rzetelne i systematyczne jej wykonanie, dojrzały sposób interpretacji wyników oraz ich opublikowanie w licznych artykułach naukowych, wnioskuję o jej wyróżnienie.

