



POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
Prof. Adam Pron

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



Warszawa 05.03.2015

Recenzja pracy doktorskiej Marzeny Gruceli

z tytułu

**„Nowe związki zawierające pierścienie imidowe lub/i wiązania iminowe: synteza i
badanie wybranych właściwości fizycznych”**

Rozprawa doktorska p. Marzeny Gruceli jest pracą z pogranicza chemii polimerów i chemii materiałów i dotyczy w swojej głównej części syntezy mało- i wielkocząsteczkowych organicznych związków elektroaktywnych o kontrolowanych właściwościach spektroskopowych, elektrochemicznych i elektronowych. Atutem rozprawy jest zastosowanie niektórych z tych związków w testowych urządzeniach opto-elektronicznych, takich jak ogniwa fotowoltaiczne czy diody elektroluminescencyjne. Tematycznie, rozprawa wpisuje się więc w jeden z najintensywniej rozwijanych nurtów badań materiałowych ostatnich lat. Wystarczy wspomnieć, że luminarze tej dziedziny chemii i inżynierii materiałowej jak np. Alan J. Heeger, Klaus Mullen, Tobin Marks, Fred Wudl czy Serdar Sariciftci należą do najczęściej cytowanych chemików na świecie*.

Uwagi ogólne

Opiniowana rozprawa jest bardzo ciekawa, zawiera szereg interesujących wyników zarówno w swojej części preparatywnej, jak i w części dotyczącej badań termicznych, spektroskopowych oraz elektrochemicznych. Jej cechą wyróżniającą jest bardzo duża liczba otrzymanych związków – 52. Recenzent opiniował dotychczas kilkadziesiąt prac doktorskich w siedmiu krajach i w żadnej z nich nie znalazł takiej liczby opisywanych nowych związków,

*Publikacje profesorów Heegera, Mullena, Marksa, Wudla i Sariciftciego mają odpowiednio 107, 67, 65, 44 i 34 tys. cytowań.

choć do rekordu p. Agnieszki Iwan (ok. 100 związków wg recenzentki prof. Małgorzaty Zagórskiej) p. Gruceli jeszcze dużo brakuje. Wydaje się, że z korzyścią dla rozprawy byłoby zmniejszenie liczby badanych związków, z równoczesnym poszerzeniem badań o metody spektroelektrochemiczne i obliczenia DFT, a także podjęcie prób optymalizacji wytwarzania urządzeń testowych. Ten kierunek badań został już podjęty, bo ostatnia publikacja Doktorantki w *Journal of Electroanalytical Chemistry* zawiera bardzo ciekawe badania spektroelektrochemiczne. Szkoda, że Autorka nie włączyła do rozprawy opisywanych tam wyników.

Język rozprawy jest na ogół poprawny, chociaż zaskakuje stosunkowo duża liczba błędów literowych, znaleźć można również błędy ortograficzne. Recenzent nie zawsze zgadza się z zastosowaną przez Autorkę interpunkcją, ale w stosowaniu przecinków i innych znaków interpunkcyjnych nie ma jednak ścisłych reguł gramatycznych, o czym wypowiadały się liczne gremia językoznawcze, włączając w to Akademię Francuską. Autorka zbyt rzadko używa akapitów, co powoduje pewne trudności w percepcji tekstu, szczególnie, gdy w jednym paragrafie omawia stosunkowo odległe od siebie problemy.

Recenzent ma szereg uwag szczegółowych do tekstu rozprawy, których nie wymienił w recenzji. Uwagi te zamieścił w osobnym liście do promotorki i Doktorantki, prosząc o ustosunkowanie się do nich w trakcie obrony pracy.

Opinia o części literaturowej

Bardzo bogaty przegląd literaturowy składa się z trzech dopełniających się części. W części pierwszej Autorka omawia podstawy fizyki półprzewodników ze szczególnym uwzględnieniem półprzewodników organicznych. Ta część jest napisana na ogół poprawnie. Brakuje jasnego rozróżnienia pomiędzy półprzewodnikami organicznymi i metalami organicznymi i, co się z tym wiąże, omówienia różnicy pomiędzy trwałymi nośnikami ładunku wytworzonymi w wyniku reakcji domieszkowania, a nośnikami wprowadzanymi w wyniku efektu polowego (tranzystory), absorpcji fotonu (ogniwa fotowoltaiczne) lub wstrzykniętymi z elektrody (diody elektroluminescencyjne).

Druga część tego rozdziału poświęcona jest elektronice organicznej, a dokładniej opisowi działania organicznych ogniw fotowoltaicznych wykorzystujących tzw. „heterozłącze objętościowe” oraz omówieniu działania organicznych diod elektroluminescencyjnych. Szkoda, że w poprawnym opisie działania diod Autorka nie omówiła bardziej szczegółowo

diod typu „gość-gospodarz” i nie podała warunków, jakie musi spełniać matryca i rozproszony w niej luminofor, aby nastąpiło efektywne przeniesienie energii z matrycy do luminoforu poprzez np. mechanizm Förstera. Przecież diody typu gość-gospodarz są opisane w części eksperymentalnej pracy.

Trzecia i najobszerniejsza część tego rozdziału dotyczy omówienia metod syntezy i badania właściwości trzech grup związków znajdujących zastosowanie w opto-elektronice organicznej: funkcjonalizowanych imidów i poliimidów, azometin i poliazometin oraz kopolimerów zawierających ugrupowania imidowe i azometinowe. Opis metod syntezy, a także właściwości termicznych, spektroskopowych i elektrochemicznych tych związków jest bardzo szczegółowy, z odwołaniem do reprezentatywnej literatury ostatnich lat. Ta szczegółowość przynosi jednak pewną ułomność tej części przeglądu literaturowego, gdyż omawianie właściwości poszczególnych związków nie prowadzi Autorki do uogólnień, zazwyczaj bardzo cennych dla czytelnika. Inną słabością części literaturowej jest brak jej podsumowania oraz brak sformułowania wniosków wynikających z omówienia dotychczasowego stanu wiedzy dla podjętej przez Doktorantkę strategii badań.

Podsumowując, wymienione powyżej przez recenzenta drobne uwagi krytyczne i polemicznie nie umniejszają jego wysokiej oceny przeglądu literaturowego w przedstawionej rozprawie.

Opinia o części eksperymentalnej

Część eksperymentalna jest bardzo szczegółowa i poprawnie napisana. Oprócz krótkiego opisu stosowanych technik badawczych Autorka podaje szczegółowe dane spektroskopowe i wyniki analizy elementarnej dla wszystkich otrzymanych przez Nią związków. Jest to skrupulatność godna pochwały. W przypadku niektórych związków znaleźć jednak można bardzo dużą różnicę pomiędzy obliczoną eksperymentalnie zawartością węgla, a zawartością oznaczoną metodą analizy spaleniuwej. W dyskusji wyników Doktorantka tłumaczy tę niezgodność trudnością w całkowitym spalaniu próbki. Nie może to być wytłumaczenie wystarczające, bowiem dla bardzo podobnych chemicznie związków Autorka, w wielu przypadkach, uzyskuje bardzo dobrą zgodność pomiędzy obliczoną i oznaczoną spaleniuwo zawartością węgla. W przypadku związków zawierających ugrupowania tienylenowe Autorka powinna była oznaczyć również siarkę. Nie ma też informacji o pozostałości popiołu po spalaniu, co ma istotne znaczenie w przypadku niepełnego spalania.

Recenzent ma jeszcze dwie drobne uwagi dotyczące opisu technik eksperymentalnych:

- i) w opisie dyfrakcji rentgenowskiej Autorka nie wspomina w jakiej geometrii rejestrowała dyfraktogram (transmisja czy odbicie?);
- ii) omawiając badania elektrochemiczne elektrodę srebrną nazywa „elektrodą odniesienia”, a elektrodę chlorosrebrną „pseudoelektrodą”. Jest akurat na odwrót – drut srebrny czy blaszka srebrna zanurzone w elektrolicie są zawsze pseudoelektrodami odniesienia, elektroda Ag/AgCl jest elektrodą odniesienia.

Podobnie jak w przypadku omawiania części literaturowej, recenzent chciałby podkreślić, że jego uwagi krytyczne są drobne, a opisy eksperymentów i charakteryzacja związków są szczegółowe i rzetelne.

Opinia dotycząca dyskusji wyników

Autorka zsyntezowała i szczegółowo scharakteryzowała 52 związki. Recenzent nie ma zastrzeżeń do charakteryzacji związków małowymiarowych. Pewne jego obiekcje budzi wyznaczanie masy molowej polimerów. Jako metodę preparatywną Doktorantka stosowała polikondensację dialdehydów i diamin. Metoda ta w przypadku trudno rozpuszczalnych polimerów prowadzi do produktów o raczej małej masie molowej, o czym zresztą Autorka wyraźnie pisze. Autorka usiłowała wyznaczyć masę molową metodą chromatograficzną (SEC) otrzymując chromatogramy o charakterze polimodalnym. Jest to wyraźne wskazanie, że mamy do czynienia raczej z oligomerami niż produktami wielkocząsteczkowymi. Doktorantka jest tego świadoma. Słusznie pisze również, że standardy polistyrenowe nie są odpowiednie do wyznaczania mas molowych związków przez nią syntezowanych. Dlatego równolegle wyznaczyła lepkości zredukowane, stwierdzając na końcu, że istnieje korelacja pomiędzy wynikami badań lepkościowych i chromatograficznych, a uzyskane wyniki mają walor porównawczy. Nie jest to do końca pewne. Stosowanie standardów polistyrenowych rzeczywiście prowadzi do przeszacowania masy molowej poliimidów i polimerów o podobnej budowie, ale należy podkreślić, że stopień tego przeszacowania wzrasta ze wzrostem masy molowej, co czyni badania porównawcze jeszcze trudniejszymi. Czy nie dało się oszacować masy molowej poprzez analizę grup końcowych, np. z widm NMR? Doktorantka zmierzyła lepkość zredukowaną otrzymanych polimerów, dlaczego nie wyznaczyła więc granicznej liczby lepkościowej? Recenzent prosi o komentarz.

Poważnym problemem nie tylko utrudniającym charakteryzację otrzymanych związków, ale również ich przetwarzanie z roztworu jest ich mała rozpuszczalność. W latach 90 ubiegłego stulecia Samson Janekhe solubilizował poliazometyny stosując kompleksowanie ich makrocząsteczek kwasami Lewisa. Wydaje się, że ta strategia mogłaby mieć zastosowanie do przetwarzania z roztworu związków opisanych w recenzowanej rozprawie. Recenzent prosi o komentarz.

Autorka dokonała również szczegółowych badań właściwości termicznych otrzymanych związków wyznaczając temperatury początku ubytku masy metodą termogravimetryczną (TG) oraz temperatury zeszklenia i topnienia, a w niektórych przypadkach krystalizacji, stosując skaningową kalorymetrię różnicową (DSC). Wyznaczenie temperatury zeszklenia było tym ważniejsze, że niektóre z badanych związków wykazywały cechy szkieł molekularnych. Są to systematyczne i rzetelnie wykonane badania. Drobne uwagi dotyczące tej części pracy recenzent umieścił w aneksie.

Ważną część rozprawy stanowią badania spektroskopowe UV-vis oraz badania fotoluminescencji. Autorka przeprowadziła tu szczegółowe badania zarówno widm absorpcyjnych jak i emisyjnych, wykazując w wielu przypadkach efekt solwatochromizmu. Recenzentowi podoba się ten rozdział. Ma tylko kilka drobnych uwag polemicznych: i) uzasadnienie badania widm w blendach z poli(metakrylanem metylu); oraz ii) brak widm wzbudzenia i brak wydajności kwantowej fotoluminescencji. Recenzent prosi o komentarz opisujący trudności w wyznaczeniu tych wielkości.

Autorka przeprowadziła również badania elektrochemiczne otrzymanych związków stosując woltametrię cykliczną (CV) i w niektórych przypadkach różnicową woltametrię pulsową (DPV). Celem tych badań było wyznaczenie ich powinowactwa do elektronu (EA) i potencjału jonizacji (IP) (Doktorantka nazywa to „wyznaczeniem poziomów HOMO i LUMO” – czy słusznie?). Autorka w sposób kompetentny opisuje te wyniki. Recenzent ma tylko jedno zastrzeżenie, które dotyczy wyznaczenia poziomu LUMO poprzez odjęcie energii przerwy energetycznej od energii poziomu HOMO. Taka procedura jest dozwolona tylko w przypadku, gdy najniższym energetycznym przejściem optycznym jest przejście HOMO-LUMO. Dla niektórych związków, szczególnie zawierających grupy triaryloaminowe w bezpośrednim połączeniu z ugrupowaniem silnie elektronoakceptorowym, siła oscylatora dla takiego przejścia wynosi 0 i nie jest ono rejestrowane w widmie w postaci piku. Zastosowanie powyżej opisanej procedury prowadzi więc do błędnego wyznaczenia poziomu LUMO. W

światle tych uwag, recenzent chciałby omówić z Doktorantką wyniki przedstawione w Tabeli 30 na str. 138.

Wyróżnikiem pracy jest zastosowanie niektórych z otrzymanych związków jako składników warstw aktywnych w ogniwach o heterozłączu objętościowym i w diodach elektroluminescencyjnych. Na szczególne podkreślenie zasługuje zastosowanie azometin z ugrupowaniami arylenobisimidowymi jako składników akceptorowych w heterozłączu objętościowym z poli(3-heksylotiofenem). Chociaż parametry zbudowanego ogniwa są dosyć słabe, to należy podkreślić, że jak dotąd w przypadku heterozłącza objętościowego żaden akceptor organiczny nie jest konkurencyjny w stosunku do pochodnych fullerenu. Autorka badała również trójskładnikowe heterozłącza objętościowe, wykazując w jednym przypadku, że dodatek azometiny z ugrupowaniem arylenobisimidowym polepsza parametry ogniwa. Inną interesującą próbą zastosowania w/w związków było ich użycie w diodach jako ambipolarnej matrycy z kompleksem irydu (III) jako rozproszonym luminoforem.

Wniosek

Opiniowana praca doktorska zawiera szereg elementów nowości naukowej z dziedziny syntezy imidów i azometin oraz ich odpowiedników wielkocząsteczkowych. Autorka wykazała się ponadto dużą biegłością w stosowaniu różnorodnych i komplementarnych metod charakteryzacji otrzymanych związków. Interpretacja wyników jest wyważona i z wyjątkiem nielicznych przypadków – trafna. Autorka potrafiła również pokazać zastosowanie otrzymanych związków w urządzeniach testowych. Recenzent nie ma najmniejszych wątpliwości, że przedstawiona dysertacja spełnia wszystkie warunki ustawy o stopniach i tytule naukowym. Składa więc wniosek o dopuszczenie p. Marzeny Gruceli do publicznej obrony pracy doktorskiej.



Adam Proń