

Wydział Chemiczny

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

dr hab. inż. Dominik Jańczewski, prof. PW
Katedra Chemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny PW
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
☎ (22) 621 55 83
✉ dominik.janczewski@pw.edu.pl

Warszawa, 27.07.2022

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr Anny Grobelny

Przedstawiono mi do recenzji interesującą pracę Pani mgr Anny Grobelny pod tytułem „Przewodzące nanoszczotki polimerowe o strukturze donorowo-akceptorowej”. Praca zawiera zwięzły opis prac badawczych wykonanych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod opieką promotora prof. Szczepana Zapotocznego.

Praca dotyczy otrzymywania nowych materiałów polimerowych o skoniugowanej strukturze w formie szczotek polimerowych. Jest to ważny i popularny obszar badań, wpisujący się w poszukiwania nowych materiałów do zastosowania w elektronice molekularnej i w fotowoltaice. Cały czas poszukujemy materiałów, które pozwolą nam się uniezależnić od paliw kopalnych, a polimery przewodzące, poprzez potencjalne zastosowanie w fotowoltaice, mają szansę być wykorzystywane w urządzeniach przenośnych, gdzie oczekuje się dużej elastyczności materiału. Doktorantka wybrała niełatwą drogę do otrzymania takich materiałów. Tematem pracy są szczotki polimerowe otrzymane poprzez nadbudowywanie łańcucha z inicjatora umieszczonego na powierzchni. Technika ta, nazywana również „*grafting from*”, pozwala uzyskać polimery o unikalnych właściwościach i rozprostowanej strukturze, ale jednocześnie jest to bardzo trudny i wymagający wprawy sposób syntezy polimerów. Tematyka badań wpisuje się w zagadnienia, które od jakiegoś czasu realizuje z sukcesami grupa prof. Szczepana Zapotocznego.

Wyniki badawcze opisane w pracy zostały opublikowane w czterech publikacjach naukowych w bardzo dobrych czasopismach, np. *European Polymer Journal* czy *Polymer Chemistry*. W dwóch pracach doktorantka jest wymieniona jako pierwszy autor, a dodatkowo jedna praca jest w trakcie recenzji. Mgr Anna Grobelny jest również współautorką zgłoszenia patentowego.

Doktorantka uczestniczyła jako wykonawca w czterech projektach i, co jest szczególnie warte uznania, pozyskała fundusze jako kierownik w dwóch projektach: Diamentowy Grant, z funduszy Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, oraz Etiuda 8, finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki.

Przedstawiona do oceny praca jest napisana zwięźle i w sposób dobrze uporządkowany. Wstęp literaturowy, 40 stron, obejmuje ogólne wprowadzenie do tematyki poruszanej przez doktorantkę. Trzy główne jego części dotyczą (i) polimerów przewodzących, ich syntezy i zastosowań, (ii) projektowania materiałów stosowanych w elektronice molekularnej, w szczególności wymagań stawianych układom donor-akceptor, oraz (iii) zagadnieniu syntezy szczotek molekularnych. Wstęp stanowi ciekawe wprowadzenie do tematyki pracy. Nie znajduję tutaj błędów, mam jedynie dwie drobne uwagi.

- Na stronie 51, autorka dyskutuje struktury akceptorowe diketylopirolopirolu i tienopirolidonu pisząc „...ich zdolność do wyciągania elektronów wynika zazwyczaj z obecności ugrupowań karboksylowych ...”, zapewne chodzi o ugrupowania karbonylowe.
- Na stronie 67, autorka przedstawia różne typy szczotek polimerowych, rysunek G przedstawia szczotki opisane jako polimery gradientowe, polimery gradientowe składają się z dwóch różnych jednostek powtarzalnych rozmieszczonych, jak sama nazwa wskazuje, gradientowo, czyli z narastającym stężeniem jednego ze składników. Rysunek przedstawia jednak szczotki o różnej długości, składające się z takiej samej jednostki powtarzalnej.

Wstęp pracy jest poprzedzony podsumowaniem celów pracy oraz uzasadnieniem podjęcia opisywanej tematyki badawczej. Autorka słusznie identyfikuje luki w obecnie dostępnych metodach otrzymywania polimerów donorowo-akceptorowych. Pomysł, aby otrzymać struktury donorowo-akceptorowe poprzez bezpośredni wzrost łańcucha w postaci dobrze zdefiniowanej szczotki polimerowej jest ciekawy i rzadko spotykany w literaturze.

Rezultaty i dyskusja wyników to ponad 60 stron tekstu z rysunkami. Doktorantka prace własne rozpoczęła od projektowania par donor-akceptor, które stały się następnie celem syntezy bloków budulcowych używanych do otrzymania odpowiednich polimerów skoniugowanych. Projektowanie odpowiednich molekuł było wspomagane obliczeniami z użyciem teorii funkcjonałów gęstości (DFT). W ten sposób wytypowano do dalszych prac syntetycznych najbardziej obiecujące struktury. W drugiej części pracy otrzymano bibliotekę bloków budulcowych. Ten fragment był wyjątkowo ciekawy, ponieważ doktorantka opisywała również szereg niepowodzeń, z jakimi musiała się zmierzyć przy planowaniu i prowadzeniu syntezy. Jestem pod dużym wrażeniem wytrwałości i skuteczności w poszukiwaniu sposobów syntezy, które pozwoliły na otrzymanie niektórych prekursorów. Nie mam zasadniczych uwag i pytań do pierwszych dwóch części badań własnych.

Pozostały wysiłek badawczy został poświęcony na otrzymanie polimerów zbudowanych z wcześniej syntezowanych monomerów oraz ich charakteryzację. Jest to główny fragment badawczy i część, na którą doktorantka poświęciła najwięcej czasu. W tej części można wyróżnić dwa fragmenty.

W pierwszym wykorzystano sekwencyjne reakcje, nabudowując na zmodyfikowaną inicjatorem powierzchnię kolejne naprzemienne segmenty donorowo-akceptorowe i wykorzystując do tego popularne reakcje Sonogashiry, Stille'a oraz Huisgena. Syntetycznie jest to podejście trudne, ponieważ wymaga bardzo wysokich wydajności, aby otrzymać pożądaną jakość łańcucha. Szczególnym utrudnieniem było wykorzystanie dwufunkcyjnych merów, które będą miały tendencję do reakcji z sąsiednimi łańcuchami, utrudniając otrzymanie założonej struktury szczotki. Autorka słusznie identyfikuje potencjalne reakcje uboczne prowadzące do powstawania defektów i w konsekwencji filmów o właściwościach gorszych niż oczekiwane. W ostatniej części dysertacji autorka zajmowała się otrzymywaniem szczotek polimerowych z użyciem kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej, w procesach fotopolimeryzacji oraz polimeryzacji RAFT. Poza otrzymaniem polimerów o naprzemiennym układzie jednostek powtarzalnych, autorka przeprowadziła również modyfikację ich struktury poprzez utworzenie równoległego przewodzącego łańcucha polimerowego w reakcji polimeryzacji utleniającej z chlorkiem żelaza (III). Otrzymano w ten sposób dwa bardzo ciekawe polimery skoniugowane, w unikalnym sposobie syntezy materiałów elektroniki organicznej wypracowanym w grupie prof. Zapotocznego.

Cały fragment rozprawy dotyczący syntezy i charakteryzacji szczotek polimerowych jest ciekawy i zawiera bardzo interesujące wyniki, mam do tej części pracy jednak kilka uwag i pytań:

- W kilku miejscach pracy doktorantka dyskutuje wpływ różnych czynników na grubość otrzymanej warstwy polimerowej, wyniki te są uzyskane różnymi metodami (elipsometria, AFM), na zamieszczonych wykresach (np. rys. 31) pokazujących narastanie szczotki brakuje jednak odniesienia do spodziewanych długości szczotki przy założeniu, że proces przebiega w sposób oczekiwany i ilościowy.
- Czy rozważano zastosowanie częściowo zabezpieczonych reagentów, tak aby upodobnić proces do typowych sekwencyjnych polimeryzacji z użyciem stałego nośnika, jak np. synteza protein? W ten sposób można by przynajmniej częściowo wyeliminować problemy z defektami otrzymanych warstw.
- Czy sekwencyjnej syntezy polimerów nie można przeprowadzić z fazy gazowej? Oczywiście jest to ograniczone lotnością reagentów, ale np. inicjatory siloksanowe doskonale nanosi się w prosty sposób z fazy gazowej, otrzymując dobrze uporządkowane monowarstwy. Może w ten sam sposób można by przeprowadzić sekwencyjną reakcję z monomerami?
- Opis chemii polimeryzacji w części dotyczącej polimerów jest potraktowany po macoszemu. Nie znalazłem w pracy postulowanej chemicznej struktury szczotek drabinkowych już po utworzeniu drugiego łańcucha, a dla pary monomerów **13** i styrenu brak jest jakiegokolwiek schematu reakcji.

Praca jest poprawnie napisana i dość dobrze uporządkowana. Typowo dla obecnie ocenianych prac doktorskich mamy do czynienia ze znaczną liczbą zapożyczeń z języka angielskiego i niezbyt udanych tłumaczeń. Mam jednak świadomość, że język angielski stał się *Lingua Franca* współczesnej cywilizacji i rzadko która praca doktorska unika takich błędów. Nie mam wielu zastrzeżeń natury edytorskiej, niektóre jednak pozwoliłem sobie wypunktować poniżej:

- W kilku miejscach pracy, np. we wstępie autorka używa sformułowania o „niewielkim ograniczeniu dystansu pomiędzy punktami szczepień” - chodzi zapewne o zmniejszenie gęstości szczepienia?
- skróty TBAF i PTSA nie zakwalifikowały się do listy skrótów,
- str 12: myślę, że znacznie lepiej jest włączyć benzotodiazol do łańcucha polimerowego niż go inkorporować,
- str 47: nakładające się efekty lepiej równoważyć niż balansować,
- str 99: a wyniki badań lepiej opisywać niż raportować w literaturze.

Wymienione drobne krytyczne uwagi nie wpływają na ogólny bardzo dobry odbiór pracy. Opiniowana rozprawa doktorska przedstawia znaczącą wartość pod względem poznawczym oraz praktycznym, wykazując przy tym niezbędne elementy nowości naukowej. Uważam, że Pani Anna Grobelny przedstawiła ciekawe opracowanie o istotnym wpływie na dziedzinę nauk chemicznych i szczególnie znaczącym wpływie na naszą wiedzę o nowoczesnych skoniugowanych materiałach polimerowych. Tak jak już zaznaczyłem, synteza tak złożonych materiałów polimerowych, w formie szczotek polimerowych jest trudnym wyzwaniem, pomimo przeciwności nie zniechęciło to jednak doktorantki i zaowocowało bardzo ciekawymi wynikami.

W podsumowaniu oceniam, że recenzowana rozprawa doktorska pt. „Przewodzące nanoszczotki polimerowe o strukturze donorowo-akceptorowej” spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr Anny Grobelny do dalszych etapów procedury prowadzącej do otrzymania stopnia doktora nauk chemicznych.

Ponadto, biorąc pod uwagę ponadprzeciętny poziom naukowy pracy oraz wysoki poziom publikacji naukowych, wnoszę o wyróżnienie tej rozprawy doktorskiej.


Dominik Jańczewski