

Katowice, 11 sierpnia 2021r.

Prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec
Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski

Ocena pracy doktorskiej Pana mgr Artura Jaremy Wójcika pt. „Synteza dwufunkcyjnych monomerów na bazie metakrylanów do otrzymywania funkcjonalnych szczotek polimerowych szczepionych z powierzchni”

Zgodnie z tytułem, praca doktorska Pana Artura Jaremy Wójcika jest poświęcona syntezie dwufunkcyjnych monomerów na bazie metakrylanów do otrzymywania funkcjonalnych szczotek polimerowych szczepionych z powierzchni. Doktorant postawił przed sobą następujące cele:

- a) zaprojektowanie, zsyntezowanie i scharakteryzowanie nowych dwufunkcyjnych monomerów;
- b) otrzymanie metodą polimeryzacji matrycowej inicjowanej z powierzchni i scharakteryzowanie dwuniciowych szczotek polimerowych o architekturze drabinowej, z wykorzystaniem co najmniej jednego monomeru zsyntezowanego w pierwszym etapie pracy.

Przyjął również założenia, które powinny spełnić badane substancje i systemy polimerowe:

- a) dwufunkcyjne monomery zawierać będą w swojej strukturze grupę metakrylową,
- b) struktura monomerów pozwala na wykorzystanie ich w polimeryzacji typu ST-SIP lub zapewnia otrzymanie jednoniciowych „inteligentnych” szczotek,
- c) procedury syntetyczne powinny być w toku badań stopniowo upraszczane i jak najbardziej kompatybilne dla monomerów w poszczególnych grupach, a także umożliwiać otrzymanie związków charakteryzujących się wysoką czystością.

Praca mieści się w obszarze badań podstawowych (chemia polimerów, chemia i synteza organiczna), jednakże ze względu na możliwość zastosowania otrzymanych produktów w różnych nowoczesnych technologiach np. optoelektronice, jest także atrakcyjna dla chemii i inżynierii materiałowej. Autor przedstawił, czy raczej przewiduje, możliwości praktycznego wykorzystania otrzymanych przez siebie funkcjonalnych szczotek polimerowych.

Co ważne, dysertacja Pana mgr Wójcika obejmuje między innymi wyniki badań realizowanych w ramach grantu TEAM (2016–1/9) finansowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej ze środków Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój (PO IR 2014–2020). Potwierdza to, iż tematyka ta została dobrze oceniona przez ekspertów i jest finansowana przez prestiżową instytucję finansującą badania naukowe.

Dysertacja ma w zasadzie układ klasyczny, typowy: podziękowania, streszczenia, spis treści, wykaz stosowanych skrótów, wstęp, cel pracy, część literaturowa, wyniki badań własnych, analiza wyników i wnioski, perspektywy i dalsze plany badawcze, spis tabel i rysunków, cytowana literatura - w tym dorobek Autora - łącznie 178 stron. Jednakże, mnogość rozdziałów i niektóre ich nazwy nie pomagają w - jak to się dziś mówi - łatwym „ogarnięciu” pracy. Przykładowo, rozdziały od 1 do 6 powinny mieć typowy tytuł, a mianowicie – „Część literaturowa”, z podziałem na podrozdziały, co oczywiste.

Zacznę od komentarza do podziękowań, co może wydać się nieco dziwne, ale w moim odczuciu ten fragment rozprawy zasługuje na uwagę. Pan Magister podziękował wielu osobom, które przyczyniły się do Jego rozwoju i do powstania dysertacji, czyniąc to w sposób pełen emocji, szacunku i wdzięczności dla tych, którzy byli i są dla Niego ważni.

Sporo miejsca zajmuje wykaz skrótów stosowanych w pracy. Jest ich tak wiele, ponieważ Autor wykazał się nadmierną (wg mnie) kreatywnością w tym zakresie (dodatkowo mieszając język angielski i polski). Np. AA – kwas akrylowy, ANI – anilina, APTAC – chlorek (3-akryloamidopropyl)trimetyloamoniowy, EG – tlenek etylenu, GMA – metakrylan glicydylu, susz. – suszony [rozpuszczalnik]. Ta uwaga nie ma rzecz jasna wpływu na ocenę pracy.

W rozdziałach od 1 do 6, które powinny być podrozdziałami „Części literaturowej”, na 38 stronach Doktorant przedstawia stan wiedzy odnośnie do zagadnień będących przedmiotem Jego badań własnych. Wszystkie zagadnienia przedstawiono bardzo profesjonalnie, cytowana jest najnowsza literatura, łącznie 254 pozycje. To poprzednie zdanie dotyczy zagadnień dotyczących szczotek - nie mam żadnych uwag krytycznych, przeciwnie, bardzo mi się podoba to opracowanie literaturowe. Także forma graficzna jest bardzo dobra, chociaż tu Autor zastosował dość nietypowy sposób, a mianowicie zamieścił schematy zaczerpnięte z innych prac. Jednak zgoda autorów była! Więc wszystko jest w zgodzie z prawami autorskimi. Dziwi mnie jednak brak podrozdziału dotyczącego metod syntezy monomerów – mam na myśli tych synteżowanych w ramach pracy oraz strukturalnie do nich podobnych. Co prawda w rozdziale 10.14 Autor wspomina o doniesieniach literaturowych dotyczących synteżowanych w ramach dysertacji monomerów, ale nie jest to wystarczające. W części literaturowej należało przedstawić wszystko, co znaleźć można w literaturze naukowej na temat syntezy otrzymywanych oraz strukturalnie podobnych związków. Wtedy bowiem można ocenić oryginalność projektu – co do struktur i co do metod otrzymywania.

W rozdziale 7 zatytułowanym „Motywacja, cele i założenia pracy”, Doktorant przedstawił cele i zakres pracy na tle wyzwań jakie Jego zdaniem stoją przed badaczami zajmującymi się przewodzącymi szczotkami polimerowymi (syntezą monomerów, polimeryzacją, aplikacjami – np. w technologii elektronowej). Pierwsza strona tego podrozdziału wydaje mi się nazbyt pompatyczna – nie da się ująć w jednej pracy doktorskiej tak szerokiego spektrum wiedzy o jakim Autor wspomina. Natomiast od zdania „W związku z powyższym...” Autor przedstawia cele i założenia pracy w sposób jasny; czytający dowiadyuje się o czym będzie praca i dlaczego.

Rozdział 8, zatytułowany „Materiały i metody” to wykaz odczynników, metod analitycznych, opis fotopolimeryzacji, itp. – nie wymaga oceny.

W bardzo ważnym dla oceny dysertacji rozdziale 9, noszącym tytuł „Wybrane monomery”, Doktorant przedstawia wybrane przez siebie 4 grupy monomerów metakrylowych. Wybór uzasadnia zróżnicowanymi możliwościami aplikacyjnymi wybranych monomerów do syntezy szczotek polimerowych o różnych strukturach i różnych przewidywanych zastosowaniach. Autor nie ułatwił w tym podrozdziale zadania recenzentom, bowiem brak tu rysunków struktur planowanych do syntezy związków. Znaleźć je można dopiero w podrozdziale 10.14. Uważam, że określenie „grupy monomerów” jest adekwatne do związków od 1 do 5 oraz od 10 do 13. Natomiast w stosunku do związków 6 i 7 oraz 8 i 9 jest nadmierne – bo każda grupa zawiera jedynie dwa elementy. Ponadto, nie bardzo rozumiem, dlaczego podstawnikami w układzie pirydynowym są jod i brom a nie tylko brom

lub tylko jod? Domyślam się, że przyczyna wyboru tkwi w dostępności substratów? Dodatkowo znaczenie tej najliczniejszej grupy monomerów obniża fakt, iż żaden z nich nie został wybrany do syntezy szczotek polimerowych.

W rozdziale 10 Pan Magister opisał szczegółowo syntezę monomerów oraz zamieścił ich wybrane dane fizykochemiczne, umożliwiające potwierdzenie struktury i czystości. Oto moje komentarze do tej istotnej części pracy. Związek 1: widmo ^1H NMR pokazuje, że związek nie jest zbyt czysty. Gdyby zwiększyć intensywność sygnałów, zanieczyszczenia byłyby bardziej widoczne. Związek 2: widmo ^1H NMR pokazuje, że związek jest czysty (ale patrz także uwagi końcowe do tego podrozdziału), szczególnie w porównaniu do związku 1. Związek 3: widmo ^1H NMR, ale także ^{13}C NMR pokazują, że związek nie jest czysty. Związki 4 i 5: widma ^1H oraz ^{13}C NMR pokazują, że oba związki są czyste. Związki 6 i 7: widma ^1H i ^{13}C NMR pokazuje, że oba związki są czyste. Jednakże temperatury topnienia powinny być podane bardziej precyzyjnie, np. 32 ± 1 °C. Związki 8 i 9: widma ^1H i ^{13}C NMR pokazują, że oba związki są czyste. Związek 10: widmo ^1H NMR pokazuje, że związek nie jest zbyt czysty. Gdyby zwiększyć intensywność sygnałów zanieczyszczenia byłyby bardziej widoczne. Ponadto brak temperatury topnienia. Myślę, że krystalizacja pomogłaby w uzyskaniu bardziej czystego preparatu. Związek 11: zarówno widmo ^1H jak i ^{13}C NMR pokazują, że związek jest czysty. Dobrze byłoby oznaczyć jego temperaturę topnienia. Związek 12: widmo ^1H (i w pewnym stopniu ^{13}C) NMR pokazują, że związek jest w zasadzie czysty. Związek 13: widmo ^1H NMR, ale także ^{13}C NMR pokazują, że związek nie jest czysty. Mam świadomość, że wydzielenie bardziej czystego indywiduum z oleistego produktu jest trudne, ale raczej konieczne - w kontekście dalszych zastosowań. Analizuję i komentuję tak szczegółowo wyniki syntez, w tym przede wszystkim czystość uzyskanych preparatów, ponieważ sam Autor podkreślał, jak owa czystość jest ważna w kontekście dalszych zastosowań. Jak wiemy, ostatecznym potwierdzeniem czystości jest analiza elementarna. Zalecam jej wykonanie. Aktualnie uprawnionym jest stwierdzenie, że na podstawie widm NMR większość związków jest czysta, a niektóre są zanieczyszczone. Bez analizy elementarnej, ilościowej chromatografii cieczowej lub gazowej nie da się stwierdzić czy chodzi o czystość np. rzędu 97-98% czy też 90% (plus kilka zanieczyszczeń po 1-2%).

W rozdziale 11 Doktorant omawia jeszcze syntezę związków, które nazwał pomocniczymi. Pierwszy z nich (nr 14) to pochodna fenotiazyny, znana z literatury – jest praktycznie czysty, chociaż oznaczenie temperatury topnienia i porównanie jej z danymi literaturowymi byłoby wskazane. Z kolei związek 15 to znana z literatury pochodna fenantroliny, zawierająca w swojej strukturze w pozycjach 5 i 6 dwa motywy dimetylotienylowe. Zastanawia mnie, czym Autor się kierował wybierając wspomniane podstawniki – są one bowiem z pewnością ortogonalne względem układu fenantrolinowego, a więc ich wpływ będzie miał charakter jedynie sigma-donorowy i steryczny. Można to oczywiście sprawdzić/zweryfikować za pomocą obliczeń DFT. Nie bardzo też rozumiem dlaczego singlety w okolicy 2 ppm tak bardzo różnią się intensywnością? Poza tym widmo ^1H jest słabej jakości – niska intensywność sygnałów, brak rozszerzeń istotnych obszarów.

Rozdział 12 jest poświęcony syntezie szczotek polimerowych z wybranych przez Doktoranta, a uprzednio przez Niego zsyntezowanych, monomerów, a mianowicie związków nr 7 i 9, zawierających odpowiednio motywy: metakrylowy, pirydynowy i acetylenowy oraz metakrylowy i acetylenowy (połączone mostkiem propano-1,3-dyilowym). W pierwszym akapicie tego rozdziału pojawiło się stwierdzenie, że przebadanie związku 9 może znacząco

przyspieszyć rozwój organicznej fotowoltaiki. No cóż, życzę rzecz jasna by tak się stało, jednakże na tym etapie badań jest to stanowczo nadmierne oczekiwanie. Radzę unikać tego rodzaju pompatycznych uwag (zapowiedzi) w przyszłości. Gdy chodzi o uzasadnienie wyboru monomerów do wytwarzania szczotek, to jest on dość arbitralny i mało przekonujący. Może lepiej było nie syntezować aż 13 monomerów należących do 4 grup, by potem zrezygnować z wykorzystania najliczniejszych spośród grup? To takie pytanie na przyszłość, dotyczące planowania badań. W podrozdziale 12.1 omówiono wyczerpująco procedury stosowane w procesie otrzymywania szczotek – od przygotowania płytek pokrytych ITO, poprzez fotopolimeryzację, aż do oczyszczania płytek z wytworzonymi szczotkami. Mam tu jedną uwagę/propozycję. Czy nie byłoby dobrze po wysuszeniu płytki w strumieniu argonu wysuszyć ją (czyli pozbyć resztek lotnych związków) w próżni (poniżej 0,001 Pa), może nawet w podwyższonej temperaturze? Szczotki, ze względu na swoją naturę, mają bowiem silną tendencję do zatrzymywania małych cząsteczek. Podrozdział 12.2 jest poświęcony syntezie i charakterystyce jednoniciowych szczotek wytworzonych ze związku 9, tj. z 2-metyloprop-2-enianu 5-(trimetylosililo)pent-4-ynilu. Zdjęcia AFM (a także wyniki analizy IR) powierzchni płytek z naniesionymi szczotkami pokazują, iż Autorowi udało się uzyskać nanomateriały o oczekiwanych właściwościach (grubość, morfologia powierzchni, jednorodność). Zbadał też wpływ różnych parametrów, np. stężenia monomeru, na proces tworzenia się szczotek, co jest ważne i godne uznania. W podrozdziale 12.3 omówiono syntezę i charakterystykę szczotek jednoniciowych otrzymanych ze związku 7, tj. 2-metyloprop-2-enianu 6-[2-(trimetylosililo)etynylo]piryd-3-ylu. Podobnie jak w przypadku związku 9, Doktorant zbadał wpływ parametrów (stężenia, rozpuszczalnika, czasu) na efektywność wytwarzania szczotek. Charakterystyka otrzymanych szczotek została przedstawiona w sposób analogiczny jak dla związku 9; nie mam uwag. Tzn. mam uwagę pozytywną – Autorowi udało się zrealizować kolejny, bardzo ważny, etap planu pracy. Podrozdziały od 12.4 do 12.6 dotyczą usuwania grupy trimetylosililowej ze szczotek otrzymanych ze związków 7 i 9. Autor stwierdza, iż spadek grubości warstw koreluje ze spadkiem masy łańcuchów polimerowych. Wg mnie ten spadek jest za duży i warto by rozważyć czy nie chodzi tu nie tyle o spadek masy, co o spadek objętości. Bo grupy trimetylosililowe są bardzo duże – ich usunięcie skutkuje znaczną kompresją grubości. Podrozdziały od 12.7 do 12.9 zawierają wyniki i komentarze dotyczące trzeciego etapu syntezy szczotek tj. otrzymywania szczotek o strukturze drabinowej – w wyniku polimeryzacji odbezpieczonych grup acetylenowych. Uzyskane szczotki zostały należycie scharakteryzowane, zatem Autorowi udało się pozytywnie zrealizować ten etap badań. Przed zastosowaniem otrzymanych szczotek np. w technologii elektronowej, należałoby koniecznie sprawdzić, czy nie zawierają śladów rodu. Struktura fizyczna i chemiczna (obecność atomów i grup koordynujących) tego rodzaju materiałów bardzo sprzyja „uwięzieniu” metali przejściowych. Ich obecność jest wysoce niepożądana w materiałach stosowanych w organicznej elektronice czy medycynie.

Rozdział 13 zatytułowany „Analiza i podsumowanie otrzymanych wyników. Wnioski” to krótkie (jedna strona) podsumowanie otrzymanych wyników. Pierwsza część dotyczy udanych syntez monomerów. Nie mogę się jednak zgodzić ze stwierdzeniem, iż większość otrzymanych związków charakteryzowała się wysoką czystością – wyjaśniłem to uprzednio. Tu mógłbym dodać pytanie – jaką czystością (95, 97%, ...)? Druga część rozdziału 13 jest poświęcona otrzymywaniu szczotek polimerowych z dwóch uprzednio wybranych monomerów tj. związków 7 i 9. Uzyskane ciekawe, wnoszące wiele nowych elementów do wiedzy o tego rodzaju nanomateriałach, wyniki zostały podsumowane w sposób komunikatywny, pokazujący, że cele pracy zostały osiągnięte.

W rozdziale 14 zatytułowanym „Perspektywy i dalsze plany badawcze” Doktorant snuje perspektywy dalszych badań, co samo w sobie jest ważne i pożyteczne, ale ... Znow znajduję tu zdecydowanie nadmierny fragment, że uzyskane wyniki przyspieszą rozwój organicznych układów fotowoltaicznych i nanoelektroniki. Myślę, że wystarczyłby jeden akapit w rozdziale podsumowanie i wnioski, w którym w formie krótkiej i adekwatnej do osiągniętych wyników powiedziano by co dalej. Dywagacje na temat właściwości w kontekście organicznej elektroniki i ewentualnych zastosowań otrzymanych materiałów są całkowicie nieuprawnione. Nie wykonano bowiem żadnych badań o charakterze pre-aplikacyjnym (bo nie było to celem pracy).

Rozdziały 15 i 16 to odpowiednio spis tabel i spis rysunków – mogłyby stanowić jeden podrozdział, ale to drugorzędne.

Punkt 17 ocenianej dysertacji to spis cytowanej literatury, w którym widnieją 254 pozycje, w tym trzy prace, których współautorem jest Pan mgr Wójcik. Co ważne, zacytowano wiele publikacji z lat 2018-2021, co świadczy o aktualności tematyki recenzowanej dysertacji i znajomości (przez Doktoranta) najnowszych prac innych autorów.

We wstępie do pracy Autor przedstawił swój dorobek naukowy: dwie publikacje w Eur. Polym. J., praca przeglądowa w Polymer Chem. oraz cztery prezentacje na międzynarodowych konferencjach. Nie mam wątpliwości, że dorobek naukowy Doktoranta jest dobry i bardzo dobrze dokumentuje wyniki pracy doktorskiej.

I ostatni element mojej oceny, mianowicie osiągnięcia Autora, będące efektem zrealizowania planu badań.

Po pierwsze, zaproponował – w sposób przemyślany – mając na względzie przyszłe możliwości aplikacyjne, struktury 13 monomerów, prekursorów szczotek polimerowych. Swoje pomysły na wyżej wspomniane monomery oparł o staranne i dobrze napisane studia literaturowe.

Po drugie, zsyntezował wszystkie zaprojektowane (wolałbym zwrot zaplanowane, wybrane) związki, stosując metody znane, ale także, co jest godne uznania, udoskonalając procedury literaturowe. Otrzymał związki o czystości, którą w kolejnym etapie badań można z pewnością poprawić – tam, gdzie to okaże się niezbędne.

Po trzecie, dwa spośród otrzymanych monomerów zostały z powodzeniem wykorzystane do syntezy szczotek polimerowych o architekturze drabinowej na powierzchni ITO. Wyniki uzyskane w tym etapie niewątpliwie poszerzają wiedzę odnośnie do syntezy tego rodzaju nanomateriałów polimerowych.

Podsumowując, praca doktorska Pana mgr. Artura Jaremy Wójcika spełnia wszystkie ustawowe, a także zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Spełnione są także wymogi odnośnie do praw autorskich i współudziału innych osób – deklaracje Autora i załączniki (zgoda na zamieszczenie rysunków) są jednoznaczne. Dlatego też wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne – Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, o nadanie Kandydatowi stopnia doktora nauk chemicznych.

Stanisław Krompiec

Stanisław
Krompiec

Elektronicznie
podpisany przez
Stanisław Krompiec
Data: 2021.08.11
16:44:25 +02'00'