

Profesor Jadwiga Sołoducho
Wydział Chemiczny
Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

Ocena

rozprawy doktorskiej
mgr Kornelii Kadac

zatytułowanej *Synteza i właściwości materiałów ze szkieletem politiofenowym przewodzących na drodze mechanizmu dualnego*

Synteza nowych związków organicznych o mniej lub bardziej rozbudowanej architekturze molekularnej w oparciu o znane już metodologie i procedury syntetyczne, stanowi istotny fragment współczesnej chemii organicznej. Umożliwia ona dostęp do szerokiej gamy połączeń posiadających pożądane, z punktu widzenia ich potencjalnych aplikacji, właściwości fizykochemiczne.

Tego typu badania o charakterze aplikacyjnym są bardzo istotne w chemii nowych materiałów. Polimery przewodzące w zależności od swoich właściwości są różnie wykorzystywane. Pełnią role przewodników i półprzewodników w różnego typu urządzeniach mikroelektronicznych. Politiofen i jego pochodne w szczególności poli(3-alkilotiofeny) charakteryzują się wysoką odpornością chemiczną, znajdują coraz szersze zastosowanie jako materiały elektroaktywne między innymi w diodach świecących i cienkowarstwowych tranzystorach polowych. Ponadto, niektóre z pochodnych tiofenu wykazują zdolność do elektroluminescencji.

Polimery przewodzące otrzymywać można zarówno klasycznie, na drodze syntezy chemicznej, jak i na drodze elektrochemicznej. Polimeryzacja elektrochemiczna (ECP) polega na elektrolizie monomeru w rozpuszczalniku zawierającym elektrolit – w układzie prowadzi się anodowe utlenienie monomeru z wytworzeniem kationorodników, które następnie reagują z monomerem lub ze sobą nawzajem, aż do wytworzenia produktu przejściowego o strukturze dikationu. Właściwości półprzewodników polimerowych zależą jednak od wielu czynników, struktury/składu i wielkości molekuł/warunków otoczenia. Szczególnie istotna jest struktura łańcucha głównego oraz występowanie heteroatomów posiadających wolne, nieuczestniczące w powstawaniu wiązań elektrony, a także obecność grup funkcyjnych.

Włączając się w ten nurt badań, doktorantka mgr Kornelia Kadac podjęła próby otrzymywania polimerowych przewodników łączących mechanizm przewodzenia jonowego z elektronowym. Przegląd literatury tematycznej (część teoretyczna rozprawy) jest wprowadzeniem do tematyki dysertacji, zawiera informacje o budowie, otrzymywaniu, właściwościach i zastosowaniu polimerów przewodzących ze szczególnym uwzględnieniem badań nad układem politiofenu oraz skoniugowanych polielektrolitów, do której należą nowo syntetyzowane związki makromolekularne zawierające w łańcuchu głównym jednostki tiofenowe oraz grupy jonowymienne w łańcuchu bocznym.

Istotnym zadaniem recenzowanej pracy *Synteza i właściwości materiałów ze szkieletem politiofenowym przewodzących na drodze mechanizmu dualnego* było zbadanie struktury i charakteru fizykochemicznego otrzymanych materiałów ze szkieletem politiofenowym. Tym samym recenzowana rozprawa doktorska poszerza i uzupełnia w interesujący sposób program badań nad chemią nowych materiałów realizowany z powodzeniem od kilku lat w zespole doktora habilitowanego Jacka Nowaczyka - promotora rozprawy.

Pierwszy etap realizowanej pracy dotyczył warunków polimeryzacji emulsyjnej tiofenu oraz właściwości otrzymanych polimerów z tiofenowym szkieletem i jonową grupą sulfonową w podstawniku bocznym. Istotnym aspektem pracy było opracowanie nowatorskiej metody syntezy w środowisku wodnym, która dotychczas opisywana była w procesach polimeryzacji pirołu i aniliny. Aktualnie metoda prowadzona jest z powodzeniem dla sfunkcjonalizowanego tiofenu i jego pochodnych. Doktorantka dowiodła, że polimery przewodzące można z sukcesem syntetyzować poprzez reakcje 2-5 utleniającego sprzęgania pierścieni tiofenowych (reakcji prowadzonej w środowisku wodnym). Otrzymany politiofen (PTh) wykazywał specyficzne dla półprzewodników właściwości elektryczne.

Analiza charakterystyk prądowo-napięciowych politiofenu pozwala stwierdzić, że związek ten spełnia prawo Ohma o proporcjonalności natężenia prądu płynącego przez przewodnik do napięcia między końcami przewodnika. Niezmiernie istotnym jest fakt, że w zależności od sposobu otrzymywania politiofenu, powstaje związek o zróżnicowanych wartościach przewodnictwa elektrycznego. Różnica tych wartości sięgająca nawet 50%, powodowana jest różnicami w morfologii uzyskanych polimerów. Tradycyjnie wzrost przewodnictwa elektronowego można otrzymać stosując różnego rodzaju domieszki. Polimery przewodzące występujące w stanie niedomieszkowanym i domieszkowanym różnią się znacznie nie tylko przewodnictwem elektrycznym, ale też i innymi właściwościami, m.in. barwą, właściwościami mechanicznymi oraz strukturą. Domieszkowanie badanego przez Kornelię Kadac układu polimeru chlorkiem żelaza(III), powoduje dziesięciokrotny wzrost przewodnictwa. Domieszkowanie parami jodu zwiększa przewodnictwo o trzy rzędy wielkości. Należy pamiętać, że zależność różnych cech polimerów przewodzących od stopnia domieszkowania znacznie poszerza możliwości zastosowań tych materiałów.

Część realizowanych założeń dysertacji *Synteza i właściwości materiałów ze szkieletem politiofenowym przewodzących na drodze mechanizmu dualnego* obejmuje syntezę i charakterystykę nowego polimeru przewodzącego - poli(kwasu 4-(tiofeno-3-ylometoksy)butano-1-sulfonowego) – PTMBSA – oraz produktów kopolimeryzacji kwasu 4-(tiofeno-3-ylometoksy)butano-1-sulfonowego – TMBSA – z tiofenem lub 3-heksylotiofenem/3-oktylotiofenem. Przeprowadzone polimeryzacje wskazują, że polimery przewodzące zbudowane na bazie tiofenu (w łańcuchu głównym z ugrupowaniami jonoforowymi oraz alkilowymi w podstawniku bocznym) można z sukcesem otrzymać poprzez 2-5 utleniające sprzęganie pierścieni tiofenu, reakcji prowadzonej w środowisku wodnym. Struktury otrzymanych monomerów oraz polimerów doktorantka potwierdziła metodami spektroskopowymi. Zsyntetyzowane nowe polimery, metody ich wytwarzania, stały się przedmiotem dwóch zgłoszeń patentowych. Otrzymane metodą polimeryzacji emulsyjnej pochodne politiofenu mają strukturę nanocząsteczkową. Poli(kwas 4-(tiofeno-3-ylometoksy)butano-1-sulfonowy) – PTMBSA jest nanomateriałem o strukturze kulistej z wyraźnie zaznaczonymi granicami między ziarnami.

Kluczowym zadaniem prowadzonych badań było udowodnienie, że właściwości termiczne polimerów wytworzonych na bazie TMBSA są podobne do właściwości innych polimerów - pochodnych tiofenu. Przewodnictwo elektryczne właściwe dla poli(kwasu 4-(tiofeno-3-ylometoksy)butano-1-sulfonowego) jest o cztery rzędy wielkości większe od przewodnictwa politiofenu otrzymanego w analogiczny sposób. Polimery zbudowane na bazie TMBSA ulegają procesowi pęcznienia w obecności wody w taki sposób, że ze wzrostem zawartości merów TMBSA w kopolimerze, wzrasta maksymalny stopień pęcznienia badanego polimeru.

Z przeprowadzonych badań wynika, że przewodnictwo elektryczne właściwe PTMBSA w stanie suchym w temperaturze 298 K wynosi $(4,016 \pm 0,017) \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$. Doktorantka dowiodła również, że PTMBSA oraz kopolimery TMBSA z tiofenem/3-alkilotiofenami ulegają procesowi pęcznienia w wodzie. Przewodnictwo elektryczne

spęczniełego PTMBSA jest wyższe niż w przypadku substancji w formie suchej, wynosi $(5,061 \pm 0,027) \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$.

Scharakteryzowane nowe polimery wykazują dualny elektronowo-jonowy mechanizm przewodzenia, z przewagą mechanizmu elektronowego. Domieszkowanie chlorkiem żelaza(III) oraz jodem również powoduje wzrost przewodnictwa (w pierwszym przypadku trzykrotny natomiast w drugim o dwa rzędy wielkości, w stosunku do materiału w stanie natywnym).

Recenzowana praca doktorska *Synteza i właściwości materiałów ze szkieletem politiofenowym przewodzących na drodze mechanizmu dualnego* stanowi dobre kompendium wiedzy o syntezie i właściwościach materiałów ze szkieletem politiofenowym. Układ pracy (wstęp, część teoretyczna, cel i zakres pracy, część doświadczalna, podsumowanie i wnioski, literatura przedmiotu, która zawiera 257 pozycji) jest właściwy i przejrzysty. Uwagę recenzenta zwraca staranność w przygotowaniu tabel, schematów oraz w opracowaniu widm $^1\text{HNMR}$, spektroskopii w podczerwieni, analiza struktury krystalicznej (mikrofotografia SEM).

Zastrzeżeń merytorycznych nie mam wiele, nie mniej jednak czytając tekst rozprawy uwagę recenzenta zwracają niepoprawnie sformułowane myśli (np. strona 28 ...*wyduje się, że pozostaje jedynie kwestią czasu aż nasze życie oponuje tania oraz lekka elektronika...*). Zdarzają się również inne błędy - na stronie 100 pracy czytamy ...*polimery uzyskane metodą polimeryzacji i opisane w pracy mają rozmiar wielokrotnie mniejszy* ... Czy w opisanym przypadku większej roli w transporcie ładunku, nie pełni uporządkowanie polimerów otrzymanych metodą polimeryzacji emulsyjnej niż ich rozmiar?

Kąty dwuosienne w strukturze polimeru mają duży wpływ na sprzężenie elektronowe pomiędzy jednostkami tworzącymi polimer w jego zrelaksowanej/obojętnej formie. Moje zastrzeżenia budzi również sformułowanie na stronie 115 recenzowanej dysertacji...*wykazują szereg zdumiewających i pożądanых cech w kategoriach makroskopowych wyobrażeń zmysłowych...* Analizując widmo absorpcyjne roztworu PTMBSA, PTMBSA i FeCl_3 w roztworze chloroformu na stronie 122 czytamy... *Szerokość opisanych pasm absorpcji jest znaczna, osiąga ona prawie 600 nm, co wskazuje na dużą dystrybucję energetycznie dużych sprzężeń układów ..elektronowych...* Uważam, dyskusyjna jest interpretacja (odczytanie wartości - 600 nm?) widma absorpcyjnego.

W recenzowanej pracy znajdują się też błędy językowe; np. strona-17, linia-3- reakcją domieszkowania, strona-18, linia-5-zastosowanie soli **nitroniowy**, są zwykle poddawane **n-domieszkowane**, strona-27, linia-27-uzyskiwany jest **acetonu**, strona-40, linia-21-**surfaktant** kationowe, strona-58, linia-16-w czasie polimeryzacji **stosowała**, strona-60, linia-7-przelanie emulsji do **metanol**, strona-104, linia-8-w wyniku reakcji **utlenia**, strona-119, linia-4/5-**poli(3-(6...hexylo)thiopheno**. W dysertacji nie zabrakło błędów interpunkcyjnych i innych drobnych niedociągnięć.

Wymienione uwagi nie umniejszają dobrej oceny, jaką stawiam jako recenzent pracy, która charakteryzuje się dużą wartością naukową. Praca o właściwościach materiałów ze szkieletem politiofenowym świadczy o samodzielności naukowej i rzetelności badawczej, a także umiejętności rozwiązywania problemów syntetycznych/badawczych. Politiofen, a w szczególności jego pochodne, jako materiały wykazujące wysoką stabilność termiczną jak i chemiczną oraz doskonałe przewodnictwo, znajdują szerokie zastosowanie w produkcji odwracalnych ogniw galwanicznych (baterii litowo-polimerowych), a także w kolorowych organicznych wyświetlaczach OLED (stosowanych np. w telefonach komórkowych i przenośnych odtwarzaczach multimedialnych). Należy pamiętać, że poza polimerowymi kompozytami przewodzącymi, w których za przewodnictwo odpowiadają ścieżki utworzone w wprowadzonej fazy przewodzącej (nieorganicznej lub organicznej), istnieją także polimery

których właściwości elektryczne pozwalają wykorzystywać je jako materiały półprzewodnikowe lub przewodzące.

Realizacja rozprawy dowodzi, że postawione zadania badawcze o charakterze syntetycznym, pomiarowym i obliczeniowym zostały w pełni zrealizowane, a przeprowadzone modelowe eksperymenty czynią realną możliwość wykorzystania otrzymanej grupy połączeń do wybranych zastosowań jako materiałów przewodzących. Na uznanie zasługuje fakt, że na podstawie przeprowadzonych badań doktorantka stwierdziła, że polimeryzacja emulsyjna przy odpowiednim dobraniu warunków procesu, jest wydajną metodą syntetyzowania polimerów przewodzących z grupy pochodnych politiofenu. **Jest to istotne, ponieważ proces prowadzenia polimeryzacji w środowisku wodnym, daje możliwość produkcji na szeroką skalę materiałów przewodzących ze szkieletem politiofenowym. Ponadto, proces ten jest przyjazny środowisku naturalnemu co jest niezmiernie ważne dla gospodarki globalnej.**

Otrzymane przez mgr Kornelię Kadac wyniki badań nad pochodnymi politiofenu, pozwalają na stwierdzenie, że badane polimery posiadają znaczny potencjał aplikacyjny i mogą być z sukcesem wykorzystane w gospodarce (między innymi w elektronice organicznej).

Realizacja interdyscyplinarnego programu badawczego rozprawy dowodzi, że jej autorka jest wszechstronnie wykształconym chemikiem zdolnym do rozwiązywania zadań syntetycznych i określania struktury otrzymywanych nowych połączeń poliukładów przy wykorzystaniu dostępnych technik spektralno-analitycznych jak i umiejętnej realizacji podstawowych pomiarów o charakterze fizykochemicznym związanych z badaniami nad stosownym wykorzystaniem otrzymanych nowych materiałów ze szkieletem politiofenowym.

O wartości badań naukowych prowadzonych przez doktorantkę świadczą publikacje w czasopismach o zasięgu międzynarodowym (6), monografia, prezentacje konferencyjne (3), 20 posterów na krajowych konferencjach, a także granty (4) w tym dwa Marszałka Województwa Kujawsko-Pomorskiego dla doktorantów.

Reasumując, jestem przekonana, że recenzowana praca doktorska *Synteza i właściwości materiałów ze szkieletem politiofenowym przewodzących na drodze mechanizmu dualnego* spełnia wszystkie wymagania stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595) wraz ze zmianami wprowadzonymi to tej Ustawy przez Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 2 grudnia 2014 roku w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U RP z dnia 22 grudnia 2014 r. Poz. 1852) pracom doktorskim. Pozwala mi to z przekonaniem wystąpić z wnioskiem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o dopuszczeniu mgr Kornelii Kadac do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Równocześnie oceniając wartość merytoryczną rozprawy, udokumentowaną publikacjami oraz zgłoszeniami patentowymi, uważam, że mój wniosek o rozważenie możliwości uznania recenzowanej rozprawy za wyróżniającą się pracę doktorską jest zasadny.

MADSIAN SOBOLWICZ

Wrocław, 05.05.2017