



# Politechnika Wroclawska

## Wydział Chemiczny

prof. dr hab. inż. Elżbieta Wojaczyńska  
Wydział Chemiczny Politechniki Wroclawskiej  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50 370 Wrocław  
tel. 71 320 2410  
e-mail: elzbieta.wojaczynska@pwr.edu.pl

Wrocław, 31 lipca 2024 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Bijak  
z tytułu „Związki małowcząsteczkowe i polimery zawierające wiązania iminowe badane w kierunku  
zastosowań w optoelektronice”, wykonanej w Instytucie Chemii na Wydziale Nauk Ścisłych i  
Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach**

Choć pierwszy polimer przewodzący – polianilina – znany jest już od prawie dwóch stuleci, dopiero w drugiej połowie XX wieku przełamany został monopol materiałów nieorganicznych stosowanych w elektronice. Wagę odkryć na tym polu podkreśla przyznanie Nagrody Nobla w 2000 roku za pracę nad przewodnictwem poliacytenu. Dziś zarówno układy makromolekularne, jak i małowcząsteczkowe związki zawierające sprzężony układ wiązań  $\pi$  znajdują zastosowanie w konstrukcji wyświetlaczy opartych na diodach elektroluminescencyjnych OLED, tranzystorach OFET w układach scalonych czy też kolejnej generacji ogniw fotowoltaicznych. Niezmiernie poszukiwane są nowe związki organiczne o ulepszonych parametrach. Tej właśnie tematyki dotyczy praca doktorska pani mgr inż. Katarzyny Bijak, wykonana na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Jej promotorem była prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak.

Recenzowana praca doktorska ma formę tradycyjną, stanowi 185-stronicowy tekst o klasycznym układzie i podziale treści. Zabrakło mi jedynie spisu stosowanych skrótów – są objaśniane w miejscu pojawiania się w tekście, ale warto oszczędzić czytelnikowi poszukiwania ich rozwinięcia, a część z nich może mieć różne znaczenie (choćby akronim NMP).

Cel pracy, poprzedzony krótkim wprowadzeniem na temat organicznych związków elektroaktywnych, mgr inż. Katarzyna Bijak przedstawia w sposób precyzyjny w trzech punktach, obejmujących syntezę serii połączeń zawierających wiązanie iminowe (które oczywiście należało na podstawowym poziomie scharakteryzować), określenie ich właściwości istotnych z punktu widzenia zastosowań w optoelektronice i przeprowadzenie testów najbardziej obiecujących związków w diodach elektroluminescencyjnych i ogniwach fotowoltaicznych.

Wyboru związków do badań dokonała Autorka w oparciu o analizę doniesień literaturowych, którą przedstawiła w blisko pięćdziesięciostronicowym wstępie teoretycznym. Stanowi on zestawienie kluczowych parametrów dla kilku grup związków z wiązaniami  $N=C$ : azyn i imin, a także odpowiednich układów polimerycznych oraz polihydrazydów. Po zaprezentowaniu ich struktur w kolejnych podrozdziałach czytelnik

zapoznaje się z ich właściwościami termicznymi, optycznymi, elektrochemicznymi i przykładowymi zastosowaniami. Część literaturowa dowodzi dobrej orientacji Doktorantki w poruszanej problematyce. Zabrakło mi jednak pewnych wniosków i podsumowań, które wyraźnie wskazałyby na elementy strukturalne warte wprowadzenia do badanych w pracy związków.

Część badawcza podzielona jest na trzy podrozdziały poświęcone badaniom połączeń z poszczególnych klas oraz czwarty – dotyczący zastosowań. Bardzo skrótowo opisane jest otrzymywanie i charakterystyka strukturalna związków. Szkoda, że Autorka nie zdecydowała się na zamieszczenie schematów syntez. Oczywiście oceniam to z punktu widzenia chemika organika, który przywiązuje do takich elementów dużą wagę, nie jest to na pewno kluczowy element pracy. Najistotniejsze wydaje się bowiem określenie właściwości, które mogą zdecydować o przydatności poszczególnych pochodnych w optoelektronice lub ich dyskwalifikacji na wstępnym etapie badań. Dla wszystkich związków mgr inż. Katarzyna Bijak przeprowadziła próby rozpuszczalności oraz analizę termogravimetryczną. Następnie zmierzyła widma absorpcyjne w nadfiolecie i świetle widzialnym w chloroformie, *N*-metylopirolidonie oraz w postaci stałej mieszaniny z polimetakrylanem metylu. Szczegółowo zbadała fotoluminescencję badanych układów, z określeniem wpływu stężenia, a dla części również wydajności kwantowej, która osiągała wartość do 16,4%, oraz czasy zaniku fluorescencji. Charakterystykę uzupełniły pomiary woltamperometryczne. Wyselekcjonowane związki zostały użyte w diodach elektroluminescencyjnych i ogniwach fotowoltaicznych, które wstępnie scharakteryzowano. Wyniki te powstały we współpracy z innymi grupami badawczymi. Z treści pracy nie wynika wprost, czy Doktorantka uczestniczyła w tych eksperymentach, czy jedynie przekazała związki do badań.

Podsumowanie, stosunkowo obszerne (warto było skoncentrować się na najważniejszych osiągnięciach) wskazuje, że przedstawiony na początku rozprawy cel udało się zrealizować. Było on, naturalnie, sformułowany dość bezpiecznie, jednak mgr inż. Katarzyna Bijak podeszła do niego bardzo ambitnie pod względem jakościowym i ilościowym. Warto podkreślić skrupulatność i systematyczność Doktorantki widoczną w prowadzeniu badań. Uwagę zwraca przede wszystkim duża liczba przeprowadzonych pomiarów, których wyniki zostały zgromadzone w tabelach. Skonstruowanie każdej z nich wymagało kilkudziesięciu prób rozpuszczalności lub zmierzonych i przeanalizowanych widm. Świadczy to niewątpliwie o ogromie wykonanej pracy. Choć syntezy były niespecjalnie wymagające, a pomiary raczej rutynowe, a w rozprawie brak może spektakularnych wyników i zaskakujących osiągnięć, to jednak zawiera ona znaczącą ilość materiału, który w istotny sposób poszerza stan wiedzy o właściwościach pochodnych imin o możliwym zastosowaniu w optoelektronice.

Część eksperymentalna zdominowana jest przez opisy przeprowadzonych syntez i opisy widm  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR, FTIR oraz wyniki analiz elementarnych. W opisach widm  $^1\text{H}$  NMR brakuje jednak stałych sprzężenia. Nie jest też jasne, które z połączeń Autorka otrzymała po raz pierwszy, a które były już opisane w literaturze.

Z porządnie przygotowanej bibliografii wynika, że Autorka zacytowała w swojej pracy 138 artykułów naukowych, z których (jeśli dobrze policzyłam) jedynie cztery nie zostały opublikowane w XXI wieku (ale niewiele wcześniej, w latach 1998-2000). To wyraźne potwierdzenie faktu, jak dynamicznie rozwija się tematyka opisywana w rozprawie.

Autorka nie ma problemu z operowaniem językiem polskim, nie natrafiłam na poważniejsze uchybienia, tylko gdzieś tam brakuje przecinków, zdarzył się i błąd ortograficzny („zawierających”, str. 124 – to oczywiście literówka). Nieco nadużywane jest słowo „posiadać” w odniesieniu do właściwości związków. W opisie badań własnych Doktorantka używa form bezosobowych, czego nie jestem zwolenniczką, nie wiadomo wówczas, które badania przeprowadziła sama, a które - współpracownicy. Z obowiązku recenzenta wymieniam parę sformułowań, które wzbudziły moje wątpliwości: „Syntezowane związki (...) charakteryzują się symetryczną budową, czyli do rdzenia cząsteczki (...) przyłączone są podstawniki.” (str. 59). W kolejnym zdaniu mowa jest o prześledzeniu wpływu budowy, ale bez określenia – na co.

Od strony graficznej praca nie budzi poważniejszych zastrzeżeń. Autorka przedstawia na rysunkach wyniki pomiarów – widma absorpcyjne i emisyjne, wybrane termogramy, voltamperogramy czy dyfraktogramy i barwne zdjęcia tekstur, co stanowi właściwą ilustrację opisywanych obserwacji. Drobne uwagi można mieć do schematów struktur, np. do sposobu przedstawienia pierścienia pięciocłonowego w związku **17** czy błędnego zapisu wzoru sumarycznego fragmentu związku **1b** ( $C_{17}H_{43}$  zamiast  $C_{17}H_{34}$ ). Nie całkiem konsekwentnie prezentowana jest geometria kluczowego fragmentu -N=CH- (inaczej na rys. 2.1-2.5, inaczej na pozostałych). Wiąże się to z możliwością występowania izomerii geometrycznej, o której napiszę w dalszej części recenzji. Rysunki te pogrupowane są na początku poszczególnych rozdziałów, wydaje się, że warto było powtórzyć niektóre z nich (choćby w części eksperymentalnej, a także w rozdziale 3.4 oraz w podsumowaniu, żeby podkreślić, które związki okazały się najlepsze).

W trakcie lektury rozprawy nasunęło mi się kilka pytań:

1. Autorka pisze o powstawaniu dwóch izomerów związków azyn **AZ-5**, **AZ-8**, **AZ-9** i **AZ-10**, o czym świadczy rozszczepienie sygnały iminowego w widmie  $^1H$  NMR. Podobnie jako dublet opisuje postać tego piku rezonansowego w przypadku **DH-10** i **DH-11** oraz **AZDI-2d**. Jeśli są to odrębne związki, to mamy do czynienia nie z dubletem, a z dwoma singletami, a ich jednakowa lub zbliżona intensywność świadczyłaby o tym, że izomery tworzą się w podobnych ilościach. Jak wygląda struktura tych izomerów? Czy podejmowane były próby ich rozdzielania?

2. Wyniki analiz elementarnych dla szeregu związków: poliazyn, dihydrazydów, azometenodiimidów, zwłaszcza zawartość procentowa węgla, wyraźnie odbiegają od wartości oczekiwanych. Jak można wyjaśnić tę rozbieżność?

3. Zabrakło mi wyraźnego określenia kryteriów, na podstawie których zostały wybrane związki do badań w układach optoelektronicznych. Można się domyślić, że kluczowa była intensywność fluorescencji, ale czy tylko?

Powyższe pytania i uwagi nie wpływają na mają ogólną pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej, która zawiera elementy syntezy organicznej, spektroskopii (UV-vis, NMR, IR, spektrofluorymetria), dyfraktometrię, termogravimetrię, elektrochemię i konstrukcję układów optoelektronicznych. Mgr inż. Katarzyna Bijak wykazała się odpowiednią wiedzą teoretyczną, umiejętnością planowania i prowadzenia eksperymentów oraz interpretacji ich wyników. Warto zauważyć, że materiał pracy doktorskiej stanowił podstawę siedmiu artykułów naukowych, opublikowanych w latach 2012-2016 w czasopismach Elseviera (*Optical Materials*, (2), *Synthetic Metals* (2) i *Materials Chemistry and Physics*) oraz ACS (*Journal of Physical Chemistry A* i *Journal of Physical Chemistry C*). Mgr inż. Katarzyna Bijak jest współautorką 10 innych artykułów. Dorobek Doktorantki uzupełnia 17 prezentacji konferencyjnych z lat 2012-2014. Była ona również wykonawcą w grantie NCBiR. Są to bardzo dobre osiągnięcia na tak wczesnym etapie kariery naukowej.

Podsumowując, stwierdzam, że recenzowana praca doktorska spełnia wszelkie wymagania ustawowe oraz zwyczajowe standardy, co daje podstawy do wystąpienia z wnioskiem o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Bijak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

