

Prof. dr hab. Henryk Koroniak
Wydział Chemii
Uniwersytetu im Adama Mickiewicza
Poznań

Ocena

rozprawy doktorskiej mgr inż. Doroty Justyny Zając zatytułowanej „Synteza i badania półprzewodnikowego charakteru układów heterocyklicznych zaprojektowanych do zastosowań w urządzeniach sensorowych”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Doroty Zając, została wykonana w Zakładzie Chemii Medycznej i Mikrobiologii Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem Pani prof. dr hab. Jadwigi Sołoducho, o czym informuje odpowiednia notka na stronie tytułowej pracy. Jest to kolejna praca doktorska, którą mam okazję recenzować pochodząca z grupy badawczej Pani Profesor Jadwigi Sołoducho. Wcześniejszy doktorat wykonany przez Panią Kamilę Olech, stanowił dla mnie bardzo interesującą lekturę, co wynikało przede wszystkim z faktu, iż w pracy połączono syntezę organiczną, jak niekiedy się dzisiaj mówi „syntezę na miarę” związków o charakterze półprzewodników organicznych, a następnie badano ich właściwości pod kątem użyteczności w praktyce. Praca Pani mgr inż. Doroty Zając jest niewątpliwie kontynuacją tamtych wcześniejszych badań, i w moim przekonaniu zarówno koncepcyjnie jak i pod względem wykonania bardziej kompletna i dojrzała. Moje dywagacje są być może zbyt ogólne i zapewne nie powinienem porównywać obu prac, jednakże jest to nieuniknione. Już w tym momencie mogę stwierdzić po zapoznaniu się z pracą Pani mgr inż. Doroty Zając, że spełnia ona wymagania stawiane pracom doktorskim określonym w zapisach Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym, a także analogicznie jak poprzednio, doceniając kompletność badań, włożony wkład pracy, sposób przedstawienia i dyskusję wyników, będę wnioskował o jej wyróżnienie.

Tematyka pracy Pani mgr inż. Doroty Zając dotyczy otrzymywania nowych materiałów, zawierających w swoim szkielecie fragmenty aromatyczne jak i heterocykliczne, potencjalne półprzewodniki lub strukturalne analogi receptorów możliwych do wykorzystania w sensorach i układach podobnych. Układy takie, odpowiednio zaprojektowane strukturalnie, mogą charakteryzować się szczególnymi właściwościami fotochemicznymi, półprzewodnikowymi etc. Oznacza to, że prace syntetyczne mają doprowadzić do uzyskania materiałów o właściwościach aplikacyjnych stwarzających perspektywę ich zastosowania między innymi w sensorach, co zostało podkreślone w tytule rozprawy. Po przestudiowaniu pracy muszę stwierdzić, że nie czuję się ekspertem w zakresie badań i pomiarów fizykochemicznych zwłaszcza elektrochemicznych (pomiaru te zostały wykonane w zespole Profesora Mieczysława Łapkowskiego). Moją domeną jest chemia organiczna i dlatego w swojej ocenie skupię się przede wszystkim na dokonaniach dotyczących

syntezy i sposobów otrzymywania zaprojektowanych połączeń jak i związanych z tym zagadnień strukturalnych.

Doktorantka, Pani mgr inż. Dorota Zając, jak sama pisze w podrozdziale CEL I ZAŁOŻENIA PRACY, postanowiła zaprojektować związki o niskiej wartości przerwy energetycznej (HOMO-LUMO), posiadające niski potencjał jonizacji oraz absorbujące promieniowanie w szerokim zakresie UV-Vis. To precyzyjnie określa jakie zadania badawcze postanowiła Doktorantka zrealizować.

Synteza, a precyzyjniej opracowanie i zoptymalizowanie metodyki syntezy tytułowych materiałów heterocyklicznych było jak się wydaje konsekwencją przeprowadzonych obliczeń metodami DFT, chociaż w pracy to synteza niektórych związków jest opisana wcześniej. Doktorantka dowiodła, że wykorzystanie metod obliczeniowych w znaczącym stopniu pomaga ukierunkować już „realną” syntezę na układy, które stanowią centrum zainteresowania z racji ich potencjalnych zastosowań aplikacyjnych. Tak jest w tym przypadku: wkład obliczeń DFT, zwłaszcza w zakresie tego, co stanowiło o istocie syntezowanych materiałów dotyczyło różnicy energii HOMO-LUMO. Metodyka ta była skuteczna przy syntezie układów typu donor-*spacer*-akceptor, gwarantujących oczekiwane (czytaj: przewidziane metodami obliczeniowymi) właściwości.

Niewątpliwie dla czytającego rozprawę najciekawszym rozdziałem jest omówienie BADAŃ WŁASNYCH, chociaż o bardzo starannym przygotowaniu części literaturowej nie można zapomnieć. Jak wspomniałem najistotniejszym dla całości badań etapem była synteza wyselekcjonowanych połączeń z układem tetrafenylosilanowym, antracenowym oraz ditienosilolowym jako swoistym „rdzeniem” (wolę tę nazwę chociaż *spacer* również oddaje po co te fragmenty budulcowe są wprowadzone do struktury syntezowanych materiałów). Ważne, że bazując na tym fundamencie, na drodze ich modyfikacji przede wszystkim stosując metody sprzęgania Suzuki, Stille’a z pochodnymi heterocyklicznymi (m.in. tiofenu, benzofuranu, akrydonu, metoksyfenylu, fenotiazyny) Doktorantka uzyskała kilkanaście nowych związków, których właściwości fizykochemiczne miały zdecydować o ich użyteczności. Można stwierdzić jednoznacznie, że ta część pracy zakończyła się sukcesem. Oczywiście wszystkie uzyskane połączenia zostały w pełni scharakteryzowane spektroskopowo, i w tym zakresie część analityczna nie budzi zastrzeżeń.

Pomiary fizykochemiczne w zakresie spektroskopii UV-Vis, jak i pomiary elektrochemiczne (prowadzone w zespole Prof. Mieczysława Łapkowskiego) bardzo dobrze korelują z danymi uzyskanymi teoretycznie (DFT), co zapewne przyniosło Doktorantce spore zadowolenie z uzyskanych wyników. Uważam, że bardziej szczegółowe omawianie dokonań Doktorantki miałoby charakter głównie streszczenia rozprawy doktorskiej, dlatego skupię się jedynie na aspektach, które uważam za najciekawsze i najbardziej wartościowe.

Przedstawiona rozprawa doktorska jednoznacznie dowodzi, że Doktorantka posiada doświadczenie i umiejętności prowadzenia wieloetapowej syntezy organicznej. Praca badawcza w zakresie chemii związków z klasy badanych przez Doktorantkę nie jest trywialna i niekiedy nastęrcza wiele problemów chociażby ze względu na podstawowe właściwości uzyskiwanych produktów jak np. rozpuszczalność, oczyszczanie, charakterystyka spektralna itp. Doktorantka dowiodła, że potrafi takie problemy rozwiązywać, a co więcej udało się Jej w kilku co najmniej przypadkach znacznie poprawić wydajności prowadzonych syntez. W zakresie dokonań syntetycznych moje największe uznanie i zainteresowanie wzbudziły reakcje sprzęgania typu Suzuki (w mniejszym

stopniu Stille'go), których prowadzenie Doktorantka opanowała perfekcyjnie, czego dowodzą uzyskane wydajności procesów.

Drugim niezwykle istotnym elementem wspomagającym z powodzeniem pracę syntetyka, jest umiejętność korzystania z sugestii wynikających z metod obliczeniowych. Studiując pracę doktorską uświadomiłem sobie, że spore fragmenty poświęcone wykorzystaniu wyników obliczeń same jako takie mogłyby stanowić materiał rozprawy. Mam świadomość, że dostępność szybkich komputerów i oprogramowania ułatwia generowanie wyników modelowania (przy tym *nota bene* znacznie poprawiających szatę graficzną dysertacji), jednakże w sposób proporcjonalny musi wzrastać krytycyzm związany z oceną wygenerowanych wyników. To także spora umiejętność, która jak uważam Doktorantka posiada. Dowodzą tego pomiary i dane doświadczalne dla uzyskanych materiałów potwierdzające sugestie wynikające z modelowania molekularnego. Uważam jednak, że obliczenia numeryczne, prowadzone nawet najbardziej zaawansowanymi metodami, zawsze muszą być weryfikowane doświadczalnie, i w tym zakresie praca jest tego dobrym przykładem.

Reasumując: przeczytałem bardzo interesującą pracę z zakresu syntezy organicznej materiałów o szczególnym przeznaczeniu, wzbogaconej o modelowanie komputerowe, prowadzącej do uzyskania nowych, w wielu przypadkach nieopublikowanych dotychczas połączeń z klasy związków o właściwościach fizykochemicznych determinujących ich potencjalną aplikacyjność. Materiał ten w pełni przekonuje mnie, że Autorka posiada wiedzę i umiejętności dla uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych.

Praca jest dość obszerna, (145 stron, 183 odnośniki literaturowe). Została zbudowana w sposób klasyczny: wyodrębniona CZĘŚĆ LITERATUROWA stanowi około 30 procent objętości pracy. CEL I ZAŁOŻENIA PRACY zostały zawarte w dwustronicowym rozdziale. Kolejny obszerny fragment (moim zdaniem najciekawszy), to BADANIA WŁASNE gdzie następuje omówienie i krytyczny opis badań przeprowadzonych przez Doktorantkę. Następnie Doktorantka przedstawiła PODSUMOWANIE, a całość zamyka część doświadczalna (w pracy CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA) przedstawiająca opis poszczególnych eksperymentów, wyniki analiz, dane spektroskopowe. Pracę zamyka spis LITERATURY, a tuż po nim DOROBEK NAUKOWY, czyli spis opublikowanych przy współudziale Doktorantki prac. To bardzo ciekawe i użyteczne podejście formalne.

Kilka uwag dotyczących edytorskiego aspektu pracy. Praca jest przygotowana bardzo starannie w formacie oprawionego maszynopisu. Nie stwierdziłem w pracy istotnych uchybień ani błędów, nie licząc przeliterowań, drobnych potknięć stylistycznych, trochę żargonu laboratoryjnego. Z tekstu i opisu dokonań wynika spory entuzjazm Doktorantki chcącej przekazać jak najwięcej tego, co w badaniach uzyskała. Szata graficzna jest bez zarzutu, chociaż... niektóre wizualizacje orbitali molekularnych wygenerowane przez komputer nie zawsze są w pełni czytelne, ale niewątpliwie „upiększają” szatę graficzną. Niniejsze uwagi nie zmieniają jednak mojej bardzo dobrej opinii o pracy.

Z dokumentacji wynika, że Doktorantka jest współautorem ośmiu prac związanych tematycznie z doktoratem. Na marginesie: dwie z nich są opublikowane w czasopiśmie o charakterze lokalnym, ale sześć prac z badań zamieszczonych w rozprawie doktorskiej to i tak znakomity wynik. Jest współautorką trzech patentów i czterech zgłoszeń patentowych. To przekonuje, że dokonania naukowe Doktorantki były już dodatkowo weryfikowane przez recenzentów czasopiśm naukowych. Prezentowała także swoje wyniki na kilku konferencjach

naukowych; prócz tego uczestniczyła w kilku imprezach o charakterze popularyzującym chemię dla młodzieży.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Doroty Zając spełnia wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. Nr 65, poz.595 z 16 kwietnia 2003 z późniejszymi zmianami) „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Doceniając wkład pracy, sposób prezentacji, a co najważniejsze dotychczasowe dokonania udokumentowane publikacjami naukowymi, także patentami i zgłoszeniami patentowymi wnioskuję o wyróżnienie tej rozprawy.



Poznań, 28 grudnia 2016 r.