



Dr hab. inż. Joanna Cabaj, prof. uczelni
Katedra Chemii Organicznej i Medycznej
Politechnika Wrocławska

Wrocław, 22.06.2021

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Marharyty Vasylievy
Electrochemical and spectrochemical studies of electronic interactions in donor-acceptor-donor (DAD) and donor-acceptor (DA) systems

Promotor: dr hab. inż. Przemysław Data, prof. PŚ

Promotor pomocniczy: dr inż. Małgorzata Czichy

Organiczne materiały polimerowe są obecnie postrzegane przez innowacyjne sektory przemysłowe i elektroniczne jako surowce o wysokim potencjale użytkowym. Budzą zainteresowanie, dzięki swoim niewątpliwym zaletom pod względem przewodności elektrycznej, stabilności termicznej, kompatybilności z mechanicznie elastycznymi substratami, stosunkowo niskich kosztów produkcji, praktycznie nieograniczonych możliwości modyfikacji i łatwej integracji z zastosowaniami chemicznymi i biologicznymi. Na chwilę obecną polimery/oligomery przewodzące najlepiej znane są ze swoich obiecujących zastosowań w doskonalonych ogniwach słonecznych i elastycznych wyświetlaczach, a także diodach typu OLED. Niemniej jednak π -sprzężone układy organiczne mają wciąż pewne ograniczenia (np. niewystarczającą trwałość, zbyt małą przewodność).

Aby poprawić jakość tych materiałów potrzebna jest pełna kontrola nad ich strukturą fizyko-chemiczną. Rozwiązań tego problemu upatruje się m.in. w projektowaniu układów makrocząsteczek zawierających w łańcuchu głównym motywy elektrono-donorowe oraz elektrono-akceptorowe. Dzięki temu możliwe jest zaprojektowanie i wytworzenie materiałów o wymaganych parametrach użytkowych. By jednak wytworzyć materiały o oczekiwanych parametrach należy przeprowadzić szczegółową analizę korelacji pomiędzy strukturą, a właściwościami danej grupy związków, co było głównym celem rozprawy doktorskiej mgr Marharyty Vasylievy (opisanym w rozdziale *Aim and scope of work*).

Prezentowane w pracy doktorskiej badania dotyczyły cząsteczek typu donor-akceptor-donor (DAD) oraz donor-akceptor (DA), a także ich oligomerów. W układach tych funkcję jednostek elektrono-akceptorowych pełniły pochodne pirydazyny, 1,8-naftalimidu oraz tetrazyna, natomiast jednostek elektrono-donorowych sprzężone z nimi pierścienie karbazolu, fenoksazyny, fenotiazyny lub dimetyloakrydyny. Badania i ich analiza (wspomagane teoretycznymi obliczeniami kwantowymi) obejmowały fundamentalne elementy modyfikacji struktury:

- zmianę rodzaju grupy elektrono-akceptorowej przy zachowaniu jednostek elektrono-donorowych;
- rozbudowę ugrupowania elektrono-donorowego do układu DAD oraz porównanie właściwości układów symetrycznych i niesymetrycznych (np. w przypadku pochodnych naftalimidu)

Charakterystykę związków przeprowadzono za pomocą metod elektrochemicznych (woltamperometria cykliczna, CV) i spektroelektrochemicznych (m. in. spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego, EPR/ESR). Rezultaty przeprowadzonych analiz elektrochemicznych umożliwiły określenie potencjału utleniania i redukcji wybranej cząsteczki, a także na ustalenie wpływu budowy układu heterocyklicznego na właściwości cząsteczki. Potencjały redoks są, w kontekście rozprawy, istotne przy szacowaniu poziomów



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



energetycznych, biorąc pod uwagę fakt zastosowania struktur w diodach elektroluminescencyjnych typu OLED. Ważnym elementem pracy doktorskiej była ponadto ocena wpływu liczby podstawników elektroaktywnych na proces polimeryzacji i stabilność elektrochemiczną zsyntetyzowanych oligomerów. Zaawansowane metody spektroskopowe (UV-VIS-NIR, EPR) umożliwiły natomiast scharakteryzowanie zmian zachodzących w cząsteczce oraz interakcje międzycząsteczkowe zachodzące podczas procesów utleniania i redukcji.

Tym samym recenzowana rozprawa doktorska poszerza i uzupełnia w interesujący sposób program badań nad fizykochemią nowych materiałów przewodzących, realizowany z powodzeniem na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej.

Przedstawiony do recenzji wydruk komputerowy rozprawy zawiera 128 stron (plus 35 stron suplementu). Wyodrębniono w nim, w klasyczny sposób, cztery kluczowe elementy: część literaturową, cel pracy i profil badań, część eksperymentalną oraz obszerny rozdział opisujący badania własne (*Results and discussion*). Te części rozprawy zostały poprzedzone dwustronicowym wprowadzeniem (*Introduction*). Rozprawa doktorska mgr Marharyty Vasyliwy kończy się trzy-stronicowym rozdziałem dotyczącym podsumowania otrzymanych w pracy wyników (*Conclusions*) oraz spisem literatury liczącym 111 pozycji, a także materiałami uzupełniającymi (*Supplements*).

Do pracy dołączono ponadto opis dorobku naukowego Doktorantki, na który składa się:

- 12 publikacji w czasopismach o łącznym współczynniku oddziaływań IF = 46,292, przy czym w zakres pracy doktorskiej wchodzi trzy pozycje o łącznym IF = 10,300)
- trzy odbyte staże naukowe
- oraz udział w dwóch międzynarodowych projektach badawczych a także kilkunastu konferencjach naukowych.

W rozpoczynającym pracę wprowadzeniu (*Introduction*) Doktorantka w sposób bardzo zwięzły i klarowny przedstawiła charakter oraz rolę organicznych układów sprzężonych jako alternatywy dla półprzewodników nieorganicznych. Wskazała kierunki badań mające na celu wytworzenie materiałów o oczekiwanych parametrach, podkreślając jednocześnie, że prace badawcze będące podstawą rozprawy doktorskiej wpisują się we współczesne trendy naukowe związane z wykorzystaniem półprzewodników organicznych w urządzeniach fotowoltaicznych oraz diodach typu OLED.

W przedstawionej rozprawie, w części literaturowej (40 stron), Doktorantka skupiła się na zwięzłym opisie podstaw chemii teoretycznej, podstaw elektrochemii oraz na spójnym i klarownym omówieniu podstawowych parametrów elektronicznych w kontekście projektowania i konstrukcji diod OLED. Doktorantka w skrócie omówiła również właściwości półprzewodników organicznych, metod otrzymywania oraz charakterystyki π -sprzężonych polimerów o właściwościach półprzewodnikowych, oraz właściwości fizyko-chemicznych wybranych akceptorów elektronowych takich jak 1,8-naftalimid lub tetrazyna, a także układów donorowych (karbazol, fenoksazyna, czy fenotiazyna). Zapoznanie się już z tak przygotowaną częścią literaturową uzasadnia w pełni stwierdzenie, że Doktorantka doskonale poznała i opanowała stosowane techniki badawcze, świetnie radzi sobie z analizą otrzymanych wyników, a także śledzi na bieżąco literaturę przedmiotu, i że zrealizowane w ramach rozprawy doktorskiej badania, odpowiadają najnowszemu trendom literaturowym oraz oczekiwaniom technologicznym rynku, szczególnie w obszarze diod OLED.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wrocławska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Bank Zachodni WBK S.A.

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



W części eksperymentalnej Doktorantka skupiła się na przedstawieniu listy badanych cząsteczek (22), krótkim opisie obliczeń teoretycznych oraz na opisie pomiarów elektrochemicznych, badań spektroelektrochemicznych (EPR, UV-Vis-NIR).

Jednak integralną częścią pracy doktorskiej mgr Marharyty Vasylievy są oczywiście dość szczegółowo opisane w rozdziale *Results and discussion* (58 stron) - badania własne.

W pracy doktorskiej mgr Marharyta Vasylieva zaprezentowała wyniki badań elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych π -sprzężonych symetrycznych makrostruktur heterocyklicznych typu donor-akceptor-donor (DAD) oraz niesymetrycznych donor-akceptor (DA), w których rolę jednostek elektrono-akceptorowych pełniły pochodne pirydazyny, 1,8-naftalimidu oraz tetrazyna, natomiast układów elektrono-donorowych sprzężone z nimi pierścienie karbazolu, fenoksazyny, fenotiazyny lub dimetyloakrydyny.

Analizowane parametry fizykochemiczne takie jak potencjał jonizacji, powinowactwo elektronowe, wartość przerwy energetycznej ściśle zależą od budowy cząsteczek. Czynnikiem determinującym te parametry jest rodzaj oraz wzajemny stosunek fragmentów o różnym powinowactwie elektronowym obecnych w szkieletcie makrocząsteczki.

Wspomniane parametry Doktorantka wyznaczyła za pomocą technik elektrochemicznych oraz spektroelektrochemicznych. W celu bardziej wnikliwej analizy mgr M. Vasylieva łączyła ze sobą dwie techniki badawcze, rejestrując jednocześnie zmiany widm: UV-Vis-NIR lub EPR pod wpływem przyłożonego potencjału. Możliwość sprzężenia ze sobą komplementarnych metod badawczych pozwoliło jej na wnikliwą analizę naładowanych form cząsteczek oraz właściwą interpretację zjawisk zachodzących w trakcie pracy organicznych urządzeń elektronicznych. Otrzymane wyniki eksperymentalne Doktorantka porównywała ponadto z wartościami wyliczonymi teoretycznie.

Ze względu na donorowo-akceptorowy charakter, prezentowane w pracy π -sprzężone cząsteczki wykazywały zdolność do tworzenia dodatnich oraz ujemnych nośników ładunku pod wpływem przyłożonego potencjału. Zmieniając stosunek jednostek elektrono-donorowych względem akceptorowych Doktorantka modyfikowała właściwości fizykochemiczne π -sprzężonych układów.

Wyniki prowadzonych studiów teoretycznych (Teoria Funkcjonałów Gęstości (DFT)) w sposób dość umiarkowany pokrywały się z danymi eksperymentalnymi. Najbardziej zbieżne (z teoretycznymi) wyniki Doktorantka zaobserwowała dla układów, w których motywem donorowym była fenotiazyna. Istotne rozbieżności w wartościach eksperymentalnych i teoretycznych stwierdzono natomiast w przypadku karbazolu (donor). Biorąc pod uwagę elementy akceptorowe układów heterocyklicznych, w przypadku naftalimidu oraz tetrazyny różnice w wyznaczonych eksperymentalnie oraz obliczonych poziomach LUMO wynosiły ok. 1 eV, mniejsze rozbieżności charakteryzowały układy zbudowane na bazie pirydazyny. Za efekty te mogą być odpowiedzialne (zdaniem Doktorantki) zjawiska przeniesienia ładunku między donorem, a akceptorem elektronów, które wpływają na poziomy energetyczne HOMO-LUMO.

Mgr M. Vasylieva, analizując wyniki, zauważyła znaczącą różnicę pomiędzy wynikami doświadczalnymi, a teoretycznymi, otrzymanymi zgodnie z metodą DFT. W związku z tym, że orbitale atomowe, w przybliżonej postaci, podaje się jako bazy atomowe, a ich wartości są zależne od zastosowanej bazy, nasuwa się pytanie czy Doktorantka próbowała zastosować w swoich badaniach inną bazę atomową lub ewentualnie inną metodę obliczeniową?



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wrocławska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Bank Zachodni WBK S.A.

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Poziomy energetyczne związane z potencjałami jonizacji oraz powinowactwem elektronowym związków zsyntetyzowanych na bazie 1,8-naftalimidu i tetrazyny zostały wyznaczone eksperymentalnie za pomocą woltamperometrii cyklicznej i porównane z kalkulacjami teoretycznymi.

Interesujących wniosków dostarczyło porównanie ze sobą makrostruktur posiadających ten sam motyw donorowy lub akceptorowy. W grupie tych pierwszych związków, dla pochodnych fenotiazyny i fenoksazyny obserwowano odwracalne pary redoks, podczas gdy w przypadku donorowych układów karbazolu i dimetyloakrydyny zachodził nieodwracalny proces utleniania, a produkt w postaci produktów polimeryzacji osadzał się na powierzchni elektrody pracującej. Przy czym heterocykle otrzymane na bazie 1,8-naftalimidu (zarówno pochodne karbazolu jak i dimetyloakrydyny) filmy polimerowe były stabilne. Z kolei większość potencjałów utleniania zarejestrowanych dla niesymetrycznie podstawionych naftalimidów było wyższe niż w przypadku układów symetrycznych.

Stosując metody spektroskopowe (UV-Vis-NIR, EPR) Doktorantka scharakteryzowała zmiany zachodzące w strukturze cząsteczki oraz interakcje międzycząsteczkowe, które zachodziły w trakcie procesów utleniania i redukcji, zmiany te rejestrowane były dla neutralnych cząsteczek, form polaronowych i bipolaronowych oraz produktów oddziaływań międzycząsteczkowych. Zmian w widmach absorpcyjnych nie obserwowano raczej dla układów, które posiadały te same grupy donorowe (pomimo różnych akceptorów elektronowych). Ponadto wysokie wartości maksimów absorpcji zaobserwowano dla bipolaronów karbazolowych oraz dimetyloakrydynowych, jednak z analizy spektroelektrochemicznej wynika, że dla wytworzenia polimeru na elektrodzie oba fragmenty donorowe w cząsteczkach symetrycznych powinny być w formie utlenionej i wysokie wartości pasm można przyporządkować formowaniu się form dikationowych, nie natomiast polimerom powstającym na elektrodzie.

Analiza EPR potwierdziła formowanie się w procesach elektrochemicznych kationorodników, anionorodników oraz form bipolaronowych. Zgodnie z eksperymentem, najtrudniejszym do zarejestrowania sygnałem paramagnetycznym był ten pochodzący od karbazolowych donorów, co związane było z jednoczesnym formowaniem się polimeru i „rozpraszaniem” rodników wzdłuż tworzącego się polimerowego łańcucha. Sygnały obserwowane w procesie elektrochemicznego utleniania były natomiast zdecydowanie silniejsze w przypadku struktur symetrycznych (pochodne naftalimidu).

W przypadku większości przeanalizowanych związków symulacja rozkładu ładunku wskazywała na jego obecność głównie na atomie/-ach azotu akceptora elektronowego.

Porównując sygnały EPR obserwowane dla układów o różnych fragmentach akceptorowych cząsteczki (a takich samych donorach), nie stwierdzono dużego wpływu tej części układu na charakter elektrochemiczny struktury, wyjątek stanowiły pochodne dimetyloakrydyny.

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska jednoznacznie dowodzi, że Doktorantka posiada w stopniu bardzo wysokim doświadczenie i umiejętności niezbędne w pracy badawczej. Potrafi rozwiązywać problemy oraz w sposób krytyczny i szczegółowy analizować otrzymane wyniki. Należy tutaj podkreślić również umiejętność Doktorantki korzystania z sugestii wynikających z metod obliczeniowych. Dostęp do komputerów oraz właściwego oprogramowania ułatwia generowanie danych teoretycznych, jednak w sposób proporcjonalny powinien też wzrastać krytycyzm związany z oceną otrzymanych wyników,



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wrocławska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Bank Zachodni WBK S.A.

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



to ważna umiejętność, która zaobserwowałam czytając pracę doktorską mgr Marharyty Vasyliiev.

Chciałabym również podkreślić interdyscyplinarny charakter eksperymentów fizykochemicznych, obliczeń teoretycznych prowadzonych w kierunku wytworzenia diod typu OLED. Dzięki tego typu badaniom rosną szanse na wykorzystanie „organicznej elektroniki” w nowoczesnych technologiach. Widocznym efektem tego typu prac są liczne publikacje w czasopismach o wysokim stopniu rozpoznawalności naukowej oraz udział Doktorantki w konferencjach naukowych. Świadczy to o oryginalności i wartości naukowej prowadzonych prac badawczych. Materiał ten przekonuje mnie, że Doktorantka posiada wiedzę i umiejętności niezbędne dla uzyskania stopnia doktora.

Rozprawa doktorska mgr Marharyty Vasyliiev jest bogata merytorycznie, a jednocześnie napisana dość zwięźle, edytorsko została przygotowana dość starannie. Wyjątkowo cennym, w moim odczuciu, jest też wstęp do rozprawy (choć początkowo budził moje wątpliwości co do potrzeby umieszczania w rozprawie doktorskiej części „podręcznikowej”), w którym Doktorantka w sposób niezwykle zwięzły podaje pewne podstawy fizykochemiczne niezbędne do analizy wyników tej pracy.

W trakcie jej lektury nasunęły mi się pewne uwagi, którymi podzielę się, co wynika z przywileju i obowiązku recenzenta.

W mojej opinii, w pracy brak uporządkowanego podsumowania, w którym Doktorantka w sposób klarowny (choćaby tabelarycznie) zebrałaby wyniki zgodnie z zastosowanymi zmiennymi (różne motywy donorowe, akceptorowe, symetryczność i jej brak u struktur dipodstawionych, układy DAD, DA). Wnioski, które kończą rozprawę są dość syntetyczne ale i troszkę chaotyczne. Praca jest obszerna, jeśli chodzi o mnogość zbadanych struktur oraz ilość zastosowanych zmiennych i bez tego typu uporządkowanego podsumowania, trudna do analizy

W pracy Doktorantka nie uniknęła również drobnych błędów językowych, literówek, których jednak nie będę podawać.

Powyższe uwagi i wątpliwości nie zmieniają jednak mojej bardzo dobrej opinii o pracy doktorskiej mgr Marharyty Vasyliiev. Realizacja tego projektu badawczego oraz redakcja rozprawy dowodzi, że Doktorantka jest wykształconym i dojrzałym naukowcem, zdolnym do rozwiązywania zadań badawczych przy wykorzystaniu dostępnych technik spektralno-analitycznych związanych z badaniami nad wykorzystaniem nowych układów heterocyklicznych w elektronice molekularnej oraz realizacji i interpretacji obliczeń teoretycznych.

Jestem w pełni przekonana, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi stawiane pracom doktorskim 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 z 16 kwietnia 2003) wraz z późniejszymi zmianami. Pozwala mi to wystąpić, z pełnym przekonaniem, z wnioskiem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pani mgr Marharyty Vasyliiev do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Joanna Cabaj

Wrocław, 22 czerwca 2021 r.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wrocławska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Bank Zachodni WBK S.A.

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434