

Prof. dr hab. Agata Michalska-Maksymiuk

Wydział Chemii

Uniwersytetu Warszawskiego

Warszawa, 11 czerwca 2025 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra inż. Patryka Janasika, zatytułowanej:
„Elektrochemiczne, spektroskopowe i obliczeniowe badania wybranych związków
zawierających jednostkę perymidyny”

Rozprawa doktorska Pana mgra inż. Patryka Janasika dotyczy badań ukierunkowanych na poszukiwanie nowych polimerów przewodzących zawierających ugrupowanie perymidyny. Rozprawa została przygotowana w grupie prof. dr. hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego, promotorem pomocniczym rozprawy jest dr hab. inż. Małgorzata Czichy, prof. PŚ. Grupa badawcza, w której powstała praca doktorska ma ogromne doświadczenie i znaczne sukcesy w syntetyzowaniu oraz badaniu polimerów przewodzących użytecznych w różnych zastosowaniach, w tym także optoelektronicznych. Poszukiwana nowych układów należących do szerokiej grupy związków określanych wspólnym mianem polimerów przewodzących, w tym polimerów oferujących właściwości ambipolarne jest złożonym wyzwaniem badawczym, z powodzeniem realizowanym przez prof. Łapkowskiego, prof. Czichy i współpracowników. Pan mgr inż. Janasik ma znaczny dorobek naukowy – jest współautorem 17 prac opublikowanych w latach 2020 – 2025 w dobrych, bardzo dobrych i znakomitych czasopismach (między innymi w *Angewandte Chemie* czy *Advanced Materials*). Część z tych publikacji, sądząc z listy autorów, powstała we współpracy z ośrodkami zagranicznymi, co jest dowodem na umiejętność Doktoranta twórczego współdziałania w różnych środowiskach. Doktorant wielokrotnie (dwanaście razy) prezentował wyniki swoich badań na konferencjach naukowych polskich i międzynarodowych, głównie w formie posterów, ale także wystąpień ustnych. Pan mgr inż. Janasik jest również współautorem 9 zgłoszeń patentowych (polskich i międzynarodowych). Jest to z pewnością znakomity dorobek, co godne podkreślenia uzyskany w ciągu ok 5 lat biorąc pod uwagę daty publikacji, jest to świetna przepustka do ewentualnej dalszej kariery naukowej.

Temat podjęty przez Doktoranta jest ważny i interesujący, ale także ambitny - dotyczy zbadania mechanizmów tworzenia polimerów zawierających ugrupowanie perymidyny w procesie polimeryzacji elektrochemicznej, zbadania reakcji następnych prowadzących do sprzęgania łańcuchów polimerowych, badania dotyczyły również sprawdzenia i opisanie właściwości otrzymanych polimerów. Temat rozprawy doktorskiej dobrze wpisuje się nie tylko w nurt badań prowadzonych w zespole promotorów, ale także w szerszy kontekst badań naukowych prowadzonych w wielu ośrodkach na świecie, a ukierunkowanych na poszukiwanie nowych układów polimerów przewodzących, o ulepszonych właściwościach. Podkreślić należy interdyscyplinarny charakter przedłożonej pracy doktorskiej, wymagający poruszania się na styku różnych dziedzin: chemii organicznej/ syntezy, elektrochemii, chemii obliczeniowej. Interdyscyplinarność badań znajduje także odzwierciedlenie w publikacjach składających się na przedłożoną rozprawę. Prace te prezentują wyniki uzyskane różnymi metodami badawczymi i syntetycznymi, często wymagając zastosowania metod obliczeniowych, naturalną konsekwencją tego faktu jest zwykle udział wielu autorów w przygotowaniu publikacji.

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Janasika stanowi cykl pięciu artykułów opatrzony komentarzem. Sumaryczny współczynnik oddziaływania (IF) tych prac, zadeklarowany przez Doktoranta, wynosi 28.4, a odpowiadająca im sumaryczna liczba punktów ministerialnych to 580. Przytoczone wartości to bardzo dobre parametry scjentometryczne dla publikacji składających się na rozprawę doktorską.

W przypadku rozprawy doktorskiej istotną kwestią jest udział Doktoranta w pracach składających się na rozprawę. Pewne zdziwienie budzi fakt, iż w trzech z pięciu publikacji Doktorant ma zgodnie ze złożonymi oświadczeniami, relatywnie niewielki udział: odpowiednio 10, 15 i 15 %. W pozostałych dwóch pracach Doktorant ma znacznie większy udział wynoszący (zgodnie z załączonymi oświadczeniami), odpowiednio 65 i 75 %. Tak więc sumaryczny udział procentowy Doktoranta w publikacjach składających się na rozprawę Doktorską wynosi 36 % (suma udziałów procentowych w 5 publikacjach to 180 % z 500 %). Rodzi to pytanie o trafność dobru prac składających się na rozprawę doktorską, szczególnie biorąc pod uwagę bardzo bogaty dorobek publikacyjny Pana mgr. inż. Janasika.

Cykl artykułów poprzedza blisko 30-stronicowy komentarz obejmujący wprowadzenie do tematyki rozprawy, cel i zakres pracy, omówienie poszczególnych zagadnień/ publikacji, podsumowanie i wnioski oraz wykaz cytowanej literatury, w komentarzu nie uwzględniono (oddzielnie) metodyki badań.

Wprowadzenie do tematyki rozprawy to ok 9-stronicowy rozdział rozpoczynający się od krótkiego przedstawienia organicznych półprzewodników i przewodników, oraz opisu właściwości chemicznych perymidyny i pochodnych, ze szczególnym uwzględnieniem reakcji prowadzących do powstania polimerów. W tej części pracy Doktorant zacytował ponad 90 publikacji. W moim przekonaniu tekst ten nie został przygotowany z myślą o wprowadzeniu do tematyki rozprawy czytelnika niezaznajomionego ze specyfiką dziedziny - jest to kompilacja bardzo ogólnych i bardzo szczegółowych informacji dotyczących badanej klasy związków, język/ styl jakim tekst został napisany, w moim przekonaniu, nie jest wystarczająco staranny. Osobiście bardzo żałuje, że wstęp do jednej z prac – której Pan mgr inż. Janasik jest współautorem – odnośnik 96 – nie stał się inspiracją do napisania tej części rozprawy (z uwagi na bardzo klarowne wprowadzenie w temat).

Bardzo razi mnie używanie w tym fragmencie opisu, ale także w dalszej części komentarza sformułowania „odprotonowanie” wykorzystywanego na określenie odłączenia protonu np. pisząc o kationorodniku: „...po odprotonowaniu (zwykle do tego wystarczy rozładowanie elektrody) przekształca się w neutralny-dimer”, str. 11. W moim przekonaniu jest to niezbyt udana kalka z języka angielskiego (*deprotonation*), którą jednak można wyrazić po polsku określeniami takimi jak np. odłączenie protonu, deprotonowanie, lub oddysocjowanie protonu.

Kolejny podrozdział zawiera określenie celu i zakresu pracy, dzieląc badane związki na 4 grupy: A, B, C i D. W tym krótkim fragmencie Autor nie wspomniał o poszukiwaniach zastosowań otrzymanych związków jako choćby o drugorzędnym celu. Jest to w moim przekonaniu dziwne biorąc pod uwagę, iż jedna z publikacji włączona do cyklu dotyczy właśnie wykorzystania otrzymanych warstw w konstrukcji sensorów (*Sens. Actuators B Chemical* 2025).

Kolejny rozdział zawiera omówienie wyników prezentowanych w publikacjach wchodzących w skład rozprawy. Opublikowane prace podlegały recenzji, tak więc opinia dotyczy omówienia wyników przez Doktoranta. Układ tego fragmentu opisu wykorzystuje podział na klasy związków wprowadzone przy sformułowaniu celu rozprawy, a nie poszczególne publikacje, co nieco utrudnia śledzenie wkładu Doktoranta w prezentowane wyniki. Znaczna część opisów jest oparta na publikacjach, w których mgr inż. Janasik miał największy udział procentowy, co jest absolutnie zrozumiałe i naturalne. W zamieszczonym omówieniu Autor skupił się na badaniu procesów polimeryzacji oraz reakcji między łańcuchami po procesie polimeryzacji z wykorzystaniem różnych metod instrumentalnych i obliczeniowych,

odpowiednio dla związków z poszczególnych grup od A do D. Są to dobrze udokumentowane wyniki, stanowiące istotną nowość naukową; jednak ich opis w komentarzu Doktoranta jest przedstawiony językiem żargonowym, z licznymi skrótami, co niekorzystnie wpływa na odbiór przygotowanego tekstu.

W komentarzu znalazł się podrozdział poświęcony wykorzystaniu elektropolimeryzowanych warstw z „jednostek perymidyny w układzie fenantrolinodionu” jako tzw. stałego kontaktu w elektrodach jonoselektywnych. Idea wykorzystania otrzymanych polimerów jako warstw stałego kontaktu (Doktorant używa określenia „warstwa buforowa” nie precyzując, jaki rodzaj buforowania zapewnia zastosowany polimer) jest w moim przekonaniu bardzo cenna i ciekawa. Jednak opis tych badań zawiera szereg nieścisłości, np. pisząc o konstrukcji sensora Autor wyjaśnia, iż warstwę polimeru, którą elektropolimeryzowano na podłożu węgla szklстого „następnie powlekano **p(2)** walinomycyną” (str. 31). W moim przekonaniu warstwę kontaktu można pokryć warstwą membrany jonoselektywnej zawierającej (między innymi) jonofor np. walinomycynę. Na tej samej stronie znalazłam następujące informację: „Końcowy potencjał osadzania **p(2)** był także istotny ponieważ gwarantował uzyskanie konkretnych stanów redoks w polimerze. Było to ważne, ponieważ docelowo czujnik miał pracować jako elektroda niepolaryzowalna, a więc należało mieć kontrolę nad stanem naładowania”. W moim przekonaniu biorąc pod uwagę, iż zewnętrzna warstwa sensora to warstwa jonoselektywnej membrany plastycznej, czyli przewodnika jonowego a nie elektronowego, bardziej istotna jest zawartość i ewentualnie ruchliwość jonów domieszkujących w polimerze – warstwie stałego kontaktu. Z literatury wiadomo, iż polimery zarówno wysoce przewodzące, jak i w stanie półprzewodnikowym znakomicie sprawdzają się jako przetworniki jonowo-elektronowe w elektrodach jonoselektywnych. W tym kontekście, moim zdaniem, zabrakło w komentarzu dyskusji roli jonów wymienianych pomiędzy stałym kontaktem a membraną: czy są to jony domieszkujące czy wodorowe (pochodzące z deprotonowania łańcucha polimeru)? Czy w wymianie jonowej mogą brać również udział jony potasowe obecne w membranie (wprowadzone ze stosowanym wymiennikiem jonowym), czy jony potasowe mogą być wbudowywane w warstwę polimeru?

O ile w pełni zgadzam się z Doktorantem iż „stabilny potencjał elektrody jonoselektywnej z pewnością zależy od wielu czynników: warunków środowiskowych, składników i konstrukcji elektrody...” to nie zgadzam się z opinią, iż stabilność rejestrowanych potencjałów w obwodzie otwartym zależy od „kalibracji, a także stabilności strukturalnej materiałów, w tym membrany”. Stabilność membrany – jako mieszaniny lipofilowych składników zawieszonych

w lipofilowym polimerze – jest z reguły bardzo wysoka. Potwierdzenie tego faktu znajduje się również w publikacji załączonej do rozprawy, w której pokazano, iż parametry analityczne czujnika, np. zakres odpowiedzi liniowej zależny od właściwości membrany, nie uległy zmianie przez okres 3 miesięcy. W moim przekonaniu kolejne zdanie komentarza: "W tym ostatnim przypadku można wskazać dodatkową funkcję polimeru jako „bufora reakcji redoks”, który w przypadku czujników potencjodynamicznych sam poddając się kilkustopniowym procesom redoks, zabezpiecza materiał membrany przed możliwością jego degeneracją... (*pisownia oryginalna*) wskazuje, iż Doktorant nie bardzo zrozumiał rolę stałego kontaktu elektrody jonoselektywnej wykorzystywanej w warunkach obwodu otwartego. Ani w publikacji włączonej do rozprawy, ani w komentarzu nie przedstawiono żadnych wyników wskazujących na analityczne potencjodynamiczne wykorzystanie badanych sensorów (jedyne załączone wyniki dotyczące warunków innych niż obwód otwarty to badania chronopotencjometryczne / spektroskopia impedancyjna – tj. typowe testy parametrów stałego kontaktu). Choć badania potencjodynamiczne oferują niejednokrotnie znaczne korzyści analityczne w przypadku elektrod ze stałym kontaktem, nie ma to nic wspólnego z zabezpieczaniem membrany plastycznej przed degradacją (czy jak pisze Autor degeneracją). Kwestie wymiany jonowej związanej z funkcjonowaniem elektrody jonoselektywnej podjął Doktorant również na zakończenie tego rozdziału - w mojej opinii w przypadku elektrod ze stałym kontaktem trudno zgodzić się ze stwierdzeniem iż „jony przepływają przez membranę elektrody, co prowadzi do równowagi stężeń jonów po obu stronach membrany”, szczególnie nie odnosząc się do obecności jonów (głównych membrany lub przeszkadzających) w fazie stałego kontaktu. Trudno również zgodzić się ze stwierdzeniem / zrozumieć stwierdzenie zawarte w kolejnym zdaniu: „Nie będzie to jednak możliwe, jeśli na skutek nieszczelności na styku metal/membrana (bez kontaktu stałego) np. wykryte jony zostają uwięzione (mogą stopniowo migrować podczas kolejnych oznaczeń).”, str. 32.

Komentarz Autora zamyka rozdział „Podsumowanie i wnioski”, w którym Doktorant w dziesięciu punktach podsumował wyniki przedstawione w rozprawie. W tym fragmencie zabrakło moim zdaniem szerszego spojrzenia na dziedzinę – choćby ogólnych sugestii dotyczących dalszych badań/ zastosowań polimerów z ugrupowaniem pirymidynowym.

Całość komentarza jest napisana w sposób mało staranny, styl i dobór słownictwa wydają się często niezbyt poprawne, np.: pisząc o przewodnikach organicznych „Procesy ich wytwarzania/przetwarzania/osadzania mogą być bardziej ekonomiczne np. techniki

drukowania...” str. 9., pisząc o związkach π -sprzężonych „Do nich zaliczamy na pewno pierwsze najbardziej znane polimery...” str. 9; „zwiększenie krystaliczności polimeru przekłada się często na trudności związane z przetwórstwem (gorsza rozpuszczalność)” str. 10, „Termin „materiał π -sprzężony” niekoniecznie jest dodatkowo definiowany i rozgraniczany do pojęcia „polimeru” lub „materiału niskocząsteczkowego”, ponieważ często nie jest to rozgraniczenie jednoznaczne. Czynniki definiującymi polimery i związki niskocząsteczkowe, szczególnie w kontekście organicznych półprzewodników, są bowiem - ich rodzaj, właściwości fizyczne oraz metody syntezy” str. 11, „Przyczyną tego zjawiska może być skupienie uwagi naukowców na już znanych układach elektropolimeryzujących oraz rozwijania technologii z nimi związanymi.”, str. 12, „Wstępnie otrzymana perymidyna z 1,8-naftalenodiaminą oraz dibenzwodnika peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksyłowego skutkowało otrzymaniem nierozpuszczalnego związku”, str. 32; „Charakterystyka perymidyny w układzie peryleno-bis-amidynowym została oznaczona jako **NPP** oraz opisana w publikacji cyklu [5].” str. 33; „Mikroskopia AFM *in-situ* w procesie elektrodpozycji **p(NNP)** formowała się w sposób jednolity,” str. 33, „Podobne wnioski wyciągnięto na podstawie analizy impedancji elektrochemicznej, która dostarczyła cennych informacji na temat transportu ładunku i rezystancji wewnętrznej warstwy polimerowej, stwierdzając stabilność elektrochemiczną otrzymanego materiału.” str. 34 oraz (niestety) inne.

Stosowane przez Autora tzw. „skróty myślowe”, np. „Miejsca oznaczone jako 6, 7 cechują się zarówno najniższą energią lokalizacji kationowej, jak i najwyższą gęstością elektronową, podczas gdy na atomach w pozycjach 4, 9 występuje najwyższy efektywny ładunek ujemny”, str. 14, „¹H-perymidyny ma bardzo niski potencjał” str. 15, „Badania UV-Vis spektroeletrochemiczne podczas generacji”, str. 21, „eksperymentu z ograniczeniem za drugi pik utleniania” str. 21, „na ukierunkowaniu możliwych ścieżek aplikacyjnych” str. 30, „Mieszanina reakcyjna związków D została zaprojektowana w celu” str. 32, niestety utrudniają odbiór tekstu.

W pracy często pojawiają się błędy literowe/gramatyczne, np. „o dobrej adhezyji do” str. 28 „w sposób powtarzalny pod kątem właściwości elektrochemicznych” str. 28, „pierścienie alkoksytiofenowe, ale także karbazol w separującym ich segmencie do” str. 22, czy w streszczeniu „... w szczelności do tworzenia układów drabinkowych”. W przypadku Rys. 11 brak obrazka – struktury - dla jednej ze strzałek; w opisie pojawia się żargonowe „skorelowano położenie określonych par redoks...”, dlaczego zastosowano tu różnicową woltamperometrię pulsową ?

Praca doktorska Pana mgr inż. Janasika obejmuje publikacje, które dotyczą istotnych zagadnień związanych z tworzeniem polimerów przewodzących z ugrupowaniami perymidyny – publikacje te stanowią dojrzałe studium złożonego problemu naukowego znakomicie udokumentowane wynikami uzyskanymi różnymi technikami badawczymi. Nie ulega wątpliwości, iż Pan mgr inż. Janasik miał wkład w powstanie tych publikacji. Choć przedstawiony komentarz do wybranych publikacji jest nieco rozczarowujący, jeśli chodzi o formę i treść, to biorąc pod uwagę tematykę i zakres przeprowadzonych badań oraz dużą wartość naukową otrzymanych rezultatów, z całym przekonaniem stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim opisane w art. 187 Ustawy o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 (Dz.U. 2023 poz. 742) i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr inż. Patryka Janasika do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Podpisano odręcznie przez autora

Agata Michalska-Maksymiuk