

Dr hab. Łukasz Półtorak, prof. UŁ
Lider zespołu Electrochemistry@Soft Interfaces
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
Zakład Elektroanalizy i Elektrochemii
Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Patryk Janasik

pt.: „*Elektrochemiczne, spektroskopowe i obliczeniowe badania wybranych związków zawierających jednostkę perymidyny*”

przygotowanej pod kierunkiem naukowym

Promotor: prof. dr hab. inż. Mieczysław Łapkowski

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Małgorzata Czichy, prof. PŚ

Opis ogólny recenzowanej pracy doktorskiej: Rozprawa doktorska przygotowana przez Pana mgr Patryka Janasika dotyczy syntezy, oraz badań fizykochemicznych grup związków zawierających w swojej strukturze ugrupowanie perymidynowe, będące częścią większych układów perinonowych. Syntezowane systemy molekularne analizowano pod kątem możliwości prowadzenia kontrolowanej polimeryzacji na drodze elektrochemicznego sprzęgania. Wykonane badania opierały się głównie na monomerach, których grupy terminalne stanowiły ugrupowania perymidynowe. Zbadano również układ związków

zakończonych grupami perymidynową i tiofenową oraz perymidynową i karbazolową. Praca skupia się przede wszystkim na interpretacji szerokiego spektrum wyników uzyskanych za pomocą różnych metod elektrochemicznych, spektroskopowych oraz obliczeń metodą Density Functional Theory (DFT).

Praca doktorska jest zbiorem pięciu oryginalnych artykułów anglojęzycznych opublikowanych w recenzowanych periodykach naukowych poprzedzonych wprowadzeniem przygotowanym w języku polskim. Praca doktorska składa się z następujących części:

1. Spisu treści oraz wykazu skrótów.

Drobna uwaga: W spisie treści zabrakło mi odnośników do publikacji naukowych oraz odpowiadającemu im materiału uzupełniającego.

2. Streszczenia w języku polskim oraz angielskim.
3. Krótkiego wstępu, liczącego 10 stron, w którym Pan mgr Patryk Janasik omówił wykorzystanie materiałów molekularnych do wytwarzania przewodników i półprzewodników oraz właściwości fizykochemiczne perymidyny. Dodatkowo, opisano właściwości i wykorzystanie perymidyny w układach perinononowych.
4. Omówienie celu pracy wraz z podaniem podziału badanych związków.
5. Dyskusja otrzymanych wyników, będąca swoistym streszczeniem artykułów naukowych będących integralną częścią recenzowanej rozprawy.
6. Podsumowanie otrzymanych wyników z wypunktowaniem najważniejszych wniosków.
7. Bibliografia obejmująca 98 aktualnych pozycji literaturowych, dobranych zgodnie z tematyką rozprawy doktorskiej.
8. Oświadczenia współautorów, przygotowane w sposób bardzo szczegółowy na podstawie których można stwierdzić, iż Pan Patryk Janasik miał dominujący lub znaczący wkład pracy w opublikowane artykuły naukowe. We wszystkich pracach Pan Patryk był odpowiedzialny za prowadzenie badań fizykochemicznych. W dwóch pracach, dla których jest pierwszym autorem, prowadził kompleksowe badania

poczynając od syntezy związków zawierających jednostkę perymidyny do ich kompleksowej charakterystyki. Oświadczenia jednoznacznie wskazują na samodzielność pracy doktoranta oraz jego wszechstronność i doświadczenie w pracy z wieloma metodami instrumentalnymi.

9. Opublikowane artykuły wraz z materiałami dodatkowymi w skład których weszły:

- Publikacja 01 *"Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies on the Reactivity of Perimidine–Carbazole–Thiophene Monomers towards the Formation of Multidimensional Macromolecules versus Stable π -Dimeric States"* opublikowana w czasopiśmie **Materials**.
- Publikacja 02 *"Influence of isomeric phthaloperinone monomers on the formation of π -dimers and σ -bonded segments in electrochemically-crosslinked products"* opublikowana w czasopiśmie **Electrochimica Acta**.
- Publikacja 03 *"Investigating perimidine precursors for the synthesis of new multiredox polymers"* opublikowana w czasopiśmie **Scientific Reports**.
- Publikacja 04 *"Novel usage of perinone polymer as solid contact in ion-selective electrodes"* opublikowana w czasopiśmie **Sensors and Actuators B: Chemical**.
- Publikacja 05 *"Electropolymerization and characterization of a new ambipolar perimidine polymer with a perylene core"* opublikowana w czasopiśmie **Electrochimica Acta**.

Ze wszystkich opublikowanych prac najbardziej przypadł mi do gustu artykuł opublikowany w czasopiśmie **Electrochimica Acta** pt. *"Electropolymerization and characterization of a new ambipolar perimidine polymer with a perylene core"*. Dotyczył on utleniania perymidyny w układzie peryleno-bis-amidynowym. Praca opisuje syntezę monomeru opartego na perylenie, z podstawnikami dobranymi w taki sposób, aby zwiększyć rozpuszczalność syntetyzowanego związku. Doktorant wykorzystał w swoim badaniu wiele

technik eksperymentalnych: elektrochemiczne badania z zastosowaniem woltamperometrii cyklicznej, obliczenia DFT, badania spektroskopowe UV-Vis-IR, EPR, IR, Ramana oraz badania za pomocą mikroskopii AFM. W moim odczuciu największym osiągnięciem doktoranta jest przeprowadzenie elektropolimeryzacji warstw perinonowych z rdzeniem perylenowym, wraz z zaproponowanym mechanizmem reakcji elektrodowej.

Ocena dorobku naukowego: Osiągnięcia naukowe Pana Patryka należy uznać za ponadprzeciętne. W skład rozprawy doktorskiej wchodzi pięć artykułów naukowych opublikowanych w dobrych i bardzo dobrych periodykach naukowych (*Sensors and Actuators B: Chemical; Electrochimica Acta, Scientific Reports, Materials*). Sumarycznie, Pan Patryk jest współautorem imponującej liczby 17 artykułów naukowych. Jest to osiągnięcie, które świadczy o jego zaangażowaniu i ciężkiej pracy. Oprócz publikacji naukowych o dużym współczynniku oddziaływania, Pan Patryk może pochwalić się 9 zgłoszeniami patentowymi, które opisują sposoby otrzymywania polimerów perinonowych. W trakcie bardzo produktywnego okresu pracy laboratoryjnej Pan Patryk znalazł czas na propagowanie wyników swoich badań w trakcie konferencji organizowanych na arenie krajowej i międzynarodowej gdzie wygłosił 10 prezentacji posterowych oraz 3 komunikaty ustne. W trakcie doktoratu był wykonawcą w grantach OPUS oraz dwóch grantach finansowanych przez jednostkę macierzystą. Dopełnieniem jego doktoranckiego curriculum naukowego jest odbycie dwóch staży naukowych w zespole prof. Jadranki Travas-Sejdic na University of Auckland w Nowej Zelandii oraz w zespole dr hab. Cecylii Wardak Prof. UMCS, w Lublinie. Bazując na swoich dotychczasowych doświadczeniach, które zdobywałem w kilku jednostkach akademickich w Europie, stwierdzam iż dorobek naukowy Pana mgr Patryka Janasika stawia go w czołówce młodych naukowców na podobnym etapie kariery w środowisku międzynarodowym (TOP 10%).

Podsumowanie, pytania i komentarze: Możliwość recenzji pracy doktorskiej opartej na kilku (w tym przypadku pięciu) opublikowanych artykułach naukowych podkreśla wysoki poziom naukowy i obszerność prezentowanego opracowania. Każdy z omawianych tekstów przeszedł już proces surowej recenzji zewnętrznej zleconej przez edytorów czasopism naukowych, w których opublikowano treści tej rozprawy. Oznacza to iż eksperci z danej dziedziny ocenili zarówno wartość naukową, jak i innowacyjność zaproponowanych rozwiązań. Rolą recenzenta pracy doktorskiej jest podsumowanie osiągnięcia, wyłapanie ewentualnych nieścisłości i błędów. W przypadku pracy Pana Patryka, sposób jej przygotowania, zarówno pod względem merytorycznym, jak i językowym, uważam za bardzo solidny. Posiadam tylko kilka drobnych uwag, które opisałem poniżej:

W pracy pojawiają się drobne błędy językowe.

Na stronie 31 doktoratu pojawia się stwierdzenie iż kontakt stały opracowanej elektrody jonoselektywnej jest „odporny na zarysowania”. Co dokładnie oznacza odporność na zarysowania?

Zdanie „*Mikroskopia AFM in-situ w procesie elektrodepozycji p(NNP) formowała się w sposób jednolity, zaś podczas domieszkowania p(NNP) obserwowano powstawanie porów w strukturze materiału (...)*”, które pojawia się na stronie 33 rozprawy jest dla mnie nie jasne. Proszę o klaryfikację.

Na wykresie 3 (Figure 3) opublikowanym w periodyku *Materials* pojawiło się kilka niejasności: (i) dla wstawki części (a) brakuje opisu osi; (ii) sygnał zarejestrowany przy potencjale -0.17V nie jest przekonujący przy wybranej częstotliwości próbkowania.

W publikacji „*Novel usage of perinone polymer as solid contact in ion-selective electrodes*” pokazano serie krzywych kalibracyjnych zarejestrowanych w okresie trzy-miesięcznym. Najmniejszy dryf potencjału otrzymano dla elektrody ze stałym kontaktem otrzymanym po 10 cyklach woltamperometrycznych. Jak wytłumaczyć wzrost dryftu potencjału dla filmów otrzymanych po 20 i 30 zarejestrowanych cyklach woltamperometrycznych?

W rozprawie doktorskiej zabrakło mi rozdziału z perspektywami na przyszłość. Jako specjalista w temacie syntezy polimerów przewodzących, chciałbym aby nakreślił Pan kierunki dalszych badań naukowych.

Podsumowując, praca doktorska Pana mgr Patryka Janasika pt. „*Elektrochemiczne, spektroskopowe i obliczeniowe badania wybranych związków zawierających jednostkę perymidyny*” spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskich, określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” [Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.]. Wyniki przedstawione w rozprawie stanowią oryginalne ujęcie omawianego zagadnienia. Szczegółowe oświadczenia współautorów jednoznacznie wskazują na znaczący wkład Pana Patryka, zwłaszcza w pomiary fizykochemiczne poparte metodami obliczeniowymi DFT, oraz dla części prac syntezę nowych związków zawierających jednostkę perymidyny. Praca opiera się na treściach opublikowanych w prestiżowych periodykach, co dowodzi szerokiej wiedzy i umiejętności prowadzenia samodzielnych badań naukowych przez doktoranta.

Ocena recenzowanej pracy: **pozytywna**.

Z uwagi na powyższe wnioskuje o dopuszczenie Pana mgr Patryka Janasika do publicznej dyskusji nad rozprawą.

Podpisano odręcznie przez autora

Dr hab. Łukasz Półtorak, prof. UŁ