

Prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak

Zabrze, 23.06.2025

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Patryka Janasika, zatytułowanej:

„Elektrochemiczne, spektroskopowe i obliczeniowe badania wybranych związków zawierających jednostkę perymidyny”

Podstawę formalną wykonania recenzji stanowi pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej z dnia 09.04.2025 r., zgodnie z Uchwałą Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej podjętą w dniu 09.04.2025 r.

Przedłożoną do recenzji rozprawę doktorską pan mgr inż. Patryk Janasik zrealizował w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, pod merytoryczną opieką pana prof. dr hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego i promotora pomocniczego pani dr hab. inż. Małgorzaty Czichy, prof. PŚ.

Rozprawę doktorską mgr inż. Patryka Janasika stanowi cykl pięciu artykułów ([1]-[5]), poprzedzony opisem najistotniejszych rezultatów uzyskanych w wyniku przeprowadzonych badań. Artykuły cyklu opublikowano na przestrzeni lat 2021-2025 w prestiżowych czasopismach naukowych, o współczynniku wpływu IF w zakresie od 3,8 do 8,0, takich jak: *Materials* (1 artykuł), *Electrochimica Acta* (2 artykuły), *Scientific Reports* (1 artykuł), *Sensors and Actuators B* (1 artykuł). Warto zwrócić uwagę na wysoki sumaryczny IF przedstawionego cyklu 28,4, jak i znaczną łączną liczbę punktów według MEiN (a nie MNISW) – 580. Średni współczynnik oddziaływania wyniósł 5,68 i można go ocenić jako bardzo dobry. Doktorant i współautorzy określili swój wkład procentowy w powstanie niniejszych manuskryptów poparty stosownymi oświadczeniami. Według tych przypisań udział doktoranta waha się od niewielkich udziałów procentowych na poziomie 10 (*Materials* – [1]), czy 15 (*Electrochimica Acta* – [2]) i *Sensors and Actuators B* – [4]), do wysokich 65 (*Electrochimica Acta* – [5]) i 75% (*Scientific Reports* – [3]).

Można się zastanawiać czy udział Doktoranta na poziomie 10 % (artykuł liczy pięciu autorów) jest wystarczający, aby taką pracę włączyć do cyklu stanowiącego doktorat. W dwóch manuskryptach ([3] i [4]), w których doktorant deklaruje swój 65% i 75% udział jest on pierwszym autorem. W przypadku artykułu [4] zaskoczenie budzi zredukowanie wkładu trzech współautorów do 1%, co rodzi pytanie - czy taki udział nie powinien raczej ograniczyć się do podziękowań w publikacji?

Z uznaniem należy wskazać na fakt, że Doktorant jest też współautorem 11 innych publikacji, które nie dotyczą tematyki doktoratu, 12 wystąpień na konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym, na których prezentował wyniki w postaci plakatów lub w formie ustnej oraz 9 zgłoszeń patentowych. Sumaryczny IF wszystkich prac Doktoranta to 124,3. Świadczy to o jego wielkim zaangażowaniu i umiejętności organizacji pracy badawczej. Ponadto pan Janasik może się pochwalić udziałem w realizacji projektu OPUS-11 i dwóch projektów finansowanych z subwencji na utrzymanie i rozwój potencjału badawczego młodych naukowców w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów, powiązanych z tematyką pracy doktorskiej. Odbił także trzymiesięczny staż naukowy na Uniwersytecie w Auckland w Nowej Zelandii. Jest to bardzo dobry dorobek naukowy na tym etapie kariery zawodowej.

Wracając do cyklu publikacji prezentujących badania przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej to, jak wynika z deklaracji doktoranta o jego wkładzie autorskim, przeprowadził on badania budowy chemicznej badanych związków, pomiary spektroelektrochemiczne UV-Vis-NIR i elektrochemiczne, obliczenia kwantowo-chemiczne, syntezował związki opisane w pracach [3] i [4], opracował elektropolimeryzację dwóch monomerów przedstawionych w artykule [3], a także uczestniczył w analizie wyników i w przygotowaniu manuskryptów.

Badania mgr. inż. Patryka Janasika obejmujące zakres jego rozprawy doktorskiej miały na celu zweryfikowanie możliwości syntezy nowych polimerów elektroaktywnych o strukturze drabinkowej na drodze elektropolimeryzacji monomerów zawierających pierścienie perymidyny, które wydają się być interesującym blokiem budulcowym, dodatkowo ze zdolnością do tworzenia stosów molekularnych. Podjęte badania wpisują się w aktualny obszar prac, dotyczący opracowania nowych rozwiązań materiałowych dla szeroko pojętej optoelektroniki organicznej, prężnie rozwijającej się dziedziny nauki i technologii. Na przestrzeni ostatnich lat wzrosło znaczenie półprzewodników organicznych i znajdują one praktyczne zastosowanie w przemyśle elektronicznym, a w niektórych obszarach skutecznie konkurują z nieorganicznymi półprzewodnikami (przykładem jest technologia wyświetlaczy i oświetlenia).

Do otrzymania polimerów wybrał Doktorant dogodną metodę elektropolimeryzacji, prowadzoną z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej, która umożliwia kontrolę procesu i właściwości powstającego polimeru oraz grubości i morfologii tworzącej się warstwy. Do badań wybrano cztery grupy monomerów, zawierających jedną lub dwie struktury perymidyny połączone układem naftalenowym lub perylenowym lub układem ftalowym. Niektóre z monomerów syntezował Doktorant stosując reakcję kondensacji 1,8-diaminonaftalenu z dibezwodnikiem piromelitowym i naftaleno-1,4,5,8-tetrakarboksyowym, oznaczając także stosunek ich stereoizomerów. Do identyfikacji ich budowy chemicznej zastosowano spektroskopię IR i Ramana. Sumarycznie badaniom z uwzględnieniem stereoizomerów poddano 12 monomerów. Doktorant łączył techniki obliczeniowe – teorię funkcjonałów gęstości (DFT) i elektrochemiczne w celu opracowania możliwości sterowania polimeryzacją w sposób kontrowany i powtarzalny. Dodatkowo dla wyjaśnienia zachodzących procesów w trakcie polimeryzacji pan Janasik prowadził badania spektroelektrochemiczne w zakresie UV-vis-NIR. W przypadku związków ze strukturą perylenu NPP opisanych w pracy [5] badania obejmowały także zastosowanie spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) do detekcji form rodnikowych w szerokim zakresie potencjałów oraz mikroskopii sił atomowych (AFM) do obserwacji morfologii warstw powstających w elektropolimeryzacji i podczas domieszkowania. Tak kompleksowe podejście z prawidłowo dobranymi metodami badawczymi skutkowało uzyskaniem wielu wartościowych i nowatorskich wyników, dotyczących określenia reaktywności monomerów, poznania przebiegu procesu elektrootleniania, mechanizmu utleniania i redukcji otrzymanych związków – oligomerów lub polimerów oraz możliwości formowania struktur drabinkowych lub liniowych, a w konsekwencji syntezą układów przewodzących o kontrolowanych właściwościach. Ponadto, wykazano przydatność związku otrzymanego z monomeru zawierającego dwie jednostki pirymidyny z rdzeniem naftalenowym do zastosowania w czujnikach z membraną jonoselektywną [4] oraz polimeru ze strukturą perylenu w kondensatorach elektrochemicznych [5].

Manuskrypty tworzące rozprawę doktorską pana Patryka Janasika, stanowiące interesującą lekturę, poddano już weryfikacji naukowej w procesie recenzji przed ich opublikowaniem. Wobec powyższego moja uwaga skupia się na ocenie spójności przedstawionego zbioru prac oraz przygotowanego do nich komentarza z punktu widzenia umiejętności Doktoranta w zaprezentowaniu zagadnień dysertacji. Jednakże analizując publikacje zauważa się, że w przypadku dwóch artykułów zamieszczonych w *Scientific Reports* ([3]) oraz *Electrochimica Acta* ([5]), tytuły materiałów dodatkowych (*Supplementary Data*) do danej publikacji różnią się od tytułów manuskryptów. Przedstawione artykuły są spójne tematycznie i dotyczą zakresu badań zgodnego z tematem doktoratu.

Przestawiony 46 stronicowy komentarz do cyklu artykułów stanowiących rozprawę doktorską obejmuje:

- wykaz publikacji tworzących rozprawę doktorską,
- wykaz zastosowanych skrótów,
- streszczenie w j. polskim i j. angielskim,
- 10 stronicowy wstęp będący wprowadzeniem do tematyki rozprawy,
- jednostronicowy cel i zakres pracy
- omówienie wyników obejmujące 15 stron,
- podsumowanie i wnioski zajmujące 2 strony,
- bibliografię liczącą 98 pozycji,
- dorobek naukowy doktoranta.

Do komentarza Doktorant dołączył oświadczenia oraz kopie publikacji wraz z materiałami dodatkowymi.

We „Wstępie” komentarza Doktorant zawarł informacje dotyczące ogólnie półprzewodników i przewodników organicznych, syntezy i właściwości perymidyny, jej pochodnych wraz z kierunkami możliwych ich zastosowań, czyli zagadnienia ściśle związane z zakresem pracy doktorskiej, do opisu których skorzystał z 95 pozycji literaturowych. Co istotne z przedstawionego opisu wynika motywacja do podjęcia badań w ramach niniejszej pracy doktorskiej. W następnym rozdziale mgr inż. Janasik precyzyjnie i zwięźle określił cel i zakres pracy zamieszczając też rysunek z budową chemiczną wybranych monomerów do badań. Kolejny rozdział stanowi „Omówienie wyników”, w którym pan Janasik przedstawił zwięzły opis uzyskanych wyników prezentowanych w poszczególnych publikacjach naukowych uzupełniony 8 rysunkami. W ostatnim rozdziale Doktorant wypunktował najważniejsze wnioski uzyskane z przeprowadzonych badań. Przedstawione wyniki badań oraz wnioski świadczą o pomyślnym zrealizowaniu celów pracy doktorskiej.

Oceniając edycyjny i językowy aspekt rozprawy uważam, że Doktorant posługuje się poprawnym językiem i stosuje prawidłową terminologię, chociaż nie ustrzegł się kilku błędów gramatycznych czy mało trafnych określeń. W tytule pracy Doktorant nazywa kluczową strukturę badanych związków perymidyną, natomiast w tekście komentarza pojawia się też określenie „*perimidyna*”, należałoby to ujednolicić. W wykazie zastosowanych skrótów należało podać objaśnienia skrótów AFM, DFT, EPR, ICT, IR, HOMO, LUMO, ROMP, UV, UV-vis-NIR w j. polskim, tak jak pozostałych. Poniżej podaję kilka przykładów mało trafnych sformułowań i błędów gramatycznych, które mogą rzutować na odbiór informacji: str. 21 „...*ujawniły wysoką tendencję do ich parowania...*” (raczej dimeryzacji), „*Przeprowadzenie analogicznego eksperymentu z ograniczeniem za drugi pik utleniania I...*”, „*wydzielany w zakresie pik σ*

dimer...", str. 27 „... dając układ reakcyjny oznaczony jako **1 i 2**.” w wyniku syntezy otrzymano związki oznaczone **1 i 2** a nie układ reakcyjny, str. 32 „*Mieszanina reakcyjna związków D została zaprojektowana w celu zwiększenie rozpuszczalności monomeru...*” raczej związki D zostały zaprojektowane, str. 28 „...pod kątek właściwości...”, str. 31 „...buforowe w opasanych aplikacjach...”, str. 11 „jednostki meryczne”? „zdolność do tworzenia filmów...” raczej warstw, str. 33 „*Mikroskopia AFM in-situ w procesie elektropolimeryzacji p(NNP) formowała się w sposób jednolity...*”. Z kolei warto pozytywnie podkreślić praktycznie brak stosowania angielskich wyrażen, za wyjątkiem na str. 22 „ π - π stacking”.

Dodatkowo w trakcie lektury komentarza nasuwa się kilka kwestii do wyjaśnienia:

- str. 9: „*Właściwości elektryczne są zaś powiązane z właściwościami optycznymi, mechanicznymi, termicznymi, co ma przełożenie na szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach, takich jak elektronika organiczna, czujniki, ogniwa słoneczne czy wyświetlacze.*” W jaki sposób można powiązać właściwości elektryczne np. z mechanicznymi, czy termicznymi? Elektronika organiczna obejmuje czujniki, wyświetlacze, fotowoltaikę, tranzystory i inne urządzenia,
- str. 10: Doktorant twierdzi, że zwiększenie krystaliczności polimeru zwiększa podatność na odkształcenia pod wpływem sił mechanicznych, czyli elastyczność?
- brak odnośnika literaturowego do manuskryptu, w którym już przedstawiono związki będące przedmiotem badań Doktoranta oznaczone jako związki B, które opisuje w podrozdziale 3.2.,
- str. 29 wątpliwości budzi zaliczenie do metod spektroelektrochemicznych techniki UV-vis-NIR, IR oraz EPR.

Realizując pracę doktorską mgr inż. Patryk Janasik wykazał się umiejętnością w zakresie: syntezy organicznej - reakcji kondensacji i elektropolimeryzacji, identyfikacji izomerów, określania stosunków stereoizomerów, prowadzenia obliczeń DFT, stosowania technik spektroskopowych ^1H NMR, IR, Ramana i EPR, prowadzenia pomiarów spektroelektrochemicznych UV-vis-NIR, wyznaczania grubości warstw profilometrem i obrazowania za pomocą AFM-u oraz interpretacji otrzymanych wyników i wysuwania odpowiednich wniosków.

W podsumowaniu recenzji pracy doktorskiej chcę podkreślić wysoki poziom przeprowadzonych przez pana Patryka Janasika badań i dogłębną analizą obserwowanych zjawisk. Wiele uzyskanych wyników ma istotną wartość naukową i poszerza dotychczasowy stan wiedzy w zakresie związków ze strukturą perymidyny oraz otwiera możliwości projektowania monomerów i syntezy nowego typu związków elektroaktywnych o właściwościach predysponujących je, jak to wykazał Doktorant, do praktycznych zastosowań. Otrzymane wyniki przyczyniają się do rozwoju dyscypliny nauki chemicznej i co warto podkreślić mają potencjał aplikacyjny.

Reasumując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. z 2018 poz. 1668 z późn. zm), w związku z czym wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o dopuszczenie pana mgr. inż. Patryka Janasika do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

Podpisano odręcznie przez autora