



POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
Prof. Adam Pron

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
Tel./fax: +48-222345584/ +48-22-2347271;
e-mail: apron@ch.pw.edu.pl



Warszawa 26. 01. 2022

Ocena osiągnięcia naukowego, ogólnego dorobku badawczego oraz działalności dydaktycznej i organizacyjnej dr Agaty Blachy-Grzechnik

(w związku z jej przewodem habilitacyjnym prowadzonym przez Radę Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej)

Uwagi ogólne

Agnieszka Blacha-Grzechnik jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, gdzie we wrześniu 2009 r. obroniła pracę magisterską dotyczącą polimeryzacji elektrochemicznej, wykonaną pod kierunkiem prof. Jerzego Żaka. Analiza jej publikacji z lat 2010 – 2014 wskazuje, że bezpośrednio po ukończeniu studiów prowadziła badania zarówno w dziedzinie elektrochemii i spektroskopii elektroaktywnych związków organicznych, jak i w dziedzinie metalurgii i inżynierii materiałowej. Praca doktorska p. Blachy-Grzechnik dotyczyła jednak elektrochemii związków organicznych, w tym polimeryzacji elektrochemicznej, stanowiła więc kontynuację tematyczną jej pracy magisterskiej. Promotorem doktoratu Kandydatki był opiekun jej pracy dyplomowej prof. Żak. W momencie obrony pracy doktorskiej (maj 2015 r.) p. Blacha-Grzechnik była współautorką 3 publikacji poświęconych elektrochemii i spektroskopii polimerów przewodzących (2 artykuły w *Electrochimica Acta* oraz artykuł w *Vibrational Spectroscopy*) i 7 publikacji z dziedziny metalurgii i inżynierii materiałowej (4 artykuły w czasopiśmie *Metalurgija* oraz po jednym artykule w czasopismach *Advanced Materials Research*, *Archives of Metallurgy and Materials* oraz *Archives of Materials Science and Engineering*).

Badania przedstawione jako osiągnięcie habilitacyjne, poświęcone projektowaniu i preparatyce organicznych lub organiczno-nieorganicznych materiałów zawierających związane kowalencyjnie fotosensybilizatory generujące tlen singletowy, Kandydatka

rozpoczęła w 2015 r. W sumie, po doktoracie p. Blacha-Grzechnik opublikowała 26 artykułów w periodykach naukowych poświęconych elektrochemii, fotochemii, chemii materiałów i chemii powierzchni. Jest również współautorką rozdziału w książce oraz jedyną autorką artykułu przeglądowego. Spośród prac, które ukazały się po doktoracie Kandydatka wybrała 11, przedstawiając je jako swój dorobek habilitacyjny. Pozostałych 15 artykułów jest wynikiem jej współpracy z chemikami o różnych specjalnościach, i tak: i) z profesorami Anną Chrobok i Sławomirem Bonclem z Politechniki Śląskiej opublikowała w prestiżowym periodyku *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* artykuły dotyczące nowych materiałów węglowych zawierających domieszki azotu; ii) z profesorem Wojciechem Simką z Politechniki Śląskiej, specjalizującym się w elektrochemii stosowanej i korozji, opublikowała artykuł w czasopiśmie *International Journal of Hydrogen Energy* poświęcony elektrochemicznemu utlenianiu metanolu, a ponadto artykuł w czasopiśmie *Materials* dotyczący nowych inhibitorów korozji; iii) z profesorem Davy-Louis Versace z Narodowego Centrum Badań Naukowych (franc. *Centre National de la Recherche Scientifique*) opublikowała w prestiżowych czasopismach *Macromolecules* i *Polymer Chemistry* artykuły poświęcone nowym fotoinicjatorom polimeryzacji wolnorodnikowej i kationowej. Z doktorem Krzysztofem Durką z Politechniki Warszawskiej opublikowała interesującą pracę na temat nowych fotosensybilizatorów boroorganicznych generujących tlen singletowy, a więc dotyczącą tematyki habilitacji, ale artykuł ten, zamieszczony w *Journal of Organic Chemistry*, nie wszedł do zbioru publikacji przedstawionych jako osiągnięcie habilitacyjne.

Sumarycznie, 37 artykułów naukowych Habilitantki miało, jak dotąd, 212 cytowań niezależnych, czyli takich cytowań, w których zbiory cytujących i cytowanych są rozłączne. 53 z nich to odniesienia do artykułów przedstawionych jako osiągnięcie habilitacyjne.

Blacha-Grzechnik recenzowała artykuły naukowe w 14 periodykach naukowych, w tym w czasopismach wydawanych przez najbardziej prestiżowe oficyny wydawnicze, takie jak oficyna *ACS* czy oficyna *RSC*.

Habilitantka odbyła jedynie kilka krótkotrwałych staży naukowych. Po doktoracie były to staże w Politechnice Mediolańskiej, Uniwersytecie Technicznym w Eindhoven oraz w Komisariacie ds. Energii Jądrowej i Energii Alternatywnych w Grenoble. Prowadziła jednak intensywną współpracę z ośrodkami naukowymi za granicą i w Polsce, uwieńczoną wieloma wspólnymi publikacjami (*vide supra*).

Kandydatka ma też sukcesy w zdobywaniu subwencji badawczych przeznaczonych dla młodych pracowników naukowych. Była beneficjentką programów „Preludium” i „Sonata”

Narodowego Centrum Nauki. Uczestniczyła również w międzynarodowych (Horyzont) i krajowych (Opus) projektach badawczych.

Habilitantka ma spore osiągnięcia dydaktyczne. Prowadziła i prowadzi zajęcia z chemii fizycznej. Opracowała również szereg specjalistycznych wykładów i zajęć laboratoryjnych dotyczących chemii materiałów, metod badania materiałów oraz katalizy heterogenicznej. Są to zajęcia zarówno dla studentów I jak i II stopnia. Opiekowała się 13 dyplomantami na poziomie studiów inżynierskich oraz 8 magistrantami. Obecnie jest promotorką pomocniczą w jednym przewodzie doktorskim.

Analizując działalność Agaty Blachy-Grzechnik można jednoznacznie stwierdzić, iż osiągnęła ona duży stopień samodzielności naukowej, zarówno w sensie intelektualnym jak i organizacyjnym, co w połączeniu z jej niezaprzeczalnym dorobkiem badawczym w dziedzinie elektrochemii, fotochemii i chemii materiałów sprawia, że rozpoczęcie procedury habilitacyjnej jest w pełni uzasadnione.

Opinia o przedstawionym przez Kandydatkę osiągnięciu naukowym

Jak już wspomniałem, na osiągnięcie habilitacyjne Agaty Blachy-Grzechnik składa się zbiór 11 publikacji o wyjątkowej wręcz spójności tematycznej. Wśród tych publikacji jest jednoautorski artykuł przeglądowy (*Materials* 2021, 14, 1098). Artykuły przeglądowe nie są pracami naukowymi w sensie ścisłym, gdyż nie zawierają elementów nowości naukowej, mogą jednak świadczyć o dużej wiedzy i erudycji naukowej autorów. Gdy są jednoautorskie, są bardzo pożądane w zbiorach publikacji habilitacyjnych, oczywiście w odpowiedniej proporcji do artykułów opisujących własne osiągnięcia badawcze. Przedstawiony przez Habilitantkę zbiór publikacji badawczych, uzupełniony jedną pracą przeglądową, z nadmiarem spełnia wymagania habilitacyjne.

Jak już wspomniałem, jeden z artykułów (**H5**) jest publikacją przeglądową. **H2** to, z kolei, praca poświęcona ramanowskiej spektroelektrochemii tioniny. Pozostałe 9 artykułów ma podobną strukturę tzn. w pierwszej ich części znaleźć można opis preparatyki warstw zawierających przyłączone cząsteczki fotosensybilizatorów generujących tlen singletowy. Warstwy te są zazwyczaj szczegółowo scharakteryzowane metodami elektrochemicznymi i/lub spektroskopowymi. W drugiej części opisane są badania wydajności generowania tlenu singletowego, na ogół przy zastosowaniu odpowiedniego znacznika, np. difenylo-*i*-benzofuranu. W niektórych przypadkach Habilitantka opisuje przeprowadzone przez nią testowe reakcje utleniania wybranych związków tlenem singletowym, np. reakcję utleniania

1,5-dihydroksynaftalenu czy α -terpinenu. Nie mam też najmniejszych wątpliwości, iż Agata Blacha-Grzechnik była pomysłodawczynią badań opisanych w publikacjach „habilitacyjnych”, a w ich realizacji odgrywała dominującą rolę. Jestem zajadłym przeciwnikiem konieczności zbierania przez habilitantów oświadczeń o współautorstwie, gdyż jest to procedura dla nich upokarzająca i powinna zostać zlikwidowana. Rolę habilitanta w opisanych badaniach można przecież jednoznacznie określić bez takich oświadczeń. Nie będę więc do nich odnosił się w tej recenzji.

Oceniane artykuły zostały opublikowane w pięciu oficynach wydawniczych: *Elsevier* (7 artykułów); *MDPI* (2 artykuły); *ACS* (1 artykuł); *Electrochemical Society* (1 artykuł). Wydawnictwo *Elsevier* nazwać można „supermarketem publikacyjnym” ze względu na różnorodność tematyczną i dużą liczbę wydawanych periodyków. Od 15 lat jestem redaktorem jednego z kilku tysięcy czasopism tej oficyny i znam jej wszystkie zalety i wady. Tych ostatnich jest znacznie więcej. Największą jest brak jakiegokolwiek korekty językowej przyjętych artykułów. Dział zajmujący się taką korektą zlikwidowano jakiś czas temu, prawdopodobnie ze skąpstwa i chęci większego zysku. Redaktorzy przyjmujący artykuły do druku, nawet ci anglojęzyczni, nie są w stanie kontrolować ich poziomu językowego. W efekcie duża część publikacji jest napisana złym, a często nawet mało zrozumiałym, angielskim. Również korekta redakcyjna jest na dosyć niskim poziomie. Oficyna *MDPI* powieliła wszystkie niedoskonałości *Elsevier*, dodatkowo je wzmacniając. Negatywne skutki braku nadzoru redakcyjnego widać również w publikacjach *Habilitantki*, których spore fragmenty pisane są dosyć poślednią angielszczyzną. Stąd mój apel do p. Blachy-Grzechnik: „Agato, niech Pani stara się publikować jak najwięcej swoich prac w oficynach *ACS* i *RSC* (ale nie w *ACS Omega* i *RSC Advances*). Oficyny te również schodzą na psy, ale znacznie wolniej niż *Elsevier*, *Wiley* i przede wszystkim *MDPI*”.

Pomińmy jednak stronę językową i wydawniczą ocenianych prac, gdyż merytoryczna ich zawartość sprawia dobre wrażenie. Przedstawione w nich pomysły są oryginalne i wnoszą czytelne elementy nowości naukowej. Preparatyka nowych materiałów jest opisana rzetelnie, ich charakterystyka szczegółowa i przeprowadzona metodami komplementarnymi. Cennym uzupełnieniem są badania aktywności fotokatalitycznej w wybranych reakcjach. Obserwowane zjawisko obniżenia wydajności fotosensybilizacji po przyłączeniu sensybilizatora do podłoża jest zjawiskiem powszechnym i z nadmiarem kompensowanym poprzez łatwiejszą procedurę oddzielania fotokatalizatora od reagentów i produktów reakcji.

Wniosek

W moim głębokim przekonaniu oryginalny dorobek naukowy Habilitantki, w tym zbiór publikacji przedstawiony jako osiągnięcie habilitacyjne, oraz jej sukcesy w zdobywaniu subwencji badawczych, a także działalność dydaktyczna wyrażająca się w opracowaniu szeregu wykładów specjalistycznych oraz wypromowaniu licznych dyplomantów, z nadmiarem spełniają wszystkie wymagania ustawy "Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce" (Dz.U. 2020 poz. 85). Kandydatka jest w pełni przygotowana do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej i kierowania doktorantami. Wnoszę więc o dopuszczenie dr Agaty Blachy-Grzechnik do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego. Równocześnie uważam za celowe zaproszenie Habilitantki na posiedzenie Komisji w celu przedstawienia przez nią planów przyszłej działalności badawczej i omówienia tych aspektów jej artykułów habilitacyjnych, które wymagają polemiki. Jako aneks to tej recenzji przedstawiam listę zagadnień, które chciałbym poruszyć podczas spotkania dr Blachy-Grzechnik z komisją.

Adam Proń

Lista zagadnień, które chciałbym poruszyć podczas rozmowy komisji z Habilitantką

Artykuł H1

Nie mam większych zastrzeżeń do tego artykułu. Pewne jego fragmenty napisane są jednak złą angielszczyzną. Nie wymaga się od habilitantów, aby badania swoje opisywali tak pięknym językiem jakim Joseph Conrad, największy chyba stylistą pośród pisarzy angielskich, napisał „*Heart of Darkness*”. Przyszłych doktorów habilitowanych zachęcać jednak należy do stosowania przynajmniej niektórych reguł gramatyki i składni w pisanych przez nich po angielsku artykułach naukowych. Uwagi szczegółowe:

1. W Schemacie 2 na str. 1087 jest ewidentny błąd: przejście od postaci **3** do postaci **4** wymaga dodania dwóch elektronów i jednego protonu, a nie jak Pani narysowała dwóch elektronów i dwóch protonów, ponieważ w schemacie tym **4** jest w formie zasadowej (aminowej). Dwa protony byłyby potrzebne, gdyby grupa aminowa **4** była protonowana, czyli została przekształcona w czwartorzędową sól amoniową.

2. Jak wynika z tekstu na str. 1088 przyłączała Pani pochodne fenotiazyny nie tylko do elektrody z węgla szklanego, ale również do elektrody ITO, uzyskując podobne wyniki. Niezależnie od podobieństwa wyników powinna była Pani opisać ten proces, a przynajmniej umieścić w części eksperymentalnej wzmiankę o rodzaju stosowanej elektrody ITO i jej przygotowaniu do procesu przyłączenia barwników.

Artykuł H2

To bardzo ciekawy artykuł, jednak i w tym przypadku mam kilka uwag.

1. Chciałbym omówić z Panią woltamogramy przedstawione na Rysunku 4.
2. Odnosząc się do Schematu 3 na str. 904 pisze Pani, cytując: „*In this case Th/Au is transformed from leucothionine form (Fig. 3B) at low pH to imine form at pH>8*”. Wydaje się że jest to opis przemiany (B) w (A). W (A) nie ma ugrupowania iminowego. Natomiast przemiana (A) w (C) jest w tym przypadku prawidłowo oznaczona (-2 elektrony, - 1 proton). Nie powieliła więc Pani błędu z artykułu H1 (*vide supra*).
3. W tytule Tabeli 1 pisze Pani, iż pasma ramanowskie przypisywano na podstawie danych literaturowych oraz obliczeń DFT. Jeśli tak, to tabela ta jest niewłaściwie skonstruowana, nie można bowiem zorientować się, które wartości liczb falowych pochodzą z eksperymentu, a które z obliczeń DFT. Nie podano też intensywności pasm (*vs*, *s*, *m*, *w*, *vw*). Wydaje się również, że z punktu widzenia obliczeń DFT wybór linii wzbudzającej ($\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$) nie był szczęśliwy. Jeśli porównać położenie najintensywniejszego piku absorpcji tioniny (publikacja H1, Rys. 1) z położeniem linii wzbudzającej, to jasne staje się, że powinniśmy mieć tu do czynienia z silnym efektem rezonansowym. Efekt ten jest zresztą w jakimś stopniu widoczny na Rys. 5. Rezonans może poważnie ograniczać znaczenie obliczeń DFT, szczególnie w przypadku gdy porównuje się obliczone i doświadczalnie wyznaczone położenia pasm oraz ich intensywności. Warto byłoby przeprowadzić badania spektroelektrochemiczne przy użyciu linii niebieskiej lub podczerwonej, gdzie na pewno nie byłoby efektu rezonansowego.

Artykuł H3

Bardzo ciekawa praca. Mam tylko trzy drobne uwagi.

1. Na str. 154 pisze Pani: „*It is well known that the aromatic nitro group undergoes the electrochemical reduction that is reversible in the aprotic medium and becomes*

irreversible in aqueous solutions”. Odwracalna redukcja grupy nitrowej do aminowej wymaga źródła protonów. Rozpuszczalnik aprotyczny takim źródłem nie jest. Proszę o komentarz.

2. Oko starego redaktora wychwyciło drobny błąd redakcyjny w podpisie do Rys.4 na str. 157. Nie zaznaczyła Pani bowiem, że A, C, E i G to widma C1s, a B, D, F, H to widma N1s. Niektóre widma są słabej jakości – słaby sygnał, duże szумы. W takich przypadkach ich rozkład jest dosyć arbitralny.
3. Pochodne fenotiazyny wiąże Pani ze zmodyfikowaną powierzchnią elektrody stosując dichlorek kwasu tereftalowego jako łącznik. Tworzą się dwa wiązania amidowe. Powstające grupy amidowe łatwo zidentyfikować poprzez charakterystyczne pasma w widmach w podczerwieni i ramanowskich: pasmo amidowe 1 ($1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$) oraz pasmo amidowe 2 ($1470 - 1570 \text{ cm}^{-1}$). Wydaje się, że pasmo amidowe 1 jest widoczne w widmie Ramana pokazanym w materiałach dodatkowych. Warto byłoby jednak zarejestrować dodatkowo widmo IR.

Artykuł H4

Bardzo ciekawy artykuł, opisujący m.in. procedurę przyłączenia dwóch fotosensybilizatorów do powierzchni szkła przy zastosowaniu kilkustopniowej procedury, podobnej do tej opisanej w **H3**. Kilka uwag szczegółowych.

1. 3-aminopropylotrietoksylian wiąże się z powierzchnią szkła poprzez ugrupowania -O-Si. W przedstawionym przez Panią schemacie tworzą się trzy takie wiązania przy przyłączeniu jednej cząsteczki. Tymczasem badania tak funkcjonalizowanej powierzchni szkła pokazują, że często reagent taki tworzy dwa lub zaledwie jedno wiązanie z powierzchnią szkła. Ma to dosyć istotne znaczenie dla jakości warstwy. Zbadanie sposobu przyłączenia aminopropylotrietoksylian do powierzchni szkła można zbadać metodą NMR w ciele stałym, a dokładniej stosując ^{29}Si CP MAS NMR. Sygnały pochodzące od cząsteczek przyłączonych jednym, dwoma i trzema wiązaniami wyraźnie różnią się przesunięciem chemicznym. Zachęcam, aby w przyszłych badaniach uwzględniła Pani tę technikę.
2. Mój niepokój budzi widmo C12p i wynik jego rozkładu na dwie składowe (widmo d na rys. 2). Widmo to jest bardzo słabej jakości, a jego rozkład bardzo arbitralny. Ta sama uwaga dotyczy widma S2p (widmo d na Rys.3).

3. Widma Ramana zmodyfikowanej powierzchni (MIX_TC_APTES@glass) przedstawione na Rys. 4 i Rys. S1 są słabej jakości.
4. Podobnie jak w przypadku **H3**, pozostaje problem jednoznacznej identyfikacji pasm amidowych 1 i 2.

Artykuł H6

Bardzo ciekawa praca dotycząca degradacji fenolu tlenem singletowym generowanym przez pochodne fenotiazyny przyłączone do elektrody ITO. Mam drobną uwagę.

1. Wydaje się, że Schemat 1 przedstawiający reakcję pomiędzy aminoantypiryną i fenolem zawiera błędy: brakuje jednego wiązania podwójnego w substracie i dwóch w produkcie. Ponadto pierścień heterocykliczny jest narysowany w dosyć dziwny sposób.

Artykuł H7

Artykuł ten dotyczy kopolimeryzacji pochodnych fenotiazyny, generowania tlenu singletowego przez te kopolimery i badań utleniania tlenem singletowym 1,5-dihydroksynaftalenu do 5-hydroksy-1,4-naftochinonu.

1. Proces elektrochemicznej kopolimeryzacji jest niezwykle trudny do zbadania. Stwierdzenie czy mamy do czynienia z kopolimerem blokowym czy statystycznym, bez możliwości rozpuszczenia próbki, jest więcej niż trudne, gdyż wymagałoby stosowania odczynników deuterowanych, a nawet radioizotopowych. Nie można nawet wykluczyć, że otrzymała Pani dwa homopolimery, których łańcuchy nie tworzą homoagregacji, lecz są molekularnie rozproszone. Na str. G 166 pisze Pani, cytując: „*For poly(Th-co-AA) UV-vis spectrum exhibits wider absorption range with defined maximum at wavelength between maxima of absorption of the corresponding homopolymers proving that the copolymer was obtained*”. Jest to wniosek nie do końca uprawniony. Mieszanina homopolimerów różniących się widmami może również powodować przesunięcie maksimum absorpcji.
2. Moje mieszane uczucia powoduje interpretacja zmian w widmach ramanowskich. Jeśli przyjrzeć się Rysunkowi S8 B, to można zauważyć, że stopniowa zmiana potencjału z -300 mV do +300 mV powoduje zmianę warunków rezonansowych. Próba ilościowej interpretacji widm Ramana otrzymanych w warunkach zmiennego rezonansu jest niezwykle ryzykowna. To samo dotyczy widm przedstawionych na Rys. S8 A.

3. Znalazłem drobny błąd redakcyjny w Schemacie 3. Przedstawiając polimer typu *core-core linkage* z jednej strony zaznacza Pani jego grupę końcową, a z drugiej – nie.

Artykuł H8

Ten ciekawy artykuł opisuje preparatykę heterogenicznej warstwy generującej tlen singletowy, w której mamy dwa rodzaje fotosensybilizatorów: pochodną fenotiazyny stanowiącą integralną część matrycy organicznej, w której rozproszone są cząsteczki drugiego sensybilizatora tzn. fullerenu C₆₀. W dalszej części opisanych badań otrzymany fotokatalizator jest stosowany w testowej reakcji utleniania α -terpinenu tlenem singletowym. Oto kilka drobnych uwag dotyczących jego treści.

1. W większości opisanych badań używa Pani akuratnych elektrod odniesienia. Dlaczego w pomiarach wykonanych metodą woltametrii cyklicznej, opisanych w tym artykule, stosuje Pani pseudo-elektrodę odniesienia w postaci drutu srebrnego?
2. Proces elektropolimeryzacji opisuje Pani następująco (str. 223), cytując: „*The reversible redox couple characteristic for AA monomer deprotonation (Fig 3A-B)...*”. Reakcja deprotonowania nie jest reakcją redoksową lecz kwasowo-zasadową. W opisywanym przypadku reakcja redoksowa jest połączona z reakcją kwasowo-zasadową (deprotonowaniem). Powinna Pani była opisać reakcję przekształcenia A w B w sposób następujący: *Dwuelektronowy proces utleniania A połączony z deprotonowaniem prowadzi do otrzymania B.*
3. Omówienie pasm ramanowskich budzi mój niepokój. Pasma przy 1486 cm⁻¹ przypisuje Pani drganiom rozciągającym grupy aminowej. Zarówno w aminach aromatycznych jak i alifatycznych pasmo to występuje przy znacznie niższych liczbach falowych. Z kolei pasmo o niższych liczbach falowych (1425 cm⁻¹) przypisuje Pani drganiom rozciągającym C=N. Drgania te w iminach występują przy znacznie wyższych liczbach falowych. Proszę o komentarz dotyczący tych przypisań. Proponuję, aby w przyszłości wykonała Pani dwa dodatkowe eksperymenty, które pozwoliłyby na jednoznaczną identyfikację natury pasm ramanowskich: i) elektropolimeryzację z zastosowaniem kwasu kamforosulfonowego, w którym proton kwasowy zostałby zastąpiony deuterem, a wodory w grupie aminowej pochodnej fenotiazyny – deuterem; ii) elektropolimeryzację z zastosowaniem całkowicie deuterowanej pochodnej fenotiazyny, w obecności kwasu kamforowego z deuterem kwasowym. Uzyskałaby Pani trzy rodzaje widm (łącznie z tym opisanym w **H8**), których

porównanie pozwoliłoby na jednoznaczne przypisanie rejestrowanych pasm ramanowskich. Pozostaje jeszcze problem efektu rezonansowego. Dla porównania należałoby zarejestrować widma stosując albo niebieską, albo podczerwoną linię wzbudzącą.

4. Zdziwił mnie trochę rozkład widma XPS C1s (Rys. 8) na aż 7 składowych. Czy nie nazbyt arbitralny?

Artykuł H9

To bardzo ciekawy artykuł opisujący funkcjonalizację polimerów o układzie sprzężonych wiązań π fotosensybilizatorami diimidoperylenowymi połączonymi z łańcuchem głównym łącznikami alkilenowymi. Podobnie jak w przypadku badań opisanych w **H8** otrzymany fotokatalizator testowano w reakcji utleniania α -terpinenu.

1. Polimery otrzymano metodą sprzęgania Suzukiego, co przedstawiła Pani na Schemacie 2. Jak wynika z tego schematu łańcuchy polimerowe mają fenyłowe grupy końcowe. Ich obecność nie wynika jednak z przedstawionego schematu reakcji. Jak wyraźnie Pani pisze w *Supp. Inf.* do mieszaniny reakcyjnej dodawała Pani jodobenzenu właśnie po to, aby wprowadzić fenyłowe grupy końcowe. Ta informacja powinna być znaleźć w tekście głównym, gdyż bez niej Schemat 2 jest niezrozumiały.
2. Z przedstawionego widma MALDI-TOF wynika, że w przypadku pCC-PDI otrzymała Pani głównie dimer i trimer. Trudno więc nazywać produkt polimerem czy nawet oligomerem. Wydaje się, że sprzęganie Stille'a pozwoliłoby na otrzymanie większych stopni polimeryzacji. Proponowałbym również inną strategię: i) otrzymanie np. metodą Stille'a polimeru o większej masie molowej bez diimidu perylenowego, ale za to z odpowiednią reaktywną grupą funkcyjną; ii) przyłączenie diimidu perylenowego w wyniku funkcjonalizacji *post*-polimeryzacyjnej.
3. Interesująca byłaby również synteza polimeru z diimidem perylenowym w łańcuchu głównym. Polimery takie można otrzymać poprzez kopolimeryzację diimidu dibromowanego w rdzeniu ze stannyłową pochodną karbazolu lub benzotiadiazolu. Widma absorpcyjne i emisyjne takich polimerów w istotny sposób różnią się od widm polimerów, w których diimid perylenowy jest przyłączony do łańcucha poprzez łącznik alkilenowy.
4. Widma absorpcyjne, przedstawione na Rys. 1, są dosyć pokrętnie interpretowane. Chciałbym o nich porozmawiać z Panią podczas spotkania komisji habilitacyjnej.

Artykuł H10

Przedstawione w tym artykule badania dotyczą elektropolimeryzacji tertiofenu, do którego dołączono fulleren C_{60} w pozycji β środkowego pierścienia tienylenowego. Podobnie jak w poprzednich dwóch przypadkach reakcją testową było utlenianie α -terpinenu.

1. Widmo XPS N1s przedstawione na Rys. 5 jest bardzo złej jakości, w efekcie jego rozkład na dwie składowe jest całkowicie arbitralny.
2. W widmie Ramana zaobserwować można tylko pasma charakterystyczne dla poltiofenu, piki pochodzące od fullerenu są praktycznie niewidoczne. Jest to prawdopodobnie wynikiem rezonansowego wzmocnienia sygnałów pochodzących od łańcucha poltiofenowego.

Artykuł H11

1. Chciałbym przedyskutować z Panią syntezę bisselenofenu poprzez homosprzęganie pochodnej stannyłowej (*Supp. Inf.*). Metoda ta wydaje mi się bardzo egzotyczna.

Adam Proń

