UNIWERSYTET WARSZAWSKI

Wydział Chemii

Wydział Chemii Uniwersytet Warszawski

Warszawa, 26.04.2021

dr hab. Wiktor Lewandowski
Wydział Chemii, Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
tel. +48-22-5526282
e-mail: wlewandowski@chem.uw.edu.pl

Ocena pracy doktorskiej mgr inż. Bartłomieja Bończaka p.t. „Nanoparticles functionalized with ligands containing electro- and photoactive groups"

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Bartłomieja Bończaka pt. „Nanoparticles functionalized with ligands containing electro- and photoactive groups" wykonana została w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, funkcję promotora pełnił śp. dr hab. Marcin Fiałkowski, prof. IChF PAN.

Optycznie chiralne pancerze niektórych chrząszczy czy możliwość dynamicznej zmiany barwy skóry kameleona, to dwa przykłady biomateriałów o unikatowych właściwościach optycznych wynikających z precyzyjnej organizacji ich elementów budulcowych na poziomie nano- i mikroskopowym. Obecnie prowadzone są intensywne badania nad uzyskaniem sztucznych nanomateriałów o podobnej charakterystyce. W tym kontekście szczególnie atrakcyjnym blokiem budulcowym są metaliczne nanocząstki modyfikowane powierzchniowo organicznymi ligandami. Metaliczne rdzenie nanocząstek zapewniają unikatowe właściwości optyczne, elektronowe czy katalityczne, a organiczne ligandy umożliwiają modyfikację, wprowadzenie dodatkowych funkcjonalności i otwierają drogę do kontroli architektury materiału na rożnych poziomach hierarchicznych. Przełomowe badania opublikowane w ostatnich latach dowiodły, że precyzyjna kontrola budowy organiczno-nieorganicznych kompozytów zbudowanych z nanocząstek metali pozwala nie tylko badać nowe zjawiska fizyczne występujące np. w metamateriałach, ale również umożliwia rozwiązywanie praktycznych problemów urządzeń optoelektronicznych wykorzystywanych np. fotowoltaice.

W nurt badań nad organiczno-nieorganicznymi nanomateriałami kompozytowymi wpisuje się recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Bartłomieja Bończaka. Zadanie postawione przed Kandydatem, jakim było zaprojektowanie, otrzymanie i zbadanie nowych nanomateriałów opartych o nanocząstki złota stabilizowane pochodnymi fulerenów (ligandy elektroaktywne) lub donorowo-akceptorowymi adduktami Stenhouse'a (DASA, ligandy termo i foto-responsywne) oceniam jako ambitne. Kluczowym elementem tych badań było precyzyjne zaplanowanie, synteza i drobiazgowa analiza budowy nanokompozytów, prowadząca do możliwości ich praktycznego zastosowania. Temat rozprawy bez wątpienia leży w głównym nurcie współczesnej chemii organicznej, fizycznej i nanotechnologii, o czym przekonują liczne zgłoszenia patentowe oraz prace naukowe, opublikowane w bardzo dobrych czasopismach z listy JCR, nawiązujące do opisanej powyżej problematyki.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska zawiera 150 stron tekstu, napisana jest w języku angielskim. Zasadnicze rozdziały pracy to: *Teza* (1 strona), *Motywacja* (1 strona), *Wstęp* (30 stron), *Część eksperymentalna* (23 strony), *Wyniki* (35 stron), *Protokoły syntetyczne* (17 stron) i *Bibliografia* (260 pozycji). Rozprawę uzupełniają: spis treści, wykaz skrótów oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. Opis prowadzonych eksperymentów i dyskusja wyników uzyskanych przez Kandydata stanowi ponad 50% opracowania. Proporcje takie uznaję za właściwe.

W przeglądzie literaturowym Kandydat wyróżniał siedem rozdziałów poświęconych materiałom związanym z tematyką pracy: nanocząstkom złota, pochodnym fulerenu (głównie C_{60}), oraz donorowo-akceptorowym adduktom Stenhouse'a. W pierwszej części przedstawiona została ogólna charakterystyka nanocząstek złota. Autor prawidłowo zidentyfikował kilka najbardziej popularnych i dobrze poznanych metod syntezy nanocząstek. Jedna z tych metod, opracowana przez Peng'a i wsp., została wykorzystana w praktyce przez Doktoranta. W kontekście badań podjętych przez Kandydata istotne było również zidentyfikowanie związków tiokarbonylowych (zawierających ugrupowanie C=S; np. tioketony, tionoestry, tioamidy, itd.) jako ligandów powierzchniowych nanocząstek złota zapewniających stabilne połączenie pomiędzy przewodzącym ligandem, a powierzchnią nanocząstki. Ma to szczególne znaczenie w kontekście projektowania i syntezy elektroaktywnych nanomateriałów, takich jak te uzyskiwane przez mgr inż. Bartłomieja Bończaka.

W kolejnej części Doktorant przedstawia ogólną charakterystykę fulerenów. Zasadniczym elementem tej części rozprawy jest szczegółowa charakterystyka metod chemicznej derywatyzacji fulerenu C_{60}. Kandydat zwraca szczególną uwagę na azahomofullereny jako pochodne izoelektronowe z C_{60} oraz zwięźle przedstawia zastosowanie fulerenu (i jego kompozytów z nanocząstkami Au) w fotowoltaice. Moim zdaniem dobrym uzupełnieniem tej części pracy byłoby krótkie omówienie kontroli liczebności wprowadzanych do fulerenu podstawników i ich wpływu na właściwości elektroaktywne.

Ostatnia część wstępu literaturowego poświęcona jest donorowo-akceptorowym adduktomm Stenhouse'a, czyli relatywnie niedawno opisanej, nowej rodzinie związków fotoizomeryzujących. Oprócz podstawowych informacji o strukturze i syntezie tego typu związków Autor szczegółowo opisuje zmiany polarności DASA pod wpływem naświetlania, możliwość wykorzystania tej cechy do uzyskania materiałów odwracalnie przenoszonych pomiędzy fazą wodną a organiczną w mieszaninach, a także wspomina termoresponsywny charakter DASA. Warto podkreślić, że Doktorant prawidłowo zidentyfikował problem, jakim jest kotwiczenie ligandów DASA na powierzchni nanocząstek z wykorzystaniem ugrupowania –SH ze względu na możliwość zachodzenia reakcji wg mechanizmu tio-Michaela.

Podsumowując tę część pracy można powiedzieć, że przegląd literaturowy stanowi zwięzły, lecz wyczerpujący opis materiałów i technik leżących w centrum zainteresowania Kandydata. Prezentowane zagadnienia dowodzą możliwości usprawnienia kompozytów opartych na nanocząstkach złota wykorzystywanych obecnie w fotowoltaice czy katalizie, np. poprzez zmianę ugrupowania kotwiczącego elektroaktywnych ligandów z merkaptanowego na tiokarbonylowe, czy uzyskanie układów nanocząstek pokrytych DASA o foto- i termo-przełączalnej polarności. Przedstawione we wstępie informacje w pełni uzasadniają cel badań podjętych przez Doktoranta, a prowadzone w jednostce macierzystej mgr inż. Bończaka badania nad samoorganizacją nanocząstek czy ich wykorzystaniem w technologiach fotonicznych i biomedycznych, stanowiły znakomitą podstawę do zaproponowania tematu pracy.

Kolejną część rozprawy, zatytułowaną *Część eksperymentalna*, Autor rozpoczął od opisu wykorzystywanych w pracy technik eksperymentalnych (NMR, UV-VIS, DLS, SEM, TEM, SERS, XPS). Ten fragment rozprawy dowodzi wysokiego poziomu zrozumienia

poszczególnych metod przez Doktoranta oraz Jego umiejętności selekcjonowania i przekazywania wiedzy. Po tym wprowadzeniu następuje opis syntezy ligandów powierzchniowych dla nanocząstek Au. Celem syntetycznym był szereg pochodnych fulerenu, ligand DASA i dwa dodatkowe związki.

Doktorant zaproponował trzy serie ligandów będących pochodnymi fulerenu. Zostały zaplanowane tak, aby finalne związki wykazywały natywny charakter elektronowy fulerenu, co Doktorant osiągnął przez wykorzystanie reakcji dipolarnej cykloaddycji aromatycznych półproduktów do fulerenu. Większość ligandów miała być kotwiczona do powierzchni nanocząstek Au za pomocą grup tiokarbonylowych, zapewniających stabilną hybrydyzację atomu siarki i stabilne połączenie z nanocząstką. Pierwsza seria ligandów oparta była o jednopierścieniowe związki aromatyczne, które Doktorant uzyskał w szeregu przekształceń p-aminoactofenonu lub kwasu p-aminobenzoesowego. Jednym z wyzwań, z którym zmierzył się Doktorant było częściowe odtworzenie fulerenu C_{60} ostatnim etapie syntezy ligandów. Szczęśliwie okazał się on bierny w reakcji wymiany ligandów na powierzchni nanocząstek Au. Doktorant podjął zatem rozsądną decyzję o nie oczyszczaniu większości finalnych ligandów tej serii od fulerenu. Strategia ta świadczy o umiejętności połączenia doświadczeń związanych z syntezą organiczną i chemią powierzchni złota przez mgr inż. Bartłomieja Bończaka, a także świadczy o dobrym zrozumieniem celu pracy, którym było uzyskanie odpowiednio zmodyfikowanych nanocząstek, a nie czystego związku organicznego.

W ramach drugiej serii ligandów Doktorant zaproponował ligandy o wydłużonym układzie sprzężonym (pochodne difenyloacetylenu). Synteza tej serii ligandów okazała się nietrywialna i wymagała szeregu modyfikacji protokołów i ścieżki syntezy, co było podyktowane niską stabilnością niektórych półproduktów oraz niskimi wydajnościami niektórych reakcji. Doktorant bardzo dobrze poradził sobie z tym zadaniem, w szczególności odnośnie modyfikacji kluczowej dla tej serii ligandów reakcji tworzenia wiązania węgiel-węgiel w warunkach reakcji Sonogashira, w której kluczowe okazało się m.in. wykorzystanie $AsPh_3$ w miejsce PPh_3 oraz modyfikacja używanej zasady. Ostatecznie Doktorant uzyskał w tej serii trzy ligandy.

W ramach trzeciej serii ligandów Doktorant postanowił rozwiązać problem niskiej rozpuszczalności ligandów serii drugiej. Zaproponował dwa związki analogiczne do wybranych związków serii drugiej. Różnicą było podstawienie pierścienia aromatycznego, proksymalnego

w stosunku do fulerenu, dwoma podstawnikami amyloksylowymi. Podczas syntezy Doktorant wykazał się (ponownie) umiejętnością modyfikacji warunków reakcji i ścieżki syntetycznej, np. proponując wykorzystanie zabezpieczenia grupy aminowej podczas jodowania pierścienia aromatycznego, czy uzyskiwania pochodnych 1,1-dietylotriazenowych. Ze względu na problemy z konkurującą reakcją polimeryzacji, podczas reakcji estrów z odczynnikiem Lawessona, ostatecznie uzyskano jeden związek tej serii.

Dobrym przykładem racjonalnego planowania syntezy organicznej przez Doktoranta jest uzyskiwanie ligandu DASA. Ostatnią reakcją na drodze do tego ligandu było wprowadzenie grupy kotwiczącej na krótkim łączniku alkilowym z wykorzystaniem cykloaddycji azydkowo-alkinowej katalizowanej przez miedź (I). Jest to podejście uniwersalne, umożliwiające łatwe przeprojektowanie syntezy w celu modyfikacji powierzchni innych typów nanomateriałów, co może mieć istotne znaczenie dla popularyzacji wyników niniejszej pracy.

Po uzyskaniu związków organicznych Doktorant przeszedł do próby przyłączania ligandów do powierzchni nanocząstek Au. Reakcje zakończyły się sukcesem, co mgr inż. Bartłomiej Bończak potwierdził za pomocą obserwacji zmiany stabilności koloidalnej nanocząstek. Jeden z produktów, C60-BCT-OBu@AuNPs, charakteryzował się wysoką stabilnością w dyspersji w toluenie. Dodatkowo, synteza wykorzystywanego w tym przypadku ligandu była relatywnie prosta i mogła być przeskalowana, dlatego też ten materiał hybrydowy został wybrany do dalszych, szczegółowych badań.

Mgr inż. Bartłomiej Bończak w pierwszej kolejności skupił się na analizie strukturalnej tworzących się agregatów. Prawidłowo zinterpretował wyniki badań SEM i STEM nanocząstek stabilizowanych C60-BCT-OBu oraz próbki kontrolnej, w której ligandem był fuleren C_{60} oraz dowiódł, że uzyskany materiał składał się z blisko upakowanych, jednak indywidualnych nanocząstek Au. Badania za pomocą SERS dodatkowo potwierdziły, że w osadzie jest fuleren, a szczegółowa analiza wysokorozdzielczych widm XPS dowiodła obecności trzech postaci chemicznych siarki. Na podstawie tych wyników, oraz badań TGA udało się Doktorantowi określić liczbę ligandów przyłączonych do pojedynczej nanocząstki. Dzięki przeprowadzonym analizom mógł On wyciągnąć pierwsze wnioski o stabilności materiału oraz potwierdzić obecność i określić liczbę niezwiązanych z powierzchnią nanocząstek ligandów. Przedstawiona analiza strukturalna jest bardzo szczegółowa i nie budzi wątpliwości. Ma to

szczególne znaczenie dla późniejszego zrozumienia właściwości materiału, ale także zwiększa potencjał aplikacyjny ułatwiając powtarzalność syntezy. Ma także wysoki walor naukowy, co można docenić np. w kontekście ostatnich doniesień literaturowych podkreślających rolę, jaką mogą odgrywać niezwiązane z powierzchnią nanocząstek ligandy (S.W. Winslow et al., The Importance of Unbound Ligand in Nanocrystal Superlattice Formation, JACS, 2020, doi: 10.1021/jacs.0c01809).

W ramach analizy funkcjonalnej uzyskanego nanomateriału hybrydowego Doktorant zbadał możliwość akumulacji ładunku przez C60-BCT-OBu@AuNPs w reakcji z naftalenidkiem sodu. Proste obserwacje barwy mieszaniny poczynione przez Doktoranta pozwoliły wydedukować, że wolne ligandy nie są uwalnianie z osadu nanocząstek po jego powstaniu. Dodatkowe badania, w których do dyspersji C60-BCT-OBu@AuNPs dodano małą ilość naftalenu, który działał jako przenośnik ładunku, oraz metaliczny lit, pozwoliły na określenie maksymalnego ładunku na pojedynczej nanocząstce (~4500 elektronów). Doktorant wykonał niezbędne próby kontrolne, m. in. dowodząc wyjątkowego charakteru elektronowego uzyskanych nanocząstek w porównaniu do nanocząstek stabilizowanych undekanotiolem. Warto podkreślić, że Doktorant zaproponował także prawdopodobny mechanizm przenoszenia elektronów w omawianym procesie, który, na podstawie rozważań energetycznych, pozwolił na teoretyczne wyliczenie maksymalnego ładunku na hybrydowej nanocząstce. Obliczenia teoretyczne i dane eksperymentalne prowadzą do bardzo zbliżonych wyników, co jest warte podkreślenia biorąc pod uwagę klasyczny charakter obliczeń i poczynione przybliżenia. Doktorant przeprowadził także eksperymenty związane z zawieszaniem C60-BCT-OBu@AuNPs z pomocą surfaktantów, które dowiodły, że tylko kationowe surfaktanty zapewniają dobrą stabilność koloidalną materiału. Opracowanie teoretycznego modelu i jego analiza pozwoliła mgr inż. Bartłomiejowi Bończakowi na wytłumaczenie różnic pomiędzy stabilnością koloidalną nanocząstek mieszanych z różnymi typami surfaktantów.

Jednym z najciekawszych osiągnięć opisanych w przedstawionej do recenzji pracy było wykorzystanie uzyskanych przez Doktoranta w budowie celek fotowoltaicznych opartych o perowskity. Badania te były prowadzone w międzynarodowym zespole badawczym, w szczególności we współpracy z dr. Danielem Prochowiczem (IChF PAN), prof. Chang Kook Hong i Rohit D. Chavan (Chonnam National University, Republika Korei). Motywacją były wcześniejsze doniesienia o wykorzystaniu pochodnych fulerenu w tego typu układach,

skutkujące ułatwieniem ekstrakcji elektronów z perowskitów, zwiększeniem odporności urządzeń na wilgoć czy polepszeniem jednorodności powierzchni aktywnej. W wyniku pomiarów serii przygotowanych urządzeń określono, że wykorzystanie C60-BCT-OBu@AuNPs, w stosunku do najczęściej wykorzystywanego materiału fulerenowego zapewnia większą wydajność kwantową i stabilność celek w różnych warunkach. Wyniki te potwierdzają, że materiał uzyskany przez Doktoranta nie tylko został prawidłowo zaprojektowany i posiada intersujące walory nowości związane z własnościami elektronowymi, ale także spełnia pokładane w nim nadzieje na usprawnienie nowoczesnych urządzeń fotonicznych. Warto tu wspomnieć o dużym walorze związanym z maksymalnym uproszczeniem procesu syntetycznego hybrydowego nanomateriału o które zadbał Doktorant. Umożliwiło to przeskalowanie uzyskiwania nanomateriału i jego praktyczne zastosowanie.

Wykorzystując doświadczenia z syntezy nanomateriałów i pozostając w tematyce fotoniki, w ostatniej części pracy Doktorant postawił sobie ambitne zadanie przygotowania nanocząstek Au stabilizowanych przez ligandy DASA. Bardzo ciekawym i otwierającym drogę do dalszych badań pomysłem na przyłączenie tych ligandów do powierzchni Au była *in-situ* deprotekcja tiooctanów (czy są dowody potwierdzające zajście deprotekcji?) oraz zwiększenie stabilności koloidalnej nanocząstek przez zaprojektowanie mieszanej monowarstwy ligandów. Warto podkreślić, że w tym kontekście praca wpisuje się w nurt najnowszych osiągnięć z zakresu badań nad nanomateriałami o czym świadczą niedawne doniesienia literaturowe (np. Ligand Shell Engineering to Achieve Optimal Photoalignment of Semiconductor Quantum Rods for Liquid Crystal Displays, Adv. Funct. Mater. 2019, 29, 1805094). Tym bardziej zaskakuje fakt, że już niewielka ilość alkanotiolu w otoczce pozwalała na uzyskanie wysokiej stabilności koloidalnej. Wydaje się to ciekawym zagadnieniem naukowym, wartym dalszych badań. W dwufazowej mieszaninie (woda/toluen) uzyskane nanocząstki mogły być odwracalnie umieszczane na granicy faz lub w fazie organicznej, poprzez, odpowiednio, naświetlanie lub podgrzanie. Odwracalność ta była ograniczona do dwóch cykli, jednak w kontekście problemów z syntezą tego typu układów opisywanych w literaturze należy to uznać za spore osiągnięcie. Próby sieciowania z wykorzystaniem oktadekano-1,18-ditiolu powiodły się, ale uzyskany materiał nie wykazywał fotoprzełączalnych właściwości, co Doktorant potrafił racjonalnie wytłumaczyć zmianą składu otoczki organicznej nanocząstek. Zmodyfikowane podejście z wykorzystaniem alkilowych ligandów przyłączonych do

powierzchni nanocząstek, posiadających terminalne ugrupowanie azydkowe, w reakcji z 4,4'-dietynyl-1,1'-bifenylem, również nie pozwoliło uzyskać zaplanowanej, przełączalnej struktury. Jednak to niepowodzenie Doktorant potrafił wykorzystać do uzyskania polimeru o sprzężonym układzie wiązań zdopowanego nanocząstkami Au. Ta część pracy wydaje się otwierać zastosowania materiałowe i również stanowi ciekawy temat do dalszych badań.

Lektura pracy dowodzi, że Doktorant potrafi prawidłowo redagować tekst naukowy. Znakomicie poradził sobie napisaniem pracy w języku angielskim. Praca jest przygotowana przejrzyście, a rysunki są czytelne. Z obowiązku recenzenta muszę jednak wspomnieć, że Doktorant nie uniknął drobnych błędów i uchybień. W pracy często używane jest sformułowanie „solution" w odniesieniu do dyspersji nanocząstek (np. str. 79, 80), pojawiają się drobne nieścisłości gramatyczne „in very good yield" (str. 44), „This effected only the minimal" (str. 45), „titanium oxide" powinien być raczej nazwany „titanium dioxide" (str. 75), nazewnictwo niektórych pochodnych fulerenu jest nietypowe np. „[1,2]-closed" (str. 21, obok standardowo wykorzystywanych [5,6] i [6,6]), miejscami odwrócony jest stosunek ligandów w otoczce organicznej nanocząstek – „DASA-SAc and undecanethiol (UDT) in a molar ratio of 95:5" (str. 75) vs. „95:5 mixture of UDT:DASA-SAc" (str. 75), być może również „DASA-SAc, AUTA, and UDT in the ratio of 5:10:85 and 5:20:75" (str. 83).

Dodatkowe pytania, które się nasuwają po recenzji pracy dotyczą niektórych wyborów i interpretacji Doktoranta. Nie do końca rozumiem dlaczego położenie maksimum pasma absorpcji przy 520 nm (str. 79) zostało zinterpretowane jako świadczące o agregacji nanocząstek. Jak Kandydat napisał we wstępie, jest to standardowo obserwowana wartość dla dyspersji sferycznych, niezagregowanych nanocząstek. Moim zdaniem celowe byłoby także szersze uzasadnienie wyboru konkretnej wielkości nanocząstek złota do badań. Jak na parametry układu mogłaby wpłynąć zmiana wielkości czy też kształtu nanocząstek? Czy Doktorant rozważał wykorzystanie metody niskokątowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego do zbadania strukturalnej charakterystyki agregatu nanocząstek?

Reasumując, uważam, że mgr inż. Bartłomiej Bończak przedłożył interesującą i oryginalną w treści rozprawę doktorską. Obejmuje ona zagadnienia z wielu obszarów chemii. Doktorant wykazał się biegłością w syntezie organicznej, syntezie nanomateriałów, analizie fizykochemicznej, czy obliczeniach teoretycznych. Po lekturze pracy stwierdzam, że jest On

dobrze wykształconym chemikiem, przygotowanym do pracy zarówno od strony teoretycznej jak też praktycznej. Warto podkreślić, że temat podjęty przez Doktoranta jest atrakcyjny z punktu widzenia naukowego. Świadczy o tym fakt, że część wyników uzyskanych w ramach rozprawy została opublikowana w pracach w czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania (Journal of Physical Chemistry C, Doktorant jest pierwszym Autorem tej publikacji oraz Advanced Materials Interfaces). W ramach pracy doktorskiej mgr inż. Bartłomiej Bończak zaprojektował i uzyskał nowatorskie nanomateriały o ulepszonych właściwościach w stosunku do ich analogów obecnie wykorzystywanych w fotowoltaice dzięki m. in. zaproponowaniu grup tionowych jako grup kotwiczących ligandy na powierzchni nanocząstek. Poszerzył naszą wiedzę o strukturze i funkcji kompozytowych nanomateriałów z elektroaktywnymi ligandami oraz rozwiązał problem uzyskiwania responsywnego nanomateriału z wykorzystaniem ligandów DASA.

Recenzowana rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 13 ust. 1 *Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2003 roku (z późn. zm., Dz. U. 1789 z 27 września 2017 roku), w rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego *w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora* z dnia 19 stycznia 2018 r. (Dz. U. poz. 261 z dnia 30 stycznia 2018 roku) oraz zwyczajowe, dlatego też wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie mgr inż. Bartłomieja Bończaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lewandowski

ul. Ludwika Pasteura 1, 02-093 Warszawa
tel.: 22 55 26211 (Biuro Dziekana), 22 55 26230 (Administracja)
e-mail: dziekan@chem.uw.edu.pl, chemia@chem.uw.edu.pl, www.chem.uw.edu.pl