

Prof. dr hab. Robert Podgajny
Grupa Wieloskładnikowych i Hierarchicznych
Architektur Molekularnych
Zespół Nieorganicznych Materiałów Molekularnych
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
tel. +48 (12) 663 24 59
E-mail: robert.podgajny@uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków, 12.02.2026

Opinia o pracy doktorskiej p. mgr. Radosława Banasza pt.

***Synteza i charakterystyka wiologenów jako materiałów funkcjonalnych do zastosowań
w urządzeniach elektrochromowych***

Wydział Chemii

przygotowanej pod kierunkiem p. dr hab. Moniki Wałęsy-Chorab, prof. UAM, na Wydziale Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Rozprawa doktorska została przygotowana w postaci autoreferatu złożonego z wprowadzenia oraz przewodnika po stanowiących jej podstawę trzech artykułach naukowych **P.1-P.3** wyłącznego współautorstwa doktoranta oraz jego promotorki, opublikowanych w istotnych czasopiśmie ujętych w bazie JCR. Przedłożono również pełnotekstowe wersje wszystkich artykułów wraz z zawartością plików informacji uzupełniających. Dysertacja dotyczy istotnych obszarów wiedzy w dyscyplinie *Nauki chemiczne*, zarówno z punktu widzenia naukowego, jak i z punktu widzenia zastosowań praktycznych. Tematami przewodnimi są (1) projektowanie i uzyskanie elektrochromowych preparatów chemicznych wykazujących wielość różnobarwnych form przełączalnych w sposób odwracalny za pomocą potencjału elektrostatycznego oraz (2) konstrukcja urządzeń elektrochromowych na bazie składników organicznych, mogących stanowić alternatywę dla faz nieorganicznych, tj. tlenków metali, błękitów pruskich i innych. Urządzenia takie mogą być zastosowane w konstrukcji produktów inteligentnych wykazujących autonomiczną reakcję na bodźce zewnętrzne np. wyświetlaczy o zróżnicowanej rozdzielczości, elementów maskujących w inteligentnych oknach oraz lustrach, czy responsywnych składników papieru elektronicznego oraz odzieży (elektronika ubieralna, technologie adaptacyjnego kamuflażu wojskowego). Wyniki badań zostały w zwięzły sposób osadzone w aktualnych realiach naukowych i aplikacyjnych w obszarze materiałów przełączalnych, a inspiracje badawcze zaczerpnięto z różnych obszarów, tj. chemii i fotochemii organicznych materiałów molekularnych, elektrochemii, optyki, przewodnictwa elektrycznego, nauk o polimerach czy biomedycyny. Tekst pracy jest zwięzły i z reguły poprawny językowo, a rysunki strukturalne, tabele oraz wykresy stanowią jego istotne uzupełnienie. W niektórych fragmentach dysertacji można się doszukać drobnych uchybień technicznych (m.in. pokrywają się cytowania [27] i [105] oraz [121] i [139]; w paru miejscach umknęły pojedyncze słowa); nie umniejsza to wartości wykonanych badań.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Idąc za wymaganiami ustawowymi, poniżej odnoszę się do trzech zasadniczych elementów, które powinny być aktualnie uwzględniane w opiniach o pracach doktorskich.

- (i) uzasadnienie, czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie.

O wiedzy kandydata w obszarze uprawianej dyscypliny stanowi dobrze zorganizowany *Wstęp literaturowy*. Wskazuje on na istotną rolę materiałów funkcjonalnych i materiałów inteligentnych w elektronice, z uwzględnieniem różnorodności zmiennych właściwości (w tym barwy) oraz czynników mogących powodować te zmiany. Część centralną stanowi elektrochromizm, jego podstawy elektrochemiczne, istotne parametry określające przydatność w konstrukcji urządzeń oraz szeroka baza istotnych jednostek molekularnych wykazujących niesztynność elektrochemiczną. Duży nacisk położony jest na reaktywność chemiczną niezbędną do modularnej konstrukcji motywów zawierających więcej niż jeden fragment wykazujący stosowną aktywność. Istotnym elementem jest wskazanie możliwości modulacji roboczej wartości potencjału elektrostatycznego takich fragmentów, np. poprzez podstawniki wprowadzające lub wyciągające gęstość elektronową, jak również celową integrację fragmentów o zróżnicowanych właściwościach donorowych i akceptorowych w jednej cząsteczce. Jako produkty docelowe wskazane zostały obiekty o charakterze polimerycznym, wykazujące wielość jednostek aktywnych w trwałej matrycy. Powyższe stanowi dogodny tło do wprowadzenia w dalszej części jednostek wiologenowych, stanowiących *meritum* dysertacji. W ramach tej części wskazano początki zainteresowania nimi samymi, istotne elementy projektowania i strategii syntetycznych układów z ich udziałem oraz przegląd reprezentatywnych układów aktywnych. Już na tym etapie wyłaniają się inspiracje i szczegółowe koncepcje zastosowane w pracy badawczej, m.in. geometria rozgałęziona typu gwiazdy i polimeryzacja w kierunku układów wykazujących jak największą liczbę stanów elektrochromowych. Z punktu widzenia wymagań dotyczących warunków eksperymentalnych tj. czystość preparatów wyjściowych czy dostosowanie elementów aparatury badawczej, doktorant wykazał stosowną dbałość. Przegląd przykładowych preparatów i urządzeń został poparty szeroką bazą literaturową, w przeważającej części datowanej na ostatnie dwie dekady, a w istotnej – na ostatnie 5 lat. Poza tym, zawartość wstępu robi wrażenie mocno zindywidualizowanego w stosunku do treści artykułów pod względem treści i doboru pozycji literaturowych, co należy uznać za przymiot i wyznacznik samodzielności naukowej. **W związku z powyższym, kryterium wiedzy uznaję za spełnione.**

- (ii) uzasadnienie, czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Ewaluacja oświadczeń współautorów w powyższym kontekście może wydawać się bodajże najłatwiejszym i najbardziej wyrazistym elementem oceny dysertacji. Wszystkie trzy artykuły są pracami dwuautorскими (z udziałem promotorki doktoranta), a zakres obowiązków doktoranta, obejmujący pozyskanie środków finansowych na realizację badań i zarządzanie projektem (prestiżowy Diamentowy Grant), realizację i koordynację badań eksperymentalnych, analizę i opracowanie wyników i przygotowanie artykułów, został wyróżniony w niemalże idealny sposób. Tutaj chciałbym uzyskać doprecyzowaną informację, *w jaki sposób przebiegał proces przygotowania artykułów*, tak by wyodrębnić rolę doktoranta i w tym elemencie. Chciałbym też



zapytać o dwie inne kwestie. Po pierwsze, w jakim stopniu doktorant mógł skorzystać z doświadczenia swojego otoczenia naukowego, po drugie zaś, czy doktorant miał okazję brać udział we wzbogaceniu warsztatu badawczego (np. udział w zakupach aparaturowych, wprowadzanie alternatywnych rozwiązań mających na celu usprawnienie pracy badawczej itp.). Powyższe pytania mają na celu wyłącznie pełne uwidocznienie jego zaangażowania w pracę badawczą. **Nie ulega bowiem w moim odczuciu wątpliwości, że p. mgr Banasz miał wiodący udział w wykonanej pracy badawczej i wykazał umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.**

- (iii) uzasadnienie czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Cel pracy, wyartykułowany skromnie jako „otrzymanie serii wiologenów zawierających różne grupy jako jednostki mostkujące oraz zbadanie ich właściwości elektrochromowych” został osiągnięty z nawiązką, na drodze progresywnego rozwinięcia. O ile obecność poliwiologenowych układów rozgałęzionych na bazie trójkątnych rdzeni trifenylaminy (TPA) czy 1,3,5-fenylu w badaniach materiałowych jest istotna (sieci MOF oraz COF, sieci supramolekularne), doktorant wskazał na brak w literaturze informacji o właściwościach elektrochromowych stosownych układów; stanowiło to motywację do wykonania badań w ramach pracy **P.1**. Otrzymane wiologenowe pochodne z w/wym. rdzeniami poddał badaniom woltamperometrycznym i spektroskopowym, wskazując przedziały potencjału elektrostatycznego charakterystyczne dla konkretnych form o zróżnicowanym zabarwieniu: białym/bezbarwnym, odcieni niebieskiego lub zielonego, oraz żółtym. Zbadał również właściwości fotoluminescencyjne wyjściowych form trójdodatnich w różnych rozpuszczalnikach i w fazie stałej. *Proszę o komentarz, czy i w jaki sposób taki zestaw cech fizykochemicznych mógłby być wykorzystany w praktyce?* W pracy **P.2** doktorant uzyskał liniowe symetryczne wiologeny, z jednostkami ^{pierścien}N⁺-R rozdzielonymi rdzeniem benzotiadiazolowym (**styren-py⁺**)₂BTZ lub benzoselenodiazolowym (**styren-py⁺**)₂BSeZ o zróżnicowanym charakterze akceptora gęstości elektronowej, oraz ich polimery, uzyskane z udziałem fotoinicjatora rodnikowej polimeryzacji grup styrenowych. Produkty te scharakteryzował dedykowanymi technikami, a następnie uzyskał serię dwubarwnych kompozytów {polimer;podłoże ITO} na drodze elektrochemicznej, po uprzednim naświetleniu substratu z użyciem stosownych fotomasek; baza kolorów obejmowała tym razem barwy bliskie podstawowym. Zbadał też wpływ długości fali promieniowania na efektywność fotoinicjacji w procesie uzyskania w/wym. polimerów oraz efektywność rozmiaru stosowanych fotomasek w tworzeniu dwubarwnych wzorów kompozytów. W pracy **P.3** doktorant rozszerzył swoje poszukiwania na pochodne asymetryczne **TPA-BTZ/BSeZ-py**, **TPA-BTZ/BSeZ-py⁺-hex** oraz polimeryczne warianty **poli(TPA-BTZ/BSeZ-py)** uzyskane na drodze elektropolimeryzacji. Układy **TPA-BTZ/BSeZ-py⁺-hex**, dzięki udziałowi 3 różnorodnych grup aktywnych elektrochemicznie, wykazały aż po pięć faz barwnych: żółtą, fioletową/różową, białą (lub bezbarwną), pomarańczową oraz szarą. Doktorant udowodnił, że kompozyty polimerowe zostały w istocie osadzone na powierzchni i określił w zakresie podstawowym stopień ich chropowatości. W ostatnim etapie określił ich istotną trwałość i wydajność w testach wielokrotnej cyklicznej zmiany potencjału pomiędzy wartościami 0,0 i 1,1/1,2 V, stosownie do preparatu, przy różnych długościach pojedynczego cyklu zmiany potencjału. Uzyskane wyniki skonfrontował szeroko w oparciu o wyniki uzyskane

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



dla innych podobnych układów, wnioskując o rozsądnych parametrach funkcjonalnych swoich kompozytów w kontekście ich zastosowania w bilbordach cyfrowych, papierze elektronicznym, czy przechowywaniu informacji. Uwzględnił przy tym kryterium niezbyt częstej zmiany stanów. Przy całej elegancji tego wyniku, proszę o odpowiedź na pytanie, czy *doktorant jest w stanie w świetle w/wym. zestawienia wyników wskazać czynniki wpływające na wydajność tych kompozytów (czyli informację o charakterze naukowym)*? **Niezależnie, w związku z powyższym, uznaję, że kryterium oryginalnego rozwiązania problemu naukowego również jest przez tę pracę spełnione.**

O ile dysertacja oparta o cykl opublikowanych już prac ma podparcie w formie pozytywnej ewaluacji w procesie recenzji, pozwolę sobie zadać kilka nurtujących mnie pytań. Poniższe pytania mają wspólną oś i mogą być rozważone w ramach jednego lub dwóch wątków. Niewykluczone też, że odpowiedź pojawi się częściowo już na etapie prezentacji.

Wydział Chemii

- 1) Kształt niektórych sygnałów CV wskazuje, że pewne procesy elektroredukcji form kationowych w kierunku form kation-rodnik oraz neutralnych mają istotny charakter nieodwracalny, co Autor dysertacji wprost stwierdza. Dotyczy to przykładowo próbek zawierających **Ph-(py⁺-hex)₃** i **TPA(py⁺-hex)₃** (rys. 24 A,B), **poli(styren-py⁺)₂BTZ/BSeZ** (Rys. 31 C,D), **TPA-BTZ/BSeZ-py⁺-hex** (rys. 39). Poproszę o szerszą dyskusję asymetrii pików anodowych względem pików katodowych.
- 2) Rys. 31: o ile proces pierwszej elektroredukcji próbek **poli(styren-py⁺)₂BTZ/BSeZ** zdaje się pokrywać odpowiednim procesem dla **(styren-py⁺)₂BTZ/BSeZ**, to proces drugi w przypadku **poli(styren-py⁺)₂BTZ/BSeZ** następuje już przy dalece niższym potencjale. Proszę o wskazanie i przedyskutowanie przyczyny tej rozbieżności.
- 3) Nawiasem mówiąc, w artykule **P.2** wskazane wyżej asymetria i nieodwracalność dla próbki **poli(styren-py⁺)₂BTZ/BSeZ** (Rys. 31 C,D) przypisane zostały kinetycznemu pułapkowaniu ładunku; powołano się przy tym na przykładową, interesującą pracę *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 14688–14702 (odnośnik [33] w P.2). Woltamogramy cykliczne dla produktów elektropolimeryzacji badanych w tej pracy wskazują, że „zalegający” ładunek ulega anihilacji przy znacznie wyższych lub niższych, niż się można spodziewać, potencjałach. Czy Autor miał okazję obserwować/zidentyfikować stosowne sygnatury w swoich badaniach?
- 4) Jakby w opozycji do powyższych obserwacji widma elektronowe oraz barwy preparatów wskazywane są jako odwracalne. Następuje to za pomocą strzałek dwukierunkowych oraz serii pojedynczych zdjęć elektrody heksagonalnej reprezentujących odpowiednie stany, niezależnie od kierunku zmiany potencjału w cyklu. W licznych opracowaniach dotyczących materiałów przełączalnych (choćby w bliskich moim zainteresowaniom magnetykom molekularnym) pokazywane są dwie rzeczywiste reprezentacje graficzne odpowiadające temu danemu stanowi. Proszę o komentarz.
- 5) Wracając do pracy *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 14688–14702: przedstawiony tamże materiał badawczy wskazuje wprost perspektywę odczytu metastabilnych stanów elektrochormowych z również z użyciem spektroskopowych technik wibracyjnych, jak

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
Jagielloński
w Krakowie

również poprzez badanie wygaszania fotoluminescencji. Czy doktorant widzi perspektywę podobnych testów w swoich układach?

Podsumowując, w mojej opinii przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska p. mgr. Radosława Banasza spełnia wszelkie wymogi stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora nauk chemicznych określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*. Postawione cele pracy zostały bez wątpienia osiągnięte i wnoszę o dopuszczenie p. mgr. Radosława Banasza do dalszych etapów przewodu doktorskiego. O wyróżnienie pracy wnoszę w osobnym dokumencie.

Już poza kryteriami oceny pracy doktorskiej, chciałbym docenić współautorstwo doktoranta w 8 artykułach naukowych opublikowanych w cenionych czasopismach branżowych ujętych na liście JCR, aktywny udział doktoranta w 12 konferencjach naukowych (6 prezentacji ustnych i 6 prezentacji plakatowych; obie formy pojawiały się w przypadku konferencji krajowych i międzynarodowych, również za granicą), jak również kierownictwo prestiżowego Grantu Diamentowego oraz udział w realizacji dwóch dalszych projektów NCN i odbycie stażu badawczego w MOLTECH-Anjou (Angers, Francja), jednej z czołowych jednostek badawczych CNRS, pod opieką prof. Narcisa Avarvari, szeroko znanego i poważanego badacza w obszarze funkcjonalnych materiałów molekularnych. Praca naukowa i postawa akademicka doktoranta była również często doceniana w ramach prestiżowych konkursów na poziomie krajowym (Grant Diamentowy, stypendium MNiSW), jak również na poziomie uczelni oraz podczas konferencji naukowych.

Wydział Chemii

Prof. dr hab. Robert Podgajny

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl