

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 Radosław Banasz

pt.: „Synteza i charakterystyka wiologenów jako materiałów funkcjonalnych do zastosowań w urządzeniach elektrochromowych”

przygotowanej pod kierunkiem naukowym

dr hab. Moniki Wałęsy-Chorab, prof. UAM

Opis ogólny recenzowanej pracy doktorskiej: Niniejsza recenzja dotyczy rozprawy doktorskiej przygotowanej przez Pana mgr Radosława Banasza, w której opisano szereg aspektów związanych z syntezą, oczyszczaniem, oraz badaniami fizykochemicznymi grupy 12 związków reprezentujących rodzinę wiologenów. W recenzowanej pracy chciałbym podkreślić spójny charakter wszystkich przedstawionych wyników oraz jasno postawiony cel: zbadanie właściwości wiologenów otrzymanych pod kątem zastosowań elektrochromowych. Główne zmienne eksperymentalne, które cechują recenzowaną pracę to (i) zastosowanie dwóch jednostek mostkujących (benzotiadiazolu i benzoselenadiazolu) oraz (ii) racjonalne

projektowanie wiologénów z zakresu ich struktury oraz wprowadzonych grup funkcyjnych. W swoich badaniach Pan mgr Radosław Banasz wykorzystał szereg technik instrumentalnych z zakresu spektroskopii, chemii analitycznej, elektrochemii, oraz obrazowania powierzchni. Ze względu na fakt, iż publikacje naukowe będące podstawą pracy doktoranta są dwuautorskie, zakładam, że Pan mgr Radosław Banasz jest indywidualnym użytkownikiem wykorzystanej aparatury naukowej.

Podstawą recenzowanej pracy są trzy artykuły naukowe opublikowane w dobrych i bardzo dobrych anglojęzycznych periodykach naukowych. W przypadku wszystkich trzech artykułów Pan mgr Radosław Banasz jest pierwszym autorem, co zgodnie ze standardami ogólnoświatowymi wskazuje na jego wiodący charakter w powstanie omawianego dzieła. Jest to również potwierdzone w oświadczeniach doktoranta oraz Pani Promotor, które można znaleźć na końcu rozprawy. Oświadczenia przygotowano posługując się polskojęzyczną analogią do ustandaryzowanego systemu 14 ról, które opisują wkład autorów w powstanie publikacji naukowej (z ang. CRediT author statement). W moim odczuciu jest to podejście poprawne i dużo lepiej opisuje stan rzeczy niż zwyczajowo wskazywany wkład procentowy.

Ogólny opis recenzowanej pracy: Praca doktorska ma charakter mieszany, składa się z teoretycznego wstępu, krótkiego opisu kluczowych wyników otrzymanych w trakcie realizacji prac badawczych oraz opublikowanych artykułów naukowych wraz z wynikami uzupełniającymi. Rozprawę doktorską podzielono na:

1. Spis treści, wykaz publikacji wraz z informacjami bibliometrycznymi oraz dwujęzyczne rozwinięcie wybranych skrótów użytych w pracy. **Drobna uwaga:** w wykazie tym zabrakło wiele skrótów (np. AFM, SEM, CROP, ROMP i wiele innych), co wpływa na niespójność tej części.
2. Na stronie 14 i 15 znajdziemy kolejno streszczenia napisane w języku polskim oraz angielskim.

3. Opis działalności naukowej, którą Pan mgr. Radosław Banasz zaczął już na pierwszym roku studiów licencjackich.
4. Część literaturowa licząca 25 stron, w której Pan mgr Radosław Banasz przedstawia trafnie wybrane, kluczowe aspekty związane z badanym zagadnieniem — zjawisko elektrochromizmu wraz z przykładami związków wykazujących to zjawisko, ze szczególnym uwzględnieniem wiologenów. **Drobna uwaga:** wytworzenie cienkich filmów wykazujących elektrochromizm wymaga dogłębnego zrozumienia i skorelowania wielu parametrów (strukturą związku, właściwościami elektronowymi, grubością osadzanych warstw, właściwościami adhezyjnymi itp.). Badanie tych parametrów wymaga zastosowania szerokiego spektrum metod instrumentalnych. Z mojego punktu widzenia przygotowanie opisu pełniącego rolę poradnika doboru metodologii badawczej, obejmującego proponowane techniki pomiarowe i zasady ich doboru, znacząco wzmocniłoby część literaturową.
5. Części opisującej wyniki wraz z ich dyskusją. W trakcie czytania tej części rozprawy nasunęło mi się kilka pytań oraz komentarzy, które można znaleźć na końcu recenzji.
6. Listę 244 odnośników naukowych, które w większości obejmują pozycje aktualne opublikowane w przeciągu ostatnich 10 – 15 lat.
7. Opis dorobku naukowego podzielonego na publikacje naukowe, odczyty konferencyjne, aktywność projektową, informacje o odbytym stażu oraz listę uzyskanych nagród.
8. Załączników będących publikacjami naukowymi wraz z materiałem uzupełniającym.

Opis prac naukowych będących podstawą recenzowanej rozprawy doktorskiej:

Pierwszą pracę, Pan mgr. Radosław Banasz opublikował w periodyku Molecules. Przedstawił w niej syntezę i charakterystykę elektrochromową oraz solwatochromową dwóch rozgałęzionych wiologenów zawierających rdzenie z 1,3,5-fenyli oraz trifenyloaminy.

Tripirydynowe pochodne otrzymano przez sprzężanie Suzuki–Miyaura, a końcowe sole wiologenowe powstały w wyniku mikrofalowo wspomaganej alkilacji 1-jodoheksanem i późniejszej wymiany przeciwjonów soli organicznej z I^- na PF_6^- . Podstawienie atomów azotu pierścieni pirydynowych grupami heksylowymi zwiększyło rozpuszczalność otrzymanego związku i umożliwiło badania solwatochromowe. Związki scharakteryzowano z wykorzystaniem technik spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), wysokorozdzielczej spektrometrii mas z jonizacją elektrosprejową (HR-ESI-MS), woltamperometrii cyklicznej (CV), woltamperometrii pulsowo różnicowej (DPV), oraz spektroskopii UV-Vis. Finalnie potwierdzono, że zarówno wiologeny na bazie rdzenia 1,3,5-fenyłu jak i trifenyloaminy wykazują właściwości elektrochromowe.

Druga praca opisuje syntezę liniowych wiologenów z rdzeniami benzotiadiazolu i benzoselenadiazolu oraz ich przekształcenie w poliwiologeny przez fotopolimeryzację. Artykuł opublikowano w RSC Advances. Monomery otrzymano wieloetapowo (analogicznie jak w przypadku wiologenów z rdzeniem 1,3,5-fenyłu i trifenyloaminy wykorzystując sprzężanie Suzuki–Miyaura, alkilowanie w reaktorze mikrofalowym oraz wymianę anionów I^- na PF_6^-) używając metod NMR i HR-ESI-MS do ich charakteryzacji. Badania elektrochemiczne (CV) wykazały dwuetapową redukcję zarówno monomerów, jak i uzyskanych polimerów. Pomiary spektroelektrochemiczne wykazały, że dikation polimeru z rdzeniem benzotiadiazolowym jest żółty. Przy polaryzacji katodowej najpierw powstaje niebieski kationorodnik, a następnie czerwona forma neutralna. Analogiczne zmiany zaobserwowano dla polimeru z rdzeniem benzoselenadiazolowym. Dodatkową wartością pracy jest pokazanie zastosowania monomerów do tworzenia wzorów elektrochromowych przy użyciu kilku różnych fotomasek. Najdrobniejszy odwzorowany element miał kształt kwadratu o wymiarach 3×3 mm.

Praca opublikowana w *Synthetic Metals* stanowi trzecią z kolei publikację i jest zarazem (w mojej ocenie) najbardziej interesującym opisem bardzo dobrze przemyślanego eksperymentu. Praca doktorska Pana mgr Radosława Banasza daje wrażenie powstania cyklu, w którym każda kolejna opublikowana praca przewyższa poprzednią pod względem zakresu badań i prezentacji danych. Największe zalety to staranna i kompletna charakterystyka elektrochemiczna i spektroelektrochemiczna, przekonujące udokumentowanie multielektrochromizmu soli pirydyniowych (pięć odwracalnych stanów barwnych) oraz solidna ocena właściwości polimerów (CV, elektropolimeryzacja, morfologia SEM/AFM, $\Delta T\%$ i czasy przełączania). Wyniki mają potencjał aplikacyjny (pytanie dotyczące potencjału aplikacyjnego znajduje się na końcu mojej recenzji) w urządzeniach wymagających wielobarwnych efektów i umiarkowanej szybkości przełączania.

Ocena dorobku naukowego: Moim zdaniem największym dotychczasowym osiągnięciem naukowym, a jednocześnie siłą napędową rozprawy doktorskiej Pana mgr. Radosława Banasza jest pozyskanie i kierowanie grantem Diamentowym „*Synteza i charakterystyka wiologenów jako materiałów funkcjonalnych do zastosowań w urządzeniach elektrochromowych*”. To bardzo prestiżowe wyróżnienie zasługuje na uznanie. Oprócz grantu Diamentowego Pan mgr Radosław Banasz był wykonawcą w dwóch projektach finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki. Jest współautorem ośmiu publikacji anglojęzycznych, z których pierwsza ukazała się w 2017 roku; w sześciu pracach figuruje jako autor pierwszy, w dwóch jako autor drugi. Większość artykułów ma dwóch lub trzech współautorów, co wskazuje na istotny wkład Pana Banasza w powstanie opublikowanej wiedzy. Czasopisma, w których publikuje, można ocenić jako dobre i bardzo dobre. Rozprawa doktorska obejmuje trzy artykuły opublikowane kolejno w *Molecules*, *RSC Advances* oraz *Synthetic Metals*, każdy z impact factorem równym 4,6. Biorąc pod uwagę wymagający charakter prowadzonej pracy łączący syntezę wiologenów a następnie ich charakteryzację jest to wynik bardzo dobry. Pan mgr Radosław Banasz aktywnie popularyzował wyniki swoich

badan na konferencjach naukowych w Polsce (4 konferencje) i za granicą (8 konferencji). Połowa wystąpień przypada na okres od roku 2022 co należy powiązać z realizacją projektu w ramach grantu Diamentowego. Dodatkowo odbył staż naukowy w ramach programu Erasmus w jednostce mieszanej CNRS/Université d'Angers. W jego życiorysie znajdują się także liczne nagrody, wszystkie związane z aktywnością naukową. W mojej ocenie są to wyróżniające osiągnięcia, świadczące o ciężkiej pracy i dużym zaangażowaniu osoby, która od początku studiów (licencjackich, w przypadku Pana mgr Radosława Banasza) konsekwentnie rozwijała swoją ścieżkę naukową.

Podsumowanie wraz z pytaniami skierowanymi do doktoranta: Niniejsza praca doktorska oparta jest na trzech opublikowanych artykułach naukowych i cechuje się wysokim poziomem prowadzonych i opisanych badań. Aspekty merytoryczne, jasność opisów, adekwatność wybranej literatury, styl, struktura pracy oraz ogólne formatowanie oceniam bardzo dobrze. Pomimo iż każdy z omawianych tekstów zastał poddany recenzji zleconej przez edytora periodyków naukowych w których opublikowano wyniki pracy Pana mgr Radosława Banasza nasunęło mi się kilka pytań i komentarzy (mają one charakter drobnych uwag), na które mam nadzieję doktorant odpowie w trakcie obrony.

na stronie 31, wiersz 4, pojawia się wzmianka o różnych metodach polimeryzacji wiologenów. W tej części rozdziału zabrakło mi odpowiedniego odnośnika literaturowego.

oznaczenia na rysunku 23 (część w prawym-dolnym rogu) przedstawionym na stronie 47 są mylące; rysunek sugeruje, że pochodna C jest tożsama z $\text{Ph}-(\text{py}^+-\text{hex})_3$ natomiast pochodna D jest tożsama z $\text{TPR}-(\text{py}^+-\text{hex})_3$.

na stronie 47 znajdziemy informację o konieczności wymiany anionów I^- na PF_6^- ze względu na możliwość redukcji tych pierwszych. Czy rejestrował Pan zależności prądowo-

potencjałowe dla pochodnej C lub D (przed wymianą anionu) w celu wyznaczenia potencjału redukcji I^- w użytym rozpuszczalniku? Czy możliwe jest, że wymiana I^- na PF_6^- nie zaczął całkowicie a ewentualny sygnał pochodzący od redukcji I^- nakłada się na sygnały redukcji badanych związków?

Uwaga ogólna: osie y-owe dla wszystkich woltamperogramów powinny zostać opisane jako natężenie prądu, a nie jako natężenie. W wersji anglojęzycznej przedstawionych wykresów zapis ten jest poprawny.

Na rysunku 24 wartość potencjału odnosi się do elektrody pseudoreferencyjnej Ag/Ag^+ natomiast w tekście pojawia się informacja iż woltamperogramy zostały skalibrowane używając wzorca wewnętrznego. Proszę o klaryfikację.

Na jakiej podstawie stwierdzono quasi-odwracalność sygnału pojawiającego się przy $E_{pc} = -0,97$ dla związku $TPA-(py^+-hex)_3$.

Na stronie 49, w ostatnim zdaniu drugiego paragrafu użyto niefortunnego powtórzenia.

Proszę o wyjaśnienie czym kierował się doktorant wybierając geometrię oraz materiał elektrody pracującej. Jaki był klucz doboru zestawu elektrod o ułożeniu heksagonalnym? Dlaczego w jednej pracy wykorzystano elektrody Pt, natomiast w innej elektrody ITO?

Proszę o klaryfikację w jaki sposób prowadzono badania spektroelektrochemiczne. W którym momencie przykładanego potencjału rejestrowano widmo UV-Vis? Czy różnicę potencjałów przykładano tylko metodą chronoamperometryczną? Czy badano możliwość płynnego przechodzenia między poszczególnymi stanami redox badanych układów z

wykorzystaniem metod woltametrycznych przy niskich wartościach przemieszczania potencjałem. Jaki jest czas zarejestrowania jednego widma UV-Vis?

Na stronie 52 w ostatnim zdaniu doktorant odnosi się do Tabeli 2 – zakładam, że chodzi tu o Tabelę 1.

Zdjęcia pokazujące wytwarzanie wzorów na Rys. 34 tracą ostrość, dodatkowo najmniejszym elementem jaki udało się odwzorować był kwadrat o wymiarach 3 mm x 3 mm. Co było czynnikiem limitującym dokładność odwzorowania?

Nie jest dla mnie do końca jasne jakimi przesłankami kierował się doktorant prowadząc badania wpływu długości użytego promieniowania do inicjowania polimeryzacji poli(styren-py⁺)₂BTZ. Proszę o klaryfikację.

Chciałbym zapytać Pana mgr Radosława Banasza, w jaki sposób można by przyspieszyć czasy przełączania badane w publikacji *Synthetic Metals*?

W pierwszej pracy do charakteryzacji elektrochemicznej wiologenów użyto dwóch technik: CV i DPV. W kolejnych pracach wykorzystano tylko CV chociaż jak zaznaczył Pan mgr Radosław Banasz techniki pulsowe pozwalają na otrzymanie lepszej rozdzielczości badanych procesów.

W pracy zabrakło mi części dotyczącej perspektyw na przyszłość. Czy temat Pana pracy badawczej został wyczerpany czy są jednak aspekty, które dalej można rozwijać? Chciałbym posłuchać Pana rekomendacji.

Podsumowując, praca doktorska Pana mgr Radosława Banasza pt. *„Synteza i charakterystyka wiologenów jako materiałów funkcjonalnych do zastosowań w urządzeniach*

elektrochromowych” 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. Opis wkładu autorów w powstanie publikacji (CRediT authorship contribution statement) i/lub oświadczenie współautorki jednoznacznie wskazują na znaczący wkład Pana mgr Radosława Banasza. Moje pytania i komentarze mają charakter uwag drobnych i nie obniżają innowacyjnego podejścia oraz wartości naukowej wytworzonej wiedzy. Praca opiera się na treściach opublikowanych w znanych periodykach anglojęzycznych będących wynikiem realizacji grantu Diamentowego, którego Pan mgr Radosław Banasz jest kierownikiem. Są to niepodważalne dowody na umiejętność prowadzenia samodzielnych badań naukowych przez doktoranta.

Dodatkowo ze względu na wysoką wartość naukową omawianych wyników, w szczególności tych opublikowanych w periodyku *Synthetic Metals*, oraz wyróżniający dorobek Pana mgr Radosława Banasza chciałbym zgłosić pracę do wyróżnienia.

Ocena recenzowanej pracy: **pozytywna**.

Z uwagi na powyższe wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr Radosława Banasza do publicznej dyskusji nad rozprawą.

.....


Dr hab. Łukasz Półtorak, prof. UŁ