



Dr hab. Aneta Słodek, prof. UŚ
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
e-mail: aneta.slodek@us.edu.pl

Katowice, 17.06.2026

RECENZJA

pracy doktorskiej Pana mgr Paulosa Asefa Fufa pt.: „Thiophene polymers with tailored break of π -conjugated bond featuring tuneable electrochromic properties” pod kierunkiem Pana dr hab. inż. Wojciecha Domagały, prof. PŚ.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Paulosa Asefa Fufa pt.: „Thiophene polymers with tailored break of π -conjugated bond featuring tuneable electrochromic properties” wpisuje się w aktualny i intensywnie rozwijany nurt badań nad funkcjonalnymi półprzewodnikami organicznymi, których właściwości elektronowe i optyczne mogą być świadomie projektowane i modulowane na poziomie molekularnym. Tematyka ta ma istotne znaczenie zarówno poznawcze, jak i aplikacyjne, w szczególności w kontekście dynamicznego rozwoju elektroniki organicznej, materiałów elektrochromowych oraz elastycznych układów elektronicznych. W tym obszarze szczególnego znaczenia nabierają badania nad projektowaniem stabilnych, odwracalnych i funkcjonalnie modyfikowalnych materiałów przewodzących. W tym kontekście podjęte przez doktoranta badania dotyczące kontrolowanego przerywania sprzężenia π w układach tiofenowych należy uznać za problem naukowy istotny oraz dobrze osadzony we współczesnych kierunkach rozwoju chemii materiałów.

Rozprawa doktorska pana Paulosa Asefa Fufa liczy 171 stron i została przygotowana w klasycznym układzie obejmującym część literaturową, część eksperymentalną, omówienie wyników i ich dyskusję, podsumowanie wraz z wnioskami, bibliografię oraz zestaw załączonych widm ^1H i ^{13}C NMR otrzymanych związków. Pracę poprzedzają wykaz skrótów, listy tabel, schematów i rysunków oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. Konstrukcja rozprawy jest logiczna i spójna, a dobór literatury jest aktualny i adekwatny do podejmowanej tematyki.

Część literaturowa stanowi obszerny i dobrze opracowany przegląd literatury dotyczący przewodzących polimerów organicznych, ze szczególnym uwzględnieniem układów opartych na jednostkach tiofenowych, zjawiska przerywania sprzężenia π oraz klasycznych i elektrochemicznych metod syntezy takich materiałów. Doktorant omawia również właściwości spektroskopowe, elektrochemiczne i mechaniczne układów z różnymi łącznikami powodującymi przerywanie sprzężenia π . Część eksperymentalna zawiera opis zastosowanych metod, procedur syntezy oraz charakterystykę otrzymanych związków.





Pan Paulos Asefa Fufa podczas studiów doktoranckich podjął ambitną próbę systematycznego określenia wpływu mostków o hybrydyzacji sp^3 na właściwości elektrochemiczne, spektroskopowe oraz elektrochromowe oligomerów i polimerów tiofenu. Zaproponowane podejście badawcze cechuje się wysokim stopniem oryginalności, ponieważ odchodzi od klasycznej strategii maksymalizacji delokalizacji elektronowej w sprzężonych układach π , koncentrując się zamiast tego na świadomym i kontrolowanym zaburzaniu sprzężenia jako narzędziu modulowania właściwości materiału. Takie podejście pozwala na głębsze zrozumienie mechanizmów transportu ładunku, lokalizacji stanów rodnikowych oraz zależności pomiędzy strukturą a odpowiedzią optoelektroniczną badanych układów.

Pan Paulos Asefa Fufa w trakcie studiów doktoranckich otrzymał 7 związków docelowych, trzy związki modelowe oraz liczne związki pośrednie. Na pochwałę zasługuje plan przeprowadzonych badań, w którym w pierwszym etapie zaprojektowano związki, następnie przeprowadzono zarówno klasyczną, jak i elektrochemiczną syntezę, a następnie przeprowadzono ich szeroką charakterystykę obejmującą badania optyczne, elektrochemiczne, spektroelektrochemiczne oraz analizę właściwości warstw polimerowych. Praca obejmuje trzy logicznie zaprojektowane serie związków: pochodne kwatertiofenu z różnie podstawionym mostkiem metylenowym, oligotiofenu o różnej długości segmentu sprzężonego oraz układy kwatertiofenowe rozdzielone mostkami: metylenowym, etylenowym i propylenowym, co pozwoliło nie tylko opisać nowe materiały, lecz przede wszystkim przeanalizować zależności struktura-właściwości.

Na szczególne podkreślenie zasługuje otrzymanie i charakterystyka związków modelowych A-D dzięki którym doktorant nie analizuje uzyskanych wyników wyłącznie na podstawie zaprojektowanych i otrzymanych serii związków, lecz wprowadza dodatkowe związki modelowe typu donor-akceptor, wzmacniających interpretację uzyskanych wyników.

Interesującym elementem rozprawy jest próba interpretacji mechanistycznej, zwłaszcza w rozdziale 6.7, gdzie doktorant proponuje ścieżki utleniania dla poszczególnych związków. Nawet jeśli nie wszystkie te propozycje są równie dobrze udowodnione, sam poziom analizy oraz próba powiązania przebiegu procesów utleniania, lokalizacji ładunku, reakcji następczych i elektrochromizmu zasługują na wysoką ocenę.

Całość przedstawionych badań świadczy o dojrzałości naukowej doktoranta, umiejętności prowadzenia interdyscyplinarnych badań eksperymentalnych oraz zdolności do krytycznej interpretacji uzyskanych wyników. Tematyka rozprawy jest aktualna, naukowo wartościowa i dobrze osadzona we współczesnych kierunkach rozwoju chemii materiałów organicznych oraz elektrochemii układów sprzężonych.





Pomimo wysokiej wartości naukowej rozprawy, w pracy występuje kilka kwestii wymagających doprecyzowania i wyjaśnienia.

Część eksperymentalna dotycząca syntezy docelowych związków została miejscami przedstawiona w sposób zbyt lakoniczny. W tej części rozprawy brakuje jednoznacznego określenia, które z otrzymanych związków są nowe, a które zostały przygotowane według znanych procedur, a które stanowią jedynie związki modelowe. Korzystne byłoby także rozszerzenie dyskusji dotyczącej wydajności reakcji, ograniczeń zastosowanych metod oraz ich praktycznej użyteczności. Na wielu schematach nie podano pełnych warunków prowadzenia reakcji (temperatura, gaz obojętny czy rozpuszczalnik). W rozdziale 4.3.1.1, w opisie reakcji debromowania w warunkach beztlenowych (schemat 4.3.4) doktorant wskazuje niższą wydajność procesu w porównaniu z pierwszą metodą syntezy, jednakże nie wiadomo, czy chodzi o syntezę związku 1 przedstawioną na schemacie 4.3.1 czy metodę debromowania z użyciem cynku. Wymaga również wyjaśnienia wybór mieszaniny substratów, tj. związków 21 i 22, zamiast użycia tylko związku 21 w reakcji przedstawionej na schemacie 4.3.4? W rozdziale 4.3.1.9 dotyczącym otrzymywania związku modelowego B zabrakło bardziej szczegółowego omówienia nieudanych prób syntezy. Doktorant nie wyjaśnia, jaką „mieszaninę produktów” otrzymał (schemat 4.3.17) stosując sprzęganie Suzuki-Miayury oraz nie precyzuje, na czym dokładnie polegała optymalizacja reakcji oraz jakie kryteria były brane pod uwagę. Na kolejnym schemacie (schemat 4.3.18) przedstawiono zakończone sukcesem kolejne metody otrzymania związku modelowego B. Dwie metody redukcji przedstawione na schemacie są niepoprawnie opisane jako „etap 1” i „etap 2”. Ciekawa wydaje się i wymaga szerszego omówienia metoda redukcji bez użycia tlenu wapnia w której nie powstał docelowy produkt B natomiast wyizolowano produkt pośredni czyli hydrazon 5-formylo-2,2'-bitiofenu, który w kolejnym etapie w takich samych warunków został przekształcony w produkt B. Czy przeprowadzono próby redukcji formylo-2,2'-bitiofenu modyfikując warunki reakcji jak np. zwiększona ilość hydrazyny i KOH, podwyższenie temperatury, czy wydłużenie czasu reakcji co pozwoliłoby uzyskać produkt B w jednym etapie?

Na widmach absorpcyjnych przedstawionych na rysunkach 5.33 oś rzędnych powinna rozpoczynać się od zera.

Interesującym, wynikiem uzyskanym przez doktoranta są wartości molowych współczynników absorpcji otrzymane dla związków z serii 1 i 3 (tabela 5.2.1). W przypadku trzech związków z serii pierwszej związek 2 posiada najwyższy molowy współczynnik absorpcji, chociaż różnica pomiędzy nim a związkiem 3 to tylko dodatkowa grupa metylowa w łańcuchu alkilowym. W przypadku związków 1, 6 i 7 (rysunek 5.25 i tabela 5.4.1) wchodzących w skład 3 serii różnica w wartości molowego współczynnika absorpcji jest jeszcze bardziej widoczna, gdzie związek 6, rozdzielony mostkiem etylenowym, posiada cztery razy większą wartość ϵ niż związek 1, rozdzielony mostkiem metylenowym, natomiast różnica w wartości ϵ pomiędzy związkiem 7 a 1 jest nieznaczna.





Wartości ϵ nie są skomentowane i wyjaśnione w rozprawie. Proszę o ich wyjaśnienie i porównanie z innymi podobnymi strukturalnie związkami.

Doktorant wykonał EPR spektroelektrochemiczny dla związku poly(3) na elektrodach platynowych, potwierdzając powstawanie spinowo aktywnych form rodnikowych. Natomiast wnioski dotyczące lokalizacji nośników ładunku i charakteru form polaronowych są w pracy uogólniane na całą serię związków, mimo że bezpośredni dowód EPR przedstawiono jedynie dla związku poly(3). Dlaczego EPR wykonano tylko dla związku 3? Czy autor może uzasadnić przeniesienie interpretacji polaronowej na pozostałe układy?

W rozdziale 5.2.5 doktorant przeprowadził pomiary spektroelektrochemiczne UV-Vis-NIR na warstwach polimerowych: poli(1), poli(2) i poli(3), otrzymanych przez elektrochemiczne utlenianie odpowiednich monomerów (rysunki 5.6-5.9). Doktorant przedstawia i omawia pomiary dla grubych jak i cienkich warstw otrzymanych poli(1), poli(2) i poli(3), jednak niejasne jest, co doktorant rozumie przez grube jak i cienkie warstwy. Niejasne jest, jak kontrolowano grubość warstw i czy różnice grubości mogły wpływać na porównanie właściwości spektroelektrochemicznych. Porównania spektroelektrochemiczne pomiędzy filmami mogą być obarczone wpływem różnic grubości, morfologii i stopnia pokrycia elektrody. Doktorant powinien dokładniej wyjaśnić, w jaki sposób kontrolowano ilość osadzanego materiału oraz czy porównywane widma zostały znormalizowane w sposób umożliwiający rzetelne zestawienie serii.

Czy produkty elektropolimeryzacji były analizowane niezależnie od elektrochemii i UV-Vis-NIR, np. metodami XPS, Raman, SEM/AFM?

W pracy zabrakło tabeli podsumowującej zależności struktura-właściwości trzech serii związków, która obejmowałaby parametry optyczne, elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne oraz znacząco poprawiłaby czytelność pracy.

W przedstawionej do recenzji rozprawie doktorskiej nie udało się uniknąć błędów stylistycznych, literowych i edytorskich.

Błędy edytorskie i stylistyczne:

1. Błąd numeracji w spisie treści: w rozdziale 3.3.3 podrozdziały mają oznaczenia „2.1.2.1”, „2.1.2.2” itd., mimo że należą do rozdziału 3.
2. „friendsfortheir” bez spacji; w spisie rysunków pojawia się „thiohene” zamiast „thiophene”, „Polypyrrol” zamiast „polypyrrole”, „phynylene” zamiast „phenylene” itd.
3. W liście skrótów „CV” jest wyjaśnione jako „Conjugation-break spacer”, skrót CV oznacza cyclic voltammetry, natomiast conjugation-break spacer to CBS.





4. W rozdziale zatytułowanym „cel pracy” struktury na rysunku 2.2 są oznaczone jako związki 4, 1 i 5, natomiast podpis to „(1) bithiophene, (2) quaterthiophene, (3) sexithiophene derivatives”. Oznaczenia te wprowadzają czytelnika w błąd, gdyż mieszają numerację związków z numeracją elementów serii.
5. Strona 128 - powtórzenie całego fragmentu tekstu: „When two such oxidized species approach each other, radical-radical coupling occurs at the activated α -positions of adjacent thiophene units. This intermolecular C-C bond formation leads to the generation of a quaterthiophene segment bridging two propylene spacers, as shown in Scheme 6.7.27. Subsequent proton loss ($-2H^+$) restores aromaticity within the newly formed thiophene units, yielding a more conjugated and thermodynamically stabilized product.”
6. W wielu miejscach pojawia się różne nazewnictwo polimerów, np. „poly (1)”, „Poly(1)” lub „poly(1)”, które powinno zostać ujednocione.
7. Strona 7 - brak spacji przed cytowaniem [51] oraz [56-59].
8. W całej części eksperymentalnej dotyczącej syntezy związków docelowych jest stosowany niepoprawny zapis katalizatorów. Zapis katalizatorów, czyli związków koordynacyjnych należy pisać w nawiasach kwadratowych np. $PdCl_2(dppf)_2$. (Schemat 4.3.1, strona 29), $Pd(PPh_3)_4$ (strona 30).

W podsumowaniu recenzji należy stwierdzić, iż rozprawa doktorska, pomimo niewielkich niedociągnięć, jest przygotowana solidnie i pozwala sądzić, że pan Paulos Asefa Fufa jest kompetentnym, dobrze przygotowanym młodym badaczem o bogatym warsztacie i właściwym podejściu do nauki. Na szczególne podkreślenie zasługuje kompleksowość przeprowadzonych badań, obejmujących zarówno syntezę starannie zaprojektowanych serii związków modelowych, jak i ich wieloaspektową charakterystykę metodami spektroskopowymi oraz elektrochemicznymi. Systematyczna modyfikacja długości segmentów sprzężonych, stopnia podstawienia mostków oraz rodzaju łączników alkilenowych umożliwiła przeprowadzenie pogłębionej analizy zależności struktura-właściwości. Warto również podkreślić znaczenie aplikacyjne uzyskanych rezultatów. Możliwość sterowania delokalizacją ładunku i stabilnością stanów utlenionych poprzez odpowiednie projektowanie architektury mostków stanowi cenne narzędzie w projektowaniu nowoczesnych materiałów funkcjonalnych. Wyniki przedstawione w rozprawie mogą znaleźć zastosowanie w dalszym rozwoju materiałów do urządzeń elektrochromowych, organicznych układów pamięci, czujników chemicznych czy elastycznej elektroniki nowej generacji. Warto również podkreślić aktywność naukową doktoranta. Na dorobek naukowy pana Paulosa Asefa Fufa składają się cztery artykuły naukowe w dobrych renomowanych czasopismach naukowych, w jednym jest pierwszym autorem, oraz 5 rozdziałów w monografiach naukowych. Warto podkreślić, iż pan Paulos Asefa Fufa był wykonawcą czterech projektów naukowych dla młodych naukowców.





Niewielkim mankamentem przedstawionego w pracy dorobku naukowego, stanowiącym dla mnie pewne wyzwanie, jest brak przejrzystego przedstawienia udziału w konferencjach naukowych, choć po analizie przedstawionych rozdziałów w monografiach wnioskuję, iż pan Paulos Asefa Fufa brał czynny udział w 4 konferencjach.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska pana mgr Paulosa Asefa Fufa stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego, spełniając tym samym wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668). Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne w Politechnice Śląskiej w Gliwicach o dopuszczenie Pana mgr Paulosa Asefa Fufa do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. Aneta Słodek, prof. UŚ

Podpisano odręcznie przez dr hab. Anetę Słodek, prof. UŚ

