



Katedra Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych
Wydział Chemiczny
Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Prof. dr hab. inż. Andrzej Miniewicz

Tel: +48(71) 320-35-00,

andrzej.miniewicz@pwr.edu.pl

Wrocław, dn. 16.07.2020 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej
Pana mgr Łukasza Kielesińskiego

pt. Synteza i właściwości optyczne amido-kumaryn

Rozprawa doktorska Pana mgr Łukasza Kielesińskiego zatytułowana „Synteza i właściwości optyczne amido-kumaryn” wykonana została w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie i opublikowana w 2020 roku. Pan mgr Łukasz Kielesiński ubiega się o uzyskanie stopnia naukowego doktora nauk fizycznych. Rozprawę stanowi cykl czterech publikacji naukowych poprzedzonych Autorskim wprowadzeniem i komentarzem. Promotorem rozprawy jest Profesor dr hab. Daniel Tomasz Gryko a promotorem pomocniczym Dr Olaf Morawski. Rozprawa powstała w wyniku współpracy dwóch wiodących instytutów naukowych PAN: Instytutu Chemii Organicznej oraz Instytutu Fizyki, znanych ze znakomitych osiągnięć naukowych i szerokiej współpracy z wieloma ośrodkami uniwersyteckimi i badawczymi na świecie.

Przedstawiana do oceny rozprawa doktorska Pana magistra Łukasza Kielesińskiego jest wynikiem a zarazem podsumowaniem jego współpracy z Promotorem profesorem Danielem Gryko (ICO PAN), Promotorem pomocniczym dr Olafem Morawskim (IF PAN) oraz profesorem Andrzejem Sobolewskim (IF PAN). W każdej z czterech publikacji z listy Journal Citation Reports Pan dr Kielesiński jest pierwszym autorem a współautorami są wyżej wymienieni profesorowie, dodatkowo w jednej z nich pojawia się jako współautor dr Ł.

Dobrzycki z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Publikacje wchodzące do doktoratu powstały w latach 2016 – 2019:

1. Ł. Kielesiński, O. Morawski, Ł. Dobrzycki, A.L. Sobolewski, D.T. Gryko, The coumarin-dimer spring – the struggle between charge transfer and steric interactions, *Chem. Eur. J.*, 2017, 23, 9174-9184. IF₂₀₁₇ = 5.160
2. Ł. Kielesiński, D.T. Gryko, A.L. Sobolewski, O.W. Morawski, Effect of conformational flexibility on photophysics of bis-coumarins, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20, 14491-14503. IF₂₀₁₈ = 3.567
3. Ł. Kielesiński, O.W. Morawski, A.L. Sobolewski, D.T. Gryko, The synthesis and photophysical properties of tris-coumarins, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21, 8314-8325. IF₂₀₁₉ = 3.567
4. Ł. Kielesiński, D.T. Gryko, A.L. Sobolewski, O.W. Morawski, The interplay between solvation and stacking of aromatic rings governs bright and dark sites of benzo[g]coumarins, *Chem. Eur. J.*, 2019, 25, 15305-15314. IF₂₀₁₉ = 5.160

Sumaryczny IF czasopism, które opublikowały prace doktoranta wynosi 17.454, co daje średnio na jedną publikację IF_{śr.} = 4.364. W mojej opinii jest to bardzo dobry wynik świadczący o bardzo wysokim poziomie naukowym ocenianej rozprawy gdyż poziom tych czasopism jest bardzo wysoki i autorom stawiane są wysokie wymagania co do nowości prac, poziomu naukowego i znaczenia dla dyscypliny.

Oprócz wymienionych wyżej publikacji do dorobku naukowego doktoranta należy zaliczyć, dwie publikacje, które nie weszły w skład rozprawy, ale pozytywnie świadczą o aktywności Pana Kielesińskiego:

1. Ł. Kielesiński, M. Tasiór, D.T. Gryko, Polycyclic imidazo[1,2- α]pyridine analogs – synthesis via oxidative intramolecular C-H amination and optical properties, *Org. Chem. Front.* 2015, 2, 21-28, IF₂₀₁₅ = 4.693
2. O.W. Morawski, Ł. Kielesiński, D.T. Gryko, A.L. Sobolewski, Highly polarized coumarin derivatives revisited: solvent-controlled competition between proton coupled electron transfer and twisted intramolecular electron transfer, *Chem. Eur. J.*, 2020, DOI:10.1002/chem.20201079. IF₂₀₂₀ = 5.160.

Pierwsza z tych publikacji jest zdecydowanie poza tematem rozprawy, jednak druga z nich jest kontynuacją podjętych badań. Przeglądając bazę SCOPUS można znaleźć 6 wymienionych wyżej pozycji i sumaryczną liczbę cytowań doktoranta na dzień 14.07.2020

równą 42 oraz indeks Hirsha $H = 3$. Jestem przekonany, że liczba cytowań będzie rosnać z czasem, ale już sam start jest bardzo obiecujący. Wyniki swoich badań doktorant prezentował w postaci dwóch wystąpień ustnych i trzech posterów na pięciu konferencjach bądź sympozjach naukowych, w tym dwóch poza granicami Polski, w Austrii i Włoszech.

Rozprawa ma charakter interdyscyplinarny, gdyż występują w niej elementy syntezy chemicznej nowych związków oligomerycznych z rodziny kumaryn: 7- i 6 aminokumaryn i kumaryny o π -rozszerzonym chromoforze, takie jak: bis(kumaryno)amid z zawadą steryczną, bis(kumaryno)amidy z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym, bis(kumaryno) ester i bis(benzo[g]kumaryno)amid oraz ich charakterystyka chemiczna standardowymi metodami, jak: NMR, UV-Vis, rozpraszanie Ramana, woltametria cykliczna i w niektórych przypadkach analiza rentgenostrukturalna. Drugim nurtem rozprawy, ściśle związanym z fizyką (w tym przypadku fotofizyką), jest charakteryzacja molekularnych właściwości optycznych poprzez pomiary absorpcji i fluorescencji, czasów życia stanów wzbudzonych, włączając zaawansowane metody kwantowo-chemiczne pozwalające zinterpretować i zrozumieć zachodzące w tych związkach zmiany konformacyjne, np. proces przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESPIT) i ich wpływ na makroskopowe właściwości optyczne. Moim zdaniem oryginalność i nowatorstwo ocenianej rozprawy polegają na metodycznym podejściu do syntezy nowych związków kumarynowych. Poprzez świadomie dobranie przeszkody sterycznej, połączenia dwóch i większej liczby chromoforów wiązaniami, które mogą być osłabione (zerwane) w stanie wzbudzonym oraz badania ich właściwości fotofizycznych w różnych matrycach doktorant uzyskał unikalne układy chromoforowe o ciekawych właściwościach optycznych, interesujących zarówno z punktu widzenia badań podstawowych jak i aplikacyjnych (np. zastosowanie tych związków w organicznych diodach elektroluminescencyjnych OLED). Niewątpliwym wkładem Autora rozprawy do rozwoju dyscypliny nauki fizyczne jest fizykochemiczne podejście do barwników kumarynowych, a więc nie standardowe zmienianie podstawników i obserwacja zmian właściwości molekularnych, ale łączenie jednostek kumarynowych w struktury wyżej zorganizowane (oligomery) z intencją uzyskania liniowych silnie polarnych układów i pokazanie, że ich właściwości nie są sumą właściwości poszczególnych chromoforów, ale zależą od geometrii połączeń i np. ich rzędowości. Właściwości optyczne (absorpcja, luminescencja, czasy życia, wydajność kwantowa luminescencji) są pochodną wielu czynników, jak wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy spolaryzowanymi chromoforami oraz charakteru rozpuszczalnika (jego polarności czy

lepkości). Docenionym przeze mnie znakomitym osiągnięciem doktoranta było wykazanie, po raz pierwszy, istnienia układów kumarynowych o charakterze donorowo-akceptorowym i połączeń typu „głowa-do-ogona” przy obecności wiązania amidowego. Silnie polarne cząsteczki kumaryny o liniowej strukturze wytwarzają znaczące wewnętrzne pole elektryczne sprzyjające wydajnej dysocjacji ekscytonów CT na parę elektron-dziura, co jest pożądanym i poszukiwanym efektem przy konstrukcji systemów fotowoltaicznych nowej generacji.

Przedstawiona do oceny rozprawa w formie książkowej A-4 liczy 255 stron i zawiera spis treści, spisy publikacji i wystąpień konferencyjnych, streszczenia w języku polskim i angielskim oraz przewodnik po rozprawie doktorskiej (Rozdział 7, liczący 40 stron), gdzie można znaleźć wstęp i cel pracy, część literaturową, opis syntez chemicznych i właściwości kumaryn oraz opis wyników własnych doktoranta. Przewodnik napisany jest w sposób przemyślany i zwięzły poprawnym językiem naukowym. Obszerny Rozdział 8 zawiera przedruk czterech publikacji doktoranta w języku angielskim z obszernym materiałem dodatkowym (tzw. Supplementary Information) towarzyszącym każdej z nich. Rozprawa kończy się oświadczeniami autorów publikacji o ich wkładzie w każdą z nich, które nie pozostawiają wątpliwości o samodzielnej pracy i wiodącej roli doktoranta. Szata graficzna całości jest na wysokim poziomie edytorskim. We wprowadzeniu znajduje się 10 rysunków, 4 schematy syntez oraz 4 tabele. Autor odwołuje się tylko do 89 pozycji bibliograficznych, ale osobne pozycje bibliograficzne cytowane są w poszczególnych publikacjach.

Choć doktorant ubiega się o stopień naukowy doktora nauk fizycznych w części literaturowej, w której opisuje procesy absorpcyjne i emisyjne, zjawiska fotofizyczne, agregaty J i H nie znalazłem ani jednego wzoru fizycznego. Moim zdaniem takie wzory i poprawna dyskusja przybliżeń, ograniczeń i spodziewanych efektów, które opisują byłoby wartościowe i stanowiłyby o fizycznym charakterze rozprawy. Jestem przekonany, że pogłębione definicje stanów elektronowych z uwzględnieniem rozkładu spinów, parzystości funkcji falowych i reguł wyboru rozjaśniłyby dalej omawiane molekularne procesy fotofizyczne. Przydałaby się definicja dipolowego momentu przejścia, poprawna i głębsza definicja agregatów J i H z uwzględnieniem kąta θ i kąta poślizgu, definicja molowego współczynnika absorpcji ϵ czy siły oscylatora f które można wyliczać teoretycznie, ale również znajdować z eksperymentów. Te definicje wraz z równaniami fizycznymi doprecyzowałyby poprawny, ale bardzo płytki opis podstawowych wartości mierzonych dla badanych związków i później diskutowanych w zbiorze publikacji przedstawianych jako rozprawa doktorska. Badając właściwości optyczne cząsteczek, nie sposób jest nie

wspomnieć o tensorze polaryzowalności α_{ij} z którego wyprowadza się makroskopowe liniowe wielkości optyczne i ich określa ich dyspersję, takie jak współczynnik załamania światła i współczynnik absorpcji. Pisząc o widmach spektroskopowych substancji w różnych rozpuszczalnikach oczekiwałbym dokładniejszego opisu poszerzenia spektralnego (homogenicznego i niehomogenicznego) i wpływu temperatury na kształt i siły oscylatora pasm absorpcji. Idąc troszeczkę dalej, w tym opisie zabrakło mi odniesienia do nieliniowej optyki na poziomie molekularnym, a więc dyskusji hiperpolaryzowalności β_{ijk} i γ_{ijkl} obecnie obliczanych standardowo metodami kwantowo-chemicznymi, a ważnymi np. w procesie dwukwantowej absorpcji. W tym kontekście muszę stwierdzić, że znacznie lepiej opisana i przedyskutowana jest część chemiczna rozprawy dotycząca opisu syntez kumaryn i ich pochodnych oraz charakterystyka uzyskanych nowych związków chemicznych.

Głównym celem pracy doktoranta, sformułowanym na stronie 15, była synteza oligomerów amido-kumarynowych oraz analiza wpływu ich struktury na właściwości optyczne. Zabrakło mi postawienia wyraźnej tezy pracy i jej obrony poprzez dyskusję uzyskanych wyników. Związki kumarynowe wybrano ze względu na ich dobrze znane w literaturze właściwości fotofizyczne (wydajną fluorescencję) i łatwość syntezy modularnej.

Do najważniejszych osiągnięć ocenianej rozprawy doktorskiej zaliczam:

1. Fotofizyczne badania bis-kumaryn z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym, które skutecznie redukuje ilość konformacji w tych strukturach. Teoretyczne badania przeprowadzone w tej grupie chromoforów wykazały istnienie dwóch bezradiacyjnych kanałów dezaktywacji energii stanów wzbudzonych, z których pierwszy powiązано ze skręceniem pierścieni jednostek kumarynowych a drugi z procesem ESPIT, czyli wewnątrzcząsteczkowym transferem protonu w stanie wzbudzonym.
2. Kompleksowe wielowymiarowe badania benzo[g]kumaryn, dla których wykazano, że emisja jest możliwa tylko w obecności stabilizującego efektu rozpuszczalnika. Zerwanie pierścienia laktonowego prowadzi do stożkowego przecięcia ze stanem podstawowym indukując bezradiacyjny zanik wzbudzenia elektronowego. Dla bis(benzo[g]kumaryny słaba fluorescencja jest wynikiem współzawodnictwa pomiędzy efektem solwatacyjnym separującym cząsteczki i wzmacniającym emisję a

efektem łączenia w stosy typu π prowadzącym do nie-emisyjnego stanu CT. W tej pracy obliczenia kwantowe i wyniki pomiarów zgadzają się doskonale

3. Syntezę cyklicznej tris-kumaryny i opis jej właściwości w porównaniu z bogatymi w różne stany konformacyjne niecyklicznymi tris-kumarynami.

Wymienione wyżej osiągnięcia potwierdzają słuszność podjęcia badań tej grupy związków i odkrycie ciekawych przestrzennych relacji pomiędzy właściwościami optycznymi a strukturą molekularną dimerów i trimerów kumarnowych.

W zasadzie nie mam uwag krytycznych do publikacji wchodzących w skład rozprawy ich wartość potwierdzili bowiem niezależni recenzenci powołani przez edytorów czasopism. Wszystkie publikacje, choć bardzo różne merytorycznie, pisane były według bardzo podobnego schematu: synteza zaplanowanych związków, charakterystyka widmowa absorpcji i emisji światła, zależność widm od polarności i lepkości rozpuszczalników i obliczenia teoretyczne wykonane dla zoptymalizowanych możliwych konformacji cząsteczek. Publikacjom tym zawsze towarzyszy wielostronicowy materiał badawczy zawierający widma NMR, pomiary czasów życia stanów wzbudzonych, pomiary rentgenowskie i wyniki obliczeniowe z diagramami rozkładu ładunku na cząsteczkach w różnych stanach wzbudzenia i różnych konformacjach. Szkoda, że w żadnej publikacji nie pojawiają się badania w niskich temperaturach, które mogłyby wnieść nowy wymiar do dyskusji wyników. Nie ma prób pomiarów optycznych w matrycach stałych (np. polimerowych czy szklistych). Rzadko zdarzają się pomiary emisji w funkcji stężenia by zaobserwować efekty np. potencjalnego tworzenia agregatów cząsteczkowych typu J lub H czy pośrednich. Nie było prób badań właściwości optycznych uzyskanych kryształów, dla których wyznaczono struktury i znaleziono grupy przestrzenne ani prób policzenia współczynników załamania światła czy absorpcji dla kryształu. Zmuszony jestem wskazać na błąd oznaczenia osi na wielu widmach prezentowanych w publikacjach. Doktorant używa oznaczenia λ (wavelength) i podaje jednostki w cm^{-1} . W takim przypadku poprawnie powinno być napisane „wavenumber” i oznaczone jako $\bar{\nu}$. W wielu przypadkach na górze znajduje się co prawda skala w nanometrach, ale zwykle jest ona nieopisana, a często nawet tego nie ma. W obliczeniowych wynikach prezentowanych w licznych tabelach pojawia się wartość momentu dipolowego, dobrze by było dla różnych konformacji molekularnych wyrysować także jego kierunek względem osi badanej cząsteczki, często jest to oczywiste, ale czasami nie. Obliczenia podają różnice energii pomiędzy stanami w eV a na większości rysunków są liczby falowe,

oczywiście przeliczenie jest znane, ale łatwiej porównywałoby się obliczenia z widmami, gdyby jedna z osi był opisana w eV.

W równaniu Lipperta-Mataga, wykorzystywanym w trzech publikacjach, występuje parametr a – promień wnęki Onsagera a jego wartość podana jest tylko w publikacji PCCP 2018. Jest to wielkość szacowana z masy cząsteczkowej i rozmiaru cząsteczki. Jak była ona wyliczana w każdym konkretnym przypadku – proszę o odpowiedź na obronie. Czy zawsze stosowano wnękę sferyczną, nawet do wydłużonych liniowych cząsteczek? Siłę oscylatora można policzyć z widm absorpcji poprzez całkowanie $\epsilon(\bar{\nu})$, czy takie obliczenia były prowadzone? Czy i jak mierzono wydajność kwantową fluorescencji?

W trakcie wykonywania pracy doktorskiej Pan Kielesiński pracował w zespole wybitnych naukowców, uczył się więc nowoczesnych metod syntezy chemicznej i charakteryzacji uzyskanych związków, wykonywał pomiary optyczne uzyskanych związków w rozpuszczalnikach i budował modele zjawisk fotofizycznych na podstawie zmian absorpcji i emisji cząsteczek w różnych środowiskach o zmiennej polarności i lepkości a ponadto poznał metodykę obliczeń kwantowo-chemicznych układów cząsteczek w ich różnych stanach konformacyjnych. Co więcej, nauczył się przygotowywania materiałów do publikacji naukowej i jej redakcji, co umożliwiło mu stać się samodzielnym pracownikiem nauki. Chciałbym wyróżnić tę pracę i nie zawahałbym się tak zrobić, gdyby stopień doktora nadawany był w dyscyplinie nauki chemiczne, jednakże w dyscyplinie nauki fizyczne mam odczucie, że w tej pracy jest za mało fizyki, idei fizycznych czy rozwiązania jakiegoś problemu fizycznego i o wyróżnienie, tylko z tego powodu, nie występuję.

Stwierdzam, że praca doktorska Pana mgr Łukasza Kielesińskiego jest dziełem oryginalnym, wartościowym naukowo a uzyskane nowe związki chemiczne i wyniki doświadczalne stanowią istotny wkład w rozwój fotofizyki układów amidokumarynowych.

Ponadto stwierdzam, że recenzowana rozprawa jak i dorobek naukowy jej Autora spełniają warunki ustawowe (artykuł 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r.) i normy akademickie dla prac doktorskich. Wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN o dopuszczenie Pana mgr Łukasza Kielesińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Andrzej Miniewicz

