

Jacek Waluk

Instytut Chemii Fizycznej PAN

Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Warszawa, 9.8.2020

Recenzja pracy doktorskiej mgr Łukasza Kielesińskiego

Praca doktorska mgr Łukasza Kielesińskiego, zatytułowana *Synteza i właściwości optyczne amido-kumaryn* wykonana została w ramach programu PRELUDIUM 13 NCN pod kierownictwem dwóch promotorów: prof. dr hab. Daniela Gryko z Instytutu Chemii Organicznej PAN oraz prof. dr hab. Andrzeja Sobolewskiego z Instytutu Fizyki PAN. Takie połączenie od razu sugeruje badania interdyscyplinarne, łączące syntezę organiczną ze spektroskopią i obliczeniami kwantowo-chemicznymi. Rozprawa potwierdza to oczekiwanie w całej pełni. Autor dokonał syntezy serii nowych związków, złożonych z podjednostek kumarynowych połączonych mostkami amidowym lub estrowymi. Tego rodzaju struktury wydają się atrakcyjne w kontekście możliwości ich użycia w konstrukcji materiałów ferroelektrycznych czy też komórek fotowoltaicznych. Aby do tego doprowadzić, konieczne są szczegółowe badania podstawowe, pozwalające dokładnie zrozumieć fotofizykę takich związków. Nie jest to zadanie łatwe, bo należy przy tym uwzględnić możliwość przenoszenia, po wzbudzeniu elektronowym, energii lub/i elektronu, fototautomeryzacji, współobecności form konformerycznych, czy wreszcie efektów związanych z tworzeniem wewnątrz- lub międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.

Mgr Kielesiński zdecydował się na nietradycyjną formę rozprawy – przedstawienie monotematycznego cyklu publikacji opatrzonego komentarzem. W skład rozprawy weszły

cztery publikacje w bardzo dobrych czasopismach: dwie w *Chemistry- A European Journal* i dwie w *Physical Chemistry Chemical Physics*. Mgr Kielesiński jest pierwszym autorem we wszystkich z nich. Jest również współautorem dwóch innych publikacji o podobnej tematyce.

Muszę przyznać, że nie jestem zwolennikiem takiej formy, ponieważ zadanie recenzenta jest w tym przypadku znacznie trudniejsze niż przy ocenianiu tradycyjnych rozpraw. Chodzi tu zwłaszcza o ocenę samodzielności naukowej doktoranta oraz stopnia opanowania i zrozumienia stosowanych przez niego metod, a wreszcie umiejętności analizy danych. Próbowałem to zrobić analizując napisany przez doktoranta komentarz, a konkretnie część zatytułowaną *Przewodnik po rozprawie doktorskiej*. Ta część jest objętościowo raczej skromna, liczy bowiem w sumie 44 stron, w tym sekcja *Wyniki własne* – 19 stron. Poniżej przedstawię pewne krytyczne uwagi dotyczące tego „przewodnika”. Przy czytaniu publikacji z *Chem. Eur. J.* wydawało mi się przez chwilę, że uzyskam pomoc w ocenie wkładu doktoranta w te prace, ponieważ każda z nich zawiera fragment o nazwie *Author Contributions*. Ale tu nastąpiła niespodzianka. W obu przypadkach brakuje w tym wykazie jednego z autorów: jest to ta sama osoba – profesor Gryko, który jest jednym z autorów-korespondentów. Nie wiem więc, na ile wiarygodne są te dane. Jeśli założyć, że jednak tak, to wynika z nich, że mgr Kielesiński odgrywał główną rolę w badaniach, co oznacza zarówno syntezę, jak i pomiary spektralne. Potwierdza to fragment podsumowujący *Przewodnik po rozprawie*, w którym doktorant pisze: „otrzymałem serię barwników zbudowanych z połączonych ze sobą chromoforów kumarynowych. Dla wszystkich układów przeprowadziłem zaawansowane pomiary spektroskopowe oraz zostały wykonane obliczenia teoretyczne”.

Nie mam wątpliwości, że głównym osiągnięciem doktoranta jest sukces syntetyczny: otrzymanie serii nowych, racjonalnie zaprojektowanych i bardzo ciekawych układów.

Stworzyło to możliwości dalszych badań, spektroskopowych i fotofizycznych. Ich wyniki nie zawsze są jednoznaczne, ale nie jest to zarzut, a jedynie stwierdzenie, możliwego do przewidzenia jeszcze przed syntezą, niezwykle skomplikowanego zachowania tych związków w stanie wzbudzonym, w szczególności zależności fotofizyki od takich parametrów jak polarność, protyczość, czy lepkość rozpuszczalnika. Dla przykładu, w dimerze kumarynowym opisanym w pracy w *Chem. Eur. J.* w roku 2019 możliwe są w stanie podstawowym trzy, a w najniższym singletowym stanie wzbudzonym aż cztery klasy konformerów, a każdą z nich tworzy kilka nieco innych form. Przypisanie, w takim przypadku, emisji określonej formie jest zadaniem nietrywialnym.

Ciekawym pomysłem było usztywnienie cząsteczki poprzez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe pomiędzy grupą CO a grupą NH łącznika. Pozwoliło to uprościć równowagi konformeryczne, ale z drugiej strony wprowadziło dodatkowy kanał dezaktywacji w postaci fotoindukowanego wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu. Kolejną ciekawą modyfikacją było zastąpienie łącznika amidowego estrowym, co usunęło wiązanie wodorowe.

Podobnego typu podejście zastosowano do syntezy struktur złożonych z trzech podjednostek kumarynowych. Otrzymano związek zarówno z zawadą steryczną, jak i stabilizowany przez wiązania wodorowe.

Ostatni z serii otrzymanych związków to dimer zbudowany z podjednostek benzo[g]kumarynowych. Szczegółowa analiza wyników badań spektroskopowych i obliczeń pozwoliła zapostulować obecność zarówno emitującego stanu lokalnie wzbudzonego, jak i ciemnego stanu z przeniesieniem ładunku.

Część *Przewodnika po rozprawie doktorskiej* poświęcona syntezie bardzo mi się podobała. Mam natomiast kilka krytycznych uwag odnośnie fragmentu, który opisuje wpływ rozpuszczalnika na widma absorpcji i emisji. Autor stwierdza, że kiedy wzrasta polarność rozpuszczalnika, energia przejścia $\pi\pi^*$ rośnie, natomiast przejścia $n\pi^*$ maleje. W rzeczywistości jest na ogół odwrotnie. Wzbudzenie elektronowe nie „indukuje” promocji elektronu z orbitalu o niższej na orbital o wyższej energii: to „przejście” stanowi właśnie istotę wzbudzenia elektronowego. Nie jest też ogólną regułą, że przejścia typu $\pi\pi^*$ charakteryzują się krótkimi czasami życia fluorescencji.

Wreszcie, dużą niezręcznością jest stwierdzenie, że tworzenie stanów TICT (*twisted intramolecular charge transfer*) zaobserwowane zostało po raz pierwszy przez Lipperta. Owszem, zaobserwował on konsekwencję tego procesu – podwójną fluorescencję, ale interpretował on jej występowanie zupełnie inaczej. Prawidłowa interpretacja została zaproponowana w pracy Rotkiewicz, Grellmana i Grabowskiego z roku 1973, zresztą cytowanej przez doktoranta.

Pomimo tych kilku uwag i wspomnianych powyżej trudności w ocenie kompetencji doktoranta, uważam doktorat mgr Kielesińskiego za bardzo dobry. Na szczególne podkreślenie zasługuje połączenie racjonalnej syntezy z porządnymi badaniami spektroskopowymi oraz z zaawansowanymi technikami obliczeniowymi. W moim przekonaniu tak właśnie powinny wyglądać nowoczesne doktoraty, chociaż upierałbym się przy tradycyjnej formie opisu i analizy otrzymanych wyników.

Podsumowując: nie mam wątpliwości, że rozprawa doktorska mgr Łukasza Kielesińskiego spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane doktorantom (ustawa z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy - Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach

naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw (Dz.U. 2011 nr 84 poz. 455)). Wnoszę o dopuszczenie mgr Łukasza Kielesińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jacek Waluk

