



WMP
SNS
UKSW

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy,
Szkoła Nauk Ścisłych
UNIWERSYTET KARDYNAŁA
STEFANA WYSZYŃSKIEGO
W WARSZAWIE

Prof. dr hab. Joanna Sadlej
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Instytut Nauk Chemicznych
Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego
ul. Wójcickiego 1/3, 01-938 Warszawa

Warszawa, 20.09.2021

Recenzja

rozprawy doktorskiej pani mgr Mercedes Kukulka

pt. „Theoretical investigations on absorption and luminescence properties of selected organic species for potential applications in optoelectronics”

Celem badań w spinającej fizykę, chemię i inżynierię dziedzinie, zwanej fotoniką molekularną, jest projektowanie elektronicznych i optycznych urządzeń wykorzystujących fotowłaściwości związków chemicznych. W chemii i biochemii jedną z najbardziej ciekawych reakcji jest przeniesienie protonu pomiędzy dwoma miejscami znajdującymi się w jednej lub w dwóch różnych molekułach (wewnątrz- lub między-molekularne przeniesienie protonu). Wykonano wiele badań teoretycznych i doświadczalnych w celu poznania mechanizmu reakcji przeniesienia protonu i przypuszcza się, że to zjawisko odgrywa istotną rolę podczas przenoszenia protonu w wielu ważnych reakcjach biochemicznych.

Współczesna chemia - to nie tylko „podglądanie natury”, czyli badanie i objaśnianie mechanizmów reakcji znanych w naturze, ale także projektowanie nowych związków i reakcji w celu uzyskiwania praktycznej realizacji pomysłów tworzenia nowych molekularnych urządzeń. Stąd mamy dziś i „chemię supramolekularną” i „elektronikę molekularną”.

Podstawową ideą konstrukcji urządzeń z dziedziny elektroniki molekularnej jest zaprojektowanie przełączników molekularnych. Molekularnymi przełącznikami mogą być nano-przełączniki, skonstruowane z cząsteczek, które mogą istnieć w dwóch lub więcej formach; a formy te są dostatecznie stabilne, aby w sposób odwracalny jedna forma mogła przechodzić w drugą. Większość zaproponowanych mechanizmów – to optyczne przełączanie, kiedy pod wpływem światła następują zmiany konformacji cząsteczki (jak izomeryzacja cis-trans, keto-enolowa, lub otwarcie pierścieni). Znane są także nie-optyczne przełączniki, np. odwracalne reakcje redoks, lub także tworzone inne funkcjonalne materiały.



Przedstawiona mojej ocenie rozprawa doktorska reprezentuje kolejny etap realizacji badań w dziedzinie układów zawierających związki o rozbudowanej strukturze elektronowej, układów, które mogą mieć znaczenie w rozwijającej się optoelektronice. Rozprawa doktorska pani mgr Mercedes Kukulka reprezentuje jeden z kolejnych etapów realizacji badań struktury i właściwości spektroskopowych takich molekuł prowadzonych od szeregu lat pod kierunkiem dr hab. Mariusza Mitoraja, prof. UJ i pod opieką dr hab. Moniki Srebro-Hooper, prof. UJ.

Układ pracy doktorskiej:

Przedstawione w rozprawie doktorskiej badania własne Autorka prowadzi w kierunku badań struktury i właściwości fizyko-chemicznych wybranych grup związków interesujących z punktu widzenia fotofizyki i fotochemii, w szczególności ich właściwości, które mogą ulegać odpowiednim zmianom pod wpływem zmian ich struktury elektronowej.

Do pierwszej grupy (A) Autorka zaliczyła zasady Schiffa zawierające w pozycji *orto* grupę O-H, z podstawnikami arylowym i alkilowym w pierścieniu aromatycznym. Te związki chemiczne znane są od dziesięcioleci jako tworzące silne wewnątrz-molekularne wiązania wodorowe RAHB (ang. resonance-assisted-hydrogen-bonding) O-H...N. Aby uzupełnić opis zasad Schiffa Autorka przeprowadziła analizę metodą ETS-NOCV i EDDB opracowaną na Wydziale Chemii UJ jako metody dedykowane analizie gęstości elektronowej, delokalizacji wiązań i opisu przy pomocy tzw. orbitali naturalnych. Oprócz widm absorpcyjnych bardzo cenne wiadomości dostarczają widma emisyjne zasad Schiffa, w których obserwować można mechanizm foto-dezaktywacji znany w literaturze jako wewnątrz-molekularne przeniesienie protonu z wzbudzonego stanu elektronowego o konfiguracji enol (ang. ESIPT-excited state proton-transfer reactions) do formy keto, z którego to stanu następuje emisja. Jest to mechanizmu, dzięki któremu można zrealizować molekularny przełącznik w przypadku nierozbudowanych cząsteczek. Do wspomnianego mechanizmu dołączyć można następny etap, polegający na wewnątrz-molekularnym przeniesieniu ładunku (ang. TICT-twisted intermolecular charge-transfer mechanism), czyli przeniesienie elektronu z donora do akceptorowej części cząsteczki, czemu towarzyszy wewnątrz-molekularna rotacja podstawnika i powrót układu do stanu podstawowego elektronowego na drodze przejścia bezpromienistego. Do tych dwóch procesów dołączyć można jeszcze przypadek foto-indukowanego przeniesienia elektronu (ang. PET – photoinduced electron transfer), np. elektrony z wolnej pary elektronowej atomu azotu LP(N). Należy wspomnieć, że procesy powyższe, szczególnie ESIPT i TICT były szeroko dyskutowane w serii publikacji prof. dr hab. A. Sobolewskiego z zespołem.



Drugą grupę związków chemicznych (B), którą zajęła się Autorka stanowią 3-fenylopirazolo[3,4-b]chinoliny (PQs), dla których widma emisyjne zależą bardzo mocno i ciekawie od właściwości elektrono-donorowych podstawników. Właściwości fotoluminescencyjne tej grupy związków są znacznie mniej zbadane, dlatego Autorka wykonała badania szeroko zakrojone.

Związki heliocenowe stanowią trzecią grupę (C). Te związki są chiralne, Autorka zatem omówiła nie tylko widma emisyjne UV-Vis, ale także widma ECD (ang. elektronowy dichroizm kołowy) i CPL (ang. circularly polarized luminescence).

Badania dla wymienionych trzech grup związków prowadzone były dwutorowo:

- (I) metodami chemii kwantowej DFT i TD-DFT uzupełnione szacowaniem wpływu rozpuszczalnika w ramach modelu COSMO i PCM dla stanów wzbudzonych elektronowych. Obliczone zostały optymalne parametry geometrii i ich energii, widma UV-Vis, ECD, CPL oraz obliczone zostały także widma ^1H i ^{13}C -NMR. Najczęściej wykorzystywane były bazy Pople'a lub Dunninga. W Tabelicy 3.1 na str. 32 Autorka bardzo starannie podsumowała wszystkie wybrane metody, wykorzystywane bazy funkcyjne i nazwy stosowanych dodatkowych modeli.
- (II) przytoczone w pracy widma adsorpcyjne i luminescencyjne stanowią drugi tor badań własnych Autorki.

Uwagi i komentarze ogólne:

Przechodzę do omówienia najważniejszych wyników badań Pani Doktorantki. Na początku warto zaznaczyć, że praca jest wyjątkowo dobrze napisana od strony narracyjnej i edytorskiej. Bardzo to ułatwia czytanie i podążanie za poszczególnymi jej elementami. Praca zawiera z jednej strony aspekty teoretyczne dotyczące nowych związków, ale także wyniki te są konfrontowane z wieloma widmami spektroskopowymi i innymi aspektami doświadczalnymi. Na pozytywne odnotowanie zasługuje część teoretyczna, która stanowi w przystępny sposób przedstawione wprowadzenie do tematyki badawczej pracy, jak też opis grup związków badanych przez Autorkę. Założenia i cel pracy zostały przedstawione bardzo przejrzysto, co również warto jest podkreślić.

W grupie (A) omawiane są trzy podgrupy związków, wszystkie są przykładami zasad Schiffa. Autorka omawia je kolejno w rozdziałach numerach 4, 5 i 6. Pierwszy to tautomeiry enol i *cis*-keto różnych pochodnych w rodzinie *ortho*-hydroxyaryli zasady Schiffa. Badania dla różnych podstawników wykazały, że siła efektu RAHB, czyli wzmocnienie wewnątrz-molekularnego wiązania wodorowego O-H...N może być modulowana przez podstawnik w pozycji *para*.



Przykładem takiej sytuacji jest np. podstawnik NO_2 faworyzujący formę *cis*-keto związku, co prowadzi do aktywacji elektronowych przejść typu CT w widmie UV-Vis.

Problem drugi - nazwa nowej zasady Schiffa 1-[(benzo[1,3]diokso[4-ylometylo]hydrazonometylo]naftalen-2-ol, która jest chemosensorem do detekcji jonów Zn^{2+} i odpowiedź na pytanie, dlaczego ten związek może spełniać rolę detektora jonów? Powody mogą być dwa: silne oddziaływanie pomiędzy zasadą a jonem Zn^{2+} może być odpowiedzialne za obserwowaną fluorescencję, ponadto to oddziaływanie ogranicza wewnątrz-molekularną rotację i tłumy efekt PET z powodu na znaczne oddziaływanie wolnej pary elektronowej azotu LP(N) z jonem Zn^{2+} .

Trzeci problem w grupie A reprezentują 1-[(fenylo[4-ylometylo]hydrazonometylo]naftalen-2-olu zasady Schiffa, które mają ten sam fluorofor i część łączącą, lecz różnią się tzw. grupą kontrolującą (Rozdział 6). Ta grupa związków wykazuje sygnały wygaszonej fluorescencji zachodzącej wg mechanizmu ESIPT-TICT-PET. Rozbudowane obliczenia stanów wzbudzonych S_1 metodą TD-DFT dla dużej serii związków ze zmiennymi grupami kontrolującymi pokazały, że brak fluorescencji lub słabe widmo emisyjne związane jest z względnymi populacjami trzech typów struktur. Autorka starannie omawiając poszczególne przypadki formułuje końcowy wniosek: foto-fizyczne właściwości tej podgrupy związków zależą przede wszystkim od zdolności utworzenia niekwalencyjnych wewnątrz-molekularnych oddziaływań przez badane podstawniki z grupy kontrolującej. Zgodnie z powyższymi przewidywaniami, obecność oddziaływań C-H...O i C-H...N najefektywniej blokuje wewnątrz-molekularną rotację.

Grupa B opisana w Rozdziale 7 zawiera opis badania związku 3-fenylpirazolo[3,4-b]chinolina (PQ). Związek ten wykazuje wysoką fluorescencję w obszarze niebieskim i niebiesko-zielonym, może być zatem stosowany jako sensor lub materiał luminescencyjny w diodach OLED.

Ostatnią grupę C stanowią heliceno-podobne związki, chiralne pomimo braku centrum stereogenicznego. Są to związki badane ze względu na potencjalne zastosowania w nanotechnologii i przy prowadzeniu syntezy asymetrycznej oraz jako optoelektroniczne przełączniki i związki wykazujące nieliniowe efekty optyczne (ang. NLO). Autorka badała wpływ modyfikacji szkieletu chiralnego na właściwości chiralne metodą TD-DFT. Zaobserwowała również, że usztywnienie struktury geometrycznej i wzmocnienie delokalizacji elektronów typu π -elektronów prowadzi do wzmocnienia optycznej aktywności związków (czyli wartości parametrów OR, intensywność przejść ECD i CPL).

Po przeczytaniu całości pracy doktorskiej Pani Doktorantki nasuwa się myśl: we wszystkich analizowanych grupach związków chemicznych w jednej kolumnie można by wypisać obserwacje



WMP
SNS
UKSW

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy,
Szkoła Nauk Ścisłych
UNIWERSYTET KARDYNAŁA
STEFANA WYSZYŃSKIEGO
W WARSZAWIE

doświadczalne z danych spektroskopowych i odpowiednie właściwości fotoptyczne, a w drugiej kolumnie można by podać szereg właściwości geometrycznych i cechy struktury elektronowej, otrzymane z obliczeń kwantowych, charakteryzujące te związki. Być może dałoby się opracować wielowymiarowe zestawy danych doświadczalnych oraz dyskryptorów molekularnych (HOMO, LUMO, ETS-NOCV, parametry widm. ect) do opisu zjawisk przeniesienia protonów? Generalnie przedstawione podejście może pozwalałoby numerycznie identyfikować elementy zależności pomiędzy strukturą tych związków, a ich aktywnością i właściwościami fotoptycznymi.

Podsumowanie:

Wysoko oceniam przedstawioną mi do recenzji pracę doktorską Pani Mercedes Kukulka. Ciekawa tematyka, jak też wyszukany i bogaty aparat metodyczny z chemii kwantowej i z spektroskopii zasługuje na uznanie. Także, rozwijanie elementu nowości naukowej w postaci wykorzystywania podejścia metodycznego opisującego wyraźną korelację pomiędzy strukturą związku a właściwościami fotoptycznymi. Wyniki badań przeprowadzonych przez Panią Doktorantkę zawarte w pracy doktorskiej zostały już opublikowane w pięciu wieloautorskich artykułach wydrukowanych w prestiżowych czasopismach. Należy także wspomnieć, że Pani Mercedes Kukulka jest ponadto współautorką siedmiu wieloautorskich publikacji naukowych opublikowanych w latach 2017-2021.

Moim zdaniem praca doktorska Pani Mercedes Kukulki wyróżniająco spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w Art. 13 ust.1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2017 r. poz. 1789). Praca świadczy, że Pani Doktorantka ma dużą wiedzę teoretyczną (metody obliczeniowe chemii kwantowej) i praktyczną (metody spektroskopii molekularnej) w dziedzinie chemii oraz wykazuje dojrzałość naukową w krytycznym analizowaniu wyników. Z podanych wyżej względów wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Pani mgr Mercedes Kukulki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Joanna Sadlej



WMP
SNS
UKSW

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy,
Szkoła Nauk Ścisłych
UNIWERSYTET KARDYNAŁA
STEFANA WYSZYŃSKIEGO
W WARSZAWIE

Prof. dr hab. Joanna Sadlej
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Instytut Nauk Chemicznych
Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego
ul. Wójcickiego 1/3, 01-938 Warszawa

Warszawa, 20.09.2021

WNIOSEK

***o przeprowadzenie postępowania w sprawie wyróżnienia pracy doktorskiej
pani mgr Mercedes Kukulka
pt. „Theoretical investigations on absorption and luminescence properties of
selected organic species for potential applications in optoelectronics”***

Jako recenzent wyżej wymienionej rozprawy doktorskiej Pani mgr Mercedes Kukulki podsumowuję w punktach najważniejsze, moim zdaniem, osiągnięcia Pani Doktorantki:

1. Celem nadrzędnym rozprawy doktorskiej była próba opracowania modelu łączącego wpływ modyfikacji geometrycznych i właściwości fotochemicznych związków chemicznych do konstrukcji nowych układów o pożądanych właściwościach fotooptycznych. Opracowanie i zastosowanie tego podejścia zostało w pracy przedstawione w odniesieniu do trzech grup związków, które mają zastosowania w optoelektronice. Z tego punktu widzenia można powiedzieć, że przedstawiana praca mieści się w specjalności określonej jako „optoelektronika”.
2. Badania opisane w rozprawie doktorskiej są już opublikowane w pięciu wieloautorских publikacjach w czołowych czasopismach z chemii fizycznej. Ponadto, oprócz wymienionych publikacji, Pani Kukulka jest współautorem siedmiu następných artykułów, opublikowanych w latach 2019-2021. Wymienione fakty świadczą o bardzo dużej aktywności naukowej pani Doktorantki, Jej zaangażowaniu w badania poświęcone fotoaktywnym związkom, które obecnie należą do krainy szybko się rozwijającej jest już widoczne.
3. Jak napisałam w recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr Kukulki, rozprawa jest bardzo dobrze napisana zarówno od strony narracyjnej jak i edytorskiej. Nie było to łatwe, bowiem praca zawiera bardzo dużo wyników obliczeń kwantowych i zarejestrowanych różnych typów widm molekularnych. Widać już od początku jej szkielet, którego Autorka najwyraźniej ściśle się trzymała. Pomimo dużego materiału, praca napisana jest przejrzysto i logicznie.

Podsumowując, ciekawa tematyka, jak też i szeroki aparat metodyczny wraz z opublikowanymi już wynikami pokazują siłę predykcijną i moim zdaniem, zasługują na wyróżnienie pracy doktorskiej Pani Mercedes Kukulki.

Joanna Sadlej