



Białystok, 13.12.2024 r

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Pauliny Jurek pt. „Synteza i badanie właściwości luminescencyjnych rezorcyn[4]arenów”, przedstawiona w formie cyklu publikacji wraz z opisem, sporządzona w odpowiedzi na pismo zastępcy dyrektora ds. naukowych Instytutu Chemii Organicznej PAN w Warszawie prof. dr. hab. Jacka Młynarskiego z dnia 14 października 2024 roku.

Praca doktorska Pani mgr Pauliny Jurek wykonana została w Instytucie Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod kierunkiem prof. dr hab. Agnieszki Szumnej.

Przedstawiona do recenzji praca stanowi spójny tematycznie cykl trzech publikacji dotyczących poszukiwania i badania właściwości nowych związków luminescencyjnych na bazie rezorcynarenów, określenia zdolności wiążących różnych cząsteczek/jonów gości oraz ustalenia mechanizmów tych procesów za pomocą eksperymentów i obliczeń teoretycznych.

Podjęta tematyka badań jest bardzo aktualna i budząca zainteresowanie ze względu na możliwości tworzenia nowych układów supramolekularnych, mogących znaleźć zastosowanie jako receptory „turn-on” dla kationów, receptory CH dla anionów oraz składniki luminescencyjne w koncentratorach słonecznych LSC. Poszukiwania nowych układów, ich charakterystyka z wykorzystaniem różnych technik fizykochemicznych pozwalają na rozwiązanie ważnych zagadnień chemii organicznej w tym chemii supramolekularnej oraz fotochemii i chemii materiałowej.

Dostarczona do recenzji praca jest w formie cyklu trzech publikacji wraz z opisem i zawiera 68 stron autoreferatu. Opis obejmuje przewodnik, w którym zamieszczono „Cel i założenia pracy” (2 strony), obszerny jak na przewodnik po publikacjach „Wstęp literaturowy” (33 strony). W rozdziale „Badania własne” (32 strony) krótko przedstawione zostały wyniki prac autorskich oraz obliczeń teoretycznych, których autorami byli współautorzy publikacji włączonych do cyklu. Opis uzupełniają „Streszczenie w języku polskim” (1 strona) oraz „Streszczenie w języku angielskim” (1 strona). Kolejne części to „Spis publikacji i wystąpień konferencyjnych” (1 strona) oraz „Wykaz



skrótów” (2 strony) i Bibliografia (4 strony). Dodatkowo do pracy załączone zostały kopie publikacji oraz oświadczenia współautorów.

Tytuł rozprawy odpowiada tematyce załączonych publikacji. Artykuły zostały opublikowane w latach 2023-2024, wszystkie w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i bardzo dobrym współczynniku oddziaływania IF: J. Mater. Chem. C, (IF 5,7; MNiSW 140), Chem. Commun. (IF 4,3; MNiSW: 200), Chem. Eur. J. (IF 7,9; MNiSW: 140). Doktorantka jest pierwszym autorem w tych pracach. Oświadczenia Doktorantki oraz współautorów opublikowanych prac wskazują na wiodącą rolę Pani Pauliny Jurek w prowadzonych badaniach. Wynika z nich jednoznacznie, że większość eksperymentów i analiz jest jej autorstwa. Brała Ona również aktywny udział w pracach związanych z przygotowaniem manuskryptów oraz odpowiedzi na recenzje.

Wszystkie prace wchodzące w skład rozprawy doktorskiej zostały poddane wnikliwej ocenie recenzentów na etapie edytorskim i zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej. Z przyjemnością mogę nadmienić, że są to dobrze udokumentowane i solidne prace o charakterze eksperymentalnym. Wnioski dotyczące ustalenia struktur związków uzyskano w oparciu o kilka niezależnych badań. Badania właściwości optycznych związków są przeprowadzone z dużą starannością i poparte obliczeniami kwantowo-mechanicznymi oraz obliczeniami DFT. W związku z powyższym uważam, że moja rola jako recenzenta powinna ograniczyć się do oceny zgodności celu badań/zagadnień badawczych z osiągniętymi, przedstawionymi w autoreferacie, wynikami.

W części literaturowej przewodnika po publikacjach Doktorantka zawarła informacje na temat zjawiska luminescencji, w tym fluorescencji i fosforescencji oraz przedstawiała podstawowe pojęcia z tym związane. Wyjaśniła mechanizmy luminescencji w procesach rozpoznawania cząsteczek w układach gość-gospodarz, takie jak tworzenie ekscypleksów i ekscymerów, transfer energii FRET, fotoindukowany transfer elektronów (PET) oraz wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku (ICT). Omówiła również mechanizmy hamowania rotacji oraz zjawisko ESIPT, związane z przeniesieniem protonu w stanie wzbudzonym, a także metodę IDA wykorzystującą wypieranie barwnika. Szczególna uwaga została poświęcona makrocyklicznym związkom luminescencyjnym, które pełnią rolę receptorów w detekcji różnych cząsteczek. Przedstawione zostały różne rodzaje rezorcynarenów – monopodstawione, dipodstawione, tetrapodstawione oraz ich zastosowanie w tworzeniu związków metaloorganicznych i polimerów koordynacyjnych.



Przedstawione zestawienie jest doskonałym wprowadzeniem do tematyki poruszanej w pracy i pozwala na stwierdzenie, iż Kandydatka jest dobrze zorientowana w literaturze przedmiotu.

W kolejnym rozdziale Doktoranta przedstawiała cele, założenie i wyniki swojej pracy eksperymentalnej oraz badań fizykochemicznych.

Za najważniejsze i najciekawsze wątki kierunkowe zgodne z postawionymi celami uważam:

1. Zaprojektowanie i uzyskanie nowych związków makrocyklicznych opartych na szkielecie rezorcyn[4]arenu i zawierających ugrupowania benzimidazolowe o właściwościach fotofizycznych oraz ich monomerów.
2. Udowodnienie, że za duże przesunięcie batochromowe pasm emisji (do 170 nm w roztworze, do 182 nm w cieple stałym) odpowiada zjawisko przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT). Natomiast analogiczne monomery wykazywały zjawisko podwójnego przeniesienia protonu (ESDPT).
3. Wykazanie, że uzyskane związki oparte na fluoroforach 2-(2'-rezorcyno)benzimidazolu (RBI) cechują się selektywną odpowiedzią fluorescencyjną typu "turn-on" na kationy organiczne, zwłaszcza po dideprotonowaniu. Związki wiązały kationy tetraalkiloamoniowe co, w wyniku zahamowania wewnątrzcząsteczkowej rotacji, prowadziło do wzrostu intensywności emisji.
4. Wykazanie, że uzyskane kawitandy T-RBI wykazują selektywność w stosunku do anionów. Badania potencjału elektrostatycznego szkieletu (wysokie momenty dipolowe, do 35 D) pozwoliły na poszerzenie wiedzy na temat miejsca interakcji. Stwierdzono, że preferowane jest wiązanie anionów Cl⁻ w górnej obręczy, natomiast Br⁻ w dolnej obręczy makrocyklu.
5. Zsyntezowane związki mogą zostać zastosowane jako selektywne receptory neuroprzekaźnika acetylocholinyl.
6. Wykazanie, że bliskość przestrzenna jednostek luminoforów w strukturach makrocyklicznych umożliwia przenoszenie protonu między jednostkami, prowadząc do tautomerów z naprzemiennie położonymi jednostkami o przeciwnych ładunkach, co jest kluczowym mechanizmem wpływającym na właściwości luminescencyjne tych związków.
7. Zastosowanie luminescencyjnych rezorcyn[4]arenów w matrycach polimerowych PMMA pozwoliło uzyskać przezroczyste, luminescencyjne polimery, które wykazują zjawisko



przeniesienia protonu, a ich właściwości świetlne umożliwiają wykorzystanie ich jako luminescencyjne koncentratory światła (LSC).

8. Odkrycie, że proces generowania form kationowych i związane z tym przesunięcie Stokesa oraz intensywność fluorescencji są wzmocnione w matrycach polimerowych, dzięki ograniczającemu wpływowi środowiska.

Po lekturze załączonych prac oraz przedstawionych w autoreferacie celów stwierdzam, że Doktorantka wykazała się biegłością w stawianiu hipotez i celów oraz skutecznością w ich realizacji. Rozprawę cechuje bardzo wysoki poziom naukowy i poznawczy. Zakres wykonanej, przez Doktorantkę, pracy badawczej, tj. opracowanie metod syntezy oraz zbadanie właściwości fotofizycznych uzyskanych związków wymagało gruntownej wiedzy teoretycznej i umiejętności preparatywnych. Pragnę zwrócić uwagę na doświadczenie i umiejętności Doktorantki w zakresie wykorzystania metod fizykochemicznych. Począwszy od wykonania pełnej charakterystyki i udowodnienia struktur uzyskanych produktów poprzez badania właściwości optycznych. Zastosowane techniki umożliwiły szczegółowe zbadanie strukturalnych i fotofizycznych właściwości makrocyclicznych luminoforów oraz ich zachowania w różnych warunkach chemicznych i środowiskowych. Było to kluczowe dla zrozumienia mechanizmów ich działania i potencjalnych zastosowań.

Przedstawiony do recenzji przewodnik wraz z publikacjami, jest przykładem bardzo dobrej pracy doktorskiej, w której dominującą rolę odgrywa praca syntetyczna poparta badaniami właściwości fotofizycznych oraz obliczeniami teoretycznymi (wykonywanymi przez współautorów publikacji).

Z uwagi na to, że rozprawę stanowi cykl publikacji, w których opisane zostały badania nad nowymi związkami fluorescencyjnymi uprzejmie proszę o komentarz i dyskusję.

1. *Jakie były największe wyzwania podczas syntezy związków makrocyclicznych? Czy możliwe są dalsze modyfikowanie szkieletu rezorcyn[4]arenu w celu uzyskania jeszcze bardziej złożonych struktur o innych/lepszych właściwościach fotofizycznych? Czy rozważała Pani inne pochodne?*
2. *Jakie inne kationy organiczne poza tetraalkilamoniami można by wykrywać za pomocą opracowanych sensorów? Czy sensory te mogłyby znaleźć zastosowanie w medycynie lub diagnostyce?*
3. *Czy widzi Pani potencjał do zastosowania swoich badań w praktycznych aplikacjach optycznych, np. w laserach lub diodach OLED?*



4. *Jakie są główne zalety uzyskanych przez Panią materiałów polimerowych w porównaniu z innymi materiałami stosowanymi w luminescencyjnych koncentratorach światła?*

Wniosek końcowy

Podsumowując, stwierdzam, że pracę doktorską oceniam bardzo wysoko. Doktorantka prawidłowo ustaliła plan i metodykę prowadzonych badań. Wykazała się umiejętnościami samodzielnego prowadzenia pracy naukowej i wyboru odpowiednich do przedmiotu badań technik fizykochemicznych. Praca doktorska pani mgr Pauliny Jurek zawiera wymagane w rozprawach doktorskich elementy nowości naukowej, co zostało dodatkowo udokumentowane artykułami opublikowanymi w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym znajdującymi się na liście filadelfijskiej.

Wyniki uzyskane przez Panią mgr Jurek są oryginalne, a rozprawa wnosi istotny wkład w rozwój chemii organicznej. Dodatkowo przedstawione osiągnięcia stanowią fundament dla dalszych badań w obszarach takich jak chemia materiałów, fotonika, chemia supramolekularna oraz projektowanie nowych materiałów do zastosowań w czujnikach, receptorach i technologii optycznej.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca mgr Pauliny Jurek pt. Synteza i badanie właściwości luminescencyjnych rezorcyn[4]arenów” spełnia wszystkie wymagania zawarte w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595, z późn. zm.) oraz w związku z art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. i zwracam się do wysokiej Rady Naukowej Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie Pani mgr Pauliny Jurek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny badań i ich nowatorski charakter wnoszę o wyróżnienie rozprawy.

Agnieszka Z. Wilczewska