

Poznań, dnia 07.12.2024r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

Synteza i badanie właściwości luminescencyjnych rezorcyn[4]arenów

Mgr Paulina Jurek

Wprowadzenie

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr Pauliny Jurek pt. „*Synteza i badanie właściwości luminescencyjnych rezorcyn[4]arenów*” została zrealizowana w Instytucie Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod kierunkiem prof. dr hab. Agnieszki Szumnej. Rozprawa podejmuje istotny problem naukowy, jakim jest projektowanie, synteza i charakterystyka makrocyklicznych receptorów luminescencyjnych opartych na rezorcyn[4]arenach. Badania mają kluczowe znaczenie dla rozwoju chemii supramolekularnej, nowoczesnych receptorów/sensorów oraz materiałów do technologii optoelektronicznych. Szczególną wartość mają wyniki dotyczące zjawiska wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT, z ang. *Excited State Intramolecular Proton Transfer*) i jego zastosowania w detekcji chemicznej oraz w projektowaniu zaawansowanych materiałów luminescencyjnych. Zdefiniowane w pracy doktorskiej zadania posiadają wyraźnie zaznaczony charakter interdyscyplinarny i poznawczy, a podjęte przez Doktorantkę badania w tym obszarze są w pełni uzasadnione naukowo.

Struktura i zawartość pracy

Rozprawa doktorska ma formę monotematycznego cyklu publikacji, tzw. ‘spinki’, który obejmuje:

- Cel i założenia pracy oraz wprowadzenie literaturowe, przedstawiające aktualny stan wiedzy na temat zjawiska luminescencji, mechanizmów ESIPT, FRET i PET, a także roli makrocyklicznych receptorów w chemii supramolekularnej.
- Wyniki badań własnych, przedstawione w trzech publikacjach naukowych, stanowiących podstawę przedłożonej do oceny pracy:



- „Recognition-Induced Enhanced Emission of Core-Fluorescent ESIPT-type Macrocycles” (*Chemistry – A European Journal*, 2023),
 - „Remote control of anion binding by CH-based receptors” (*Chemical Communications*, 2024),
 - „Macrocyclic luminophores under confinement in a polymeric matrix - induction of large-Stokes-shift by inter-unit proton transfer” (*Journal of Materials Chemistry C*, 2023).
- Wnioski końcowe oraz perspektywy dalszych badań, które wskazują potencjalne zastosowania wyników pracy w praktyce.
 - Bibliografię oraz załączniki, obejmujące pełne teksty publikacji, oświadczenia współautorów oraz dodatkowe dane eksperymentalne.

Opis części literaturowej

Część literaturowa jest kompleksowa, dobrze uporządkowana i stanowi bardzo dobrą podstawę teoretyczną dla badań własnych autorki. Doktorantka umiejętnie poszegregowała poszczególne podrozdziały wstępu literaturowego dzięki czemu ta część pracy stanowi doskonałe wprowadzenie czytelnika do realizowanej przez Autorkę problematyki badawczej. W pierwszej części opisu literaturowego Kandydatka szczegółowo omawia mechanizmy luminescencji, takie jak ESIPT, FRET i PET, wyjaśniając ich rolę w projektowaniu receptorów chemicznych. Szczególną uwagę poświęcono ESIPT, które jest centralnym elementem badań własnych. Omówienie to zawiera historyczny rozwój badań nad ESIPT tj. zjawiska wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym, jego zastosowania w chemii analitycznej oraz wpływ środowiska chemicznego na intensywność luminescencji. W kolejnej części opisu literaturowego Autorka opisuje różne klasy makrocycli, takie jak kaliksareny, pilarareny, kurkubit[n]uryly i rezorcyn[4]areny, podkreślając ich unikalne właściwości strukturalne i zastosowania w chemii supramolekularnej. Szczególne miejsce zajmują rezorcyn[4]areny, które stanowią platformę do projektowania nowych receptorów chemicznych i materiałów luminescencyjnych zawartych w pracy. Ostatni fragment tej części dysertacji Doktorantka poświęciła na omówienie szerokiego zastosowania receptorów luminescencyjnych w detekcji chemicznej, technologii materiałowej oraz w optoelektronice. Przykłady obejmują ich wykorzystanie w luminescencyjnych koncentratorach słonecznych (LSC), sensorach chemicznych oraz



materiałach OLED. W mojej ocenie zakres poszczególnych części wstępu literaturowego został dobrze dobrany i pokazuje, że Doktorantka swobodnie porusza się w zagadnieniach dotyczących tematyki rozprawy.

Wyniki badań własnych

Zasadniczą część rozprawy stanowi opis badań własnych Doktorantki. Ta część pracy została podzielona na trzy rozdziały (każdy stanowiący osobną publikację), z których każdy zawierał krótki wstęp, opis przeprowadzonych badań i podsumowanie/dyskusję otrzymanych wyników. W pierwszej części programu badawczego (Publikacja 1, *Chemistry – A European Journal*, 2023) Doktorantka skoncentrowała się na syntezie i badaniach właściwości nowych makrocyklicznych związków fluorescencyjnych typu T-RBI. Związki te, oparte na resorcyn[4]arenach modyfikowanych 2-(2'-resorcynol)benzimidazolem (RBI), wykazują mechanizmy fluorescencji związane z wewnętrznym przeniesieniem protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT) oraz podwójnym przeniesieniem protonu (ESDPT), co samo w sobie jest już sporym osiągnięciem. Makrocykle te, dzięki zdolności do selektywnej deprotonacji i tworzenia dianionowych form, mogą silnie wiązać kationy organiczne wewnątrz wnęki makrocyklicznej. Procesy te prowadzą do intensyfikacji emisji fluorescencji, której właściwości zależą od wielkości i geometrii wiążanego gościa. Kluczowym osiągnięciem jest wykazanie, że mechanizm restrykcji rotacji wewnątrzcząsteczkowej (RIR), indukowany rozpoznaniem molekularnym, znacząco wzmacnia emisję fluorescencji, co jest zjawiskiem rzadko spotykanym w literaturze. Synteza makrocykli T-RBI została zoptymalizowana pod kątem wydajności, co pozwoliło uzyskać związki w wysokiej czystości, pomimo konieczności przeprowadzenia wieloetapowych reakcji obejmujących tworzenie imin, pierścieni heterocyklicznych oraz ich utlenianie. Właściwości fotofizyczne badanych związków potwierdziły obecność dużych przesunięć Stokesa i zależność emisji od struktury molekularnej oraz otoczenia chemicznego. Przeprowadzone badania teoretyczne, we współpracy z ekspertami z zakresu chemii kwantowej, potwierdziły eksperymentalnie zaobserwowane mechanizmy ESIPT i ESDPT, a także umożliwiły modelowanie struktur i właściwości makrocykli w formach obojętnych i zdeprotonowanych. Obliczenia wykazały, że formy dianionowe makrocykli są zdolne do tworzenia kompleksów z kationami tetraalkiloamoniumowymi, co tłumaczy ich wysoką selektywność i czułość fluorescencji. Pierwsza praca z cyklu z pewnością wnosi istotny wkład do chemii supramolekularnej, pokazując, że makrocykle fluorescencyjne typu T-RBI mogą stanowić podstawę do projektowania nowych receptorów molekularnych o zastosowaniach np.

w chemii analitycznej. Przedstawione badania łączą zaawansowane metody syntezy z analizą właściwości fotofizycznych i mechanizmów molekularnych, co czyni tę pracę bardzo wartościową i kluczową z punktu widzenia przedłożonej do oceny rozprawy.

Kolejny fragment dysertacji (Publikacja 2, *Chemical Communications*, 2024), koncentrował się na badaniach mechanizmów wiązania anionów w strukturach makrocyklicznych. Rezorcyln[4]areny, jako związki makrocykliczne o wnętrzu zbudowanej z bogatych w elektrony pierścieni aromatycznych, są szeroko wykorzystywane do wiązania kationów. Jednak ich zdolność do wiązania anionów, choć potencjalna, nie była dotąd dobrze zbadana. W tej pracy doktorskiej Pani mgr Paulina Jurek wykazała, że rodzaj podstawników w górnej obręczy rezorcynarenów znacząco wpływa na mechanizm i siłę oddziaływań z anionami, a także na miejsce wiązania w obrębie makrocykla. W tym celu zaprojektowała i zbadała szereg pochodnych rezorcynarenów, w tym związki z wolnymi grupami hydroksylowymi (oddziaływanie OH...anion) oraz ich pochodne mostkowane, gdzie wiązanie anionu zachodzi w dolnej obręczy makrocykla za pośrednictwem oddziaływań CH...anion. Wyniki eksperymentów wykazały, że siłę wiązania anionów można modulować za pomocą podstawników w odległej górnej obręczy. Na przykład podstawienie grupą nitrową (-NO₂) prowadzi do wzrostu stałej asocjacji o trzy rzędy wielkości, co czyni te związki wysoce selektywnymi receptorami anionów. Przeprowadzone badania obejmowały miareczkowania ¹H NMR z różnymi anionami, które potwierdziły lokalizację miejsca wiązania anionów w dolnej obręczy oraz wykazały zaskakującą selektywność wobec większych anionów, takich jak bromki, w porównaniu z chlorkami. Wyniki te zostały dodatkowo poparte obliczeniami teoretycznymi metodą DFT, które potwierdziły kluczową rolę elektrostatycznego potencjału powierzchniowego (ESP) i geometrii cząsteczki w procesie wiązania anionów. Obliczenia te wskazały również, że efekty indukcyjne i polaryzowalność łączników w obrębie makrocykli umożliwiają „zdalne” kontrolowanie właściwości wiążących w dolnej obręczy. Ponadto, w ramach tej pracy Doktorantka wykazała, że badane makrocykle nie tylko wiążą aniony z wysoką selektywnością, ale także mogą działać jako aktywne transportery anionów przez dwuwarstwy lipidowe, co otwiera nowy wachlarz możliwości różnych zastosowań tych układów.

Ostatnim aspektem przeprowadzonych przez Doktorantkę prac badawczych (Publikacja 3, *Journal of Materials Chemistry C*, 2023) było zastosowanie związków luminescencyjnych typu T-RBI



(tetrabenzimidazolorezorcynarenów) w konstrukcji luminescencyjnych koncentratorów słonecznych (LSC). LSC to urządzenia przeznaczone do zbierania światła rozproszonego, szczególnie z zakresu UV-A, i przekształcania go na światło widzialne, które jest koncentrowane na krawędziach paneli, umożliwiając jego dalsze wykorzystanie, na przykład przez ogniwa fotowoltaiczne. Właściwościami kluczowymi dla luminoforów stosowanych w LSC są duże przesunięcia Stokesa, ograniczające zjawisko reabsorpcji, oraz zdolność do absorpcji poza zakresem widzialnym, co zapewnia przezroczystość materiału. W tej części pracy Doktorantka wykorzystwała wcześniej opracowane T-RBI, które charakteryzują się dużymi przesunięciami Stokesa wynikającymi z mechanizmu ESIPT, oraz zbadała ich właściwości fotofizyczne po osadzeniu w matrycy polimerowej PMMA. Przygotowane polimery domieszkowane związkami makrocyklicznymi i niemakrocyklicznymi zostały poddane analizie właściwości absorpcyjnych i emisji. Wyniki pokazały, że w matrycy polimerowej proces ESIPT jest utrudniony, co obniża przesunięcie Stokesa oraz wydajność kwantową dla związków z wolnymi grupami hydroksylowymi. Jednak dla makrocykli z zabezpieczonymi grupami hydroksylowymi, takich jak np. związek **2a**, zaobserwowano emisję z dużym przesunięciem Stokesa (~182 nm), co odróżnia je od analogów niemakrocyklicznych. Aby zrozumieć mechanizmy odpowiedzialne za duże przesunięcia Stokesa, przeprowadzono szereg eksperymentów kontrolnych oraz obliczeń teoretycznych. Wyniki wskazały, że w matrycy polimerowej dochodzi do generowania kationowych tautomerów (C-tautomerów), które odpowiadają za obserwowaną emisję. Bliskość jednostek luminoforowych w strukturach makrocyklicznych umożliwia proces międzycząsteczkowego przeniesienia protonu, co prowadzi do powstania formy kationowej o korzystnych właściwościach emisji. Dalsze badania skoncentrowane były na poprawie wydajności kwantowej emisji. W tym celu Kandydatka zsyntezowała nowe związki makrocykliczne, takie jak **D-2e**, zawierające grupy amidowe zdolne do tworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych, co zwiększyło sztywność struktury. Wyniki potwierdziły, że strategia ta jest skuteczna – dla związku **D-2e** uzyskano wydajność kwantową na poziomie 49% w roztworze i 15% w matrycy PMMA, co czyni go najbardziej wydajnym luminoforem w tej serii. Przeprowadzone badania pokazują, że związki makrocykliczne, dzięki swoim unikalnym właściwościom wynikającym z przestrzennej bliskości jednostek luminoforowych, mają potencjał do zastosowań w technologii luminescencyjnych koncentratorów słonecznych. Uzyskane wyniki stanowią istotny krok w kierunku opracowania nowych materiałów luminescencyjnych o dużych przesunięciach Stokesa, które mogą znaleźć zastosowanie nie tylko w technologiach energii odnawialnej, ale również w innych dziedzinach wymagających zaawansowanych materiałów luminescencyjnych.



Podsumowanie i wnioski końcowe

Przedłożona rozprawa doktorska została napisana w sposób jasny i dość zwięzły, co uważam za jej istotny atut. Dzięki ograniczonej objętości i klarownej narracji szybko kieruje uwagę czytelnika na kluczowe aspekty przeprowadzonych badań. W tekście pojawiają się sporadycznie określenia o charakterze potocznym lub żargonowym, jednak całość została napisana bardzo poprawnym i zrozumiałym językiem polskim. Szata graficzna rozprawy została starannie przygotowana, co dodatkowo ułatwia odbiór wyników i prezentowanych treści. Z zawartością merytoryczną pracy zapoznałem się z dużym zainteresowaniem, a przeprowadzone badania wzbudziły moją ciekawość, szczególnie w kontekście ich nowatorskiego charakteru. Po lekturze nasuwają się zarówno ogólne, jak i bardziej szczegółowe pytania, które wynikają z zainteresowania recenzenta i nie mają wpływu na pozytywną ocenę całości pracy. Niemniej, prosiłbym o ustosunkowanie się do poniższych pytań podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej:

- 1) Jakie kluczowe różnice w strukturze i właściwościach decydują o tym, że zjawiska ESIPT i ESDPT zachodzą w związkach makrocyklicznych, ale nie jest obserwowane w ich monomerycznych odpowiednikach? Jakie nowe zastosowania można przewidzieć dla tych mechanizmów w chemii supramolekularnej?
- 2) Jakie czynniki wpływają na selektywność wiązania kationów przez T-RBI, szczególnie w przypadku kationów tetraalkiloamoniowych i acetylocholinę? Jakie potencjalne modyfikacje chemiczne mogłyby jeszcze bardziej zwiększyć tę selektywność i umożliwić wykorzystanie związków w zaawansowanych sensorach biologicznych?
- 3) Jakie konkretne właściwości związków makrocyklicznych T-RBI, poza dużym przesunięciem Stokesa, decydują o ich przewadze nad tradycyjnymi luminoforami stosowanymi w LSC? Czy widzi Pani możliwość ich dalszej optymalizacji w celu poprawy wydajności kwantowej w matrycach polimerowych?
- 4) Jakie są perspektywy zastosowania T-RBI w praktycznych urządzeniach, takich jak sensory biologiczne czy koncentratory światła?

Podsumowując, pragnę podkreślić, że przedłożona rozprawa doktorska cechuje się spójnym i kompleksowym podejściem badawczym, które łączy zaawansowaną syntezę z wnikliwą analizą uzyskanych wyników. Takie podejście jest szczególnie wartościowe, ponieważ rozwija wszechstronne umiejętności badawcze



Prof. dr hab. Artur R. Stefankiewicz

Laboratorium Nanostruktur Funkcjonalnych

e-mail: ars@amu.edu.pl

tel.: +48618291911

Doktorantki, wzbogacając jej warsztat naukowy. Na uwagę zasługuje również szeroki zakres zastosowanych technik analitycznych, co świadczy o dużej biegłości i interdyscyplinarnym charakterze pracy.

Reasumując, po dokładnej analizie przedłożonej dokumentacji, jestem przekonany, że Pani mgr Paulina Jurek to ukształtowana młoda badaczka, podejmująca ambitne i innowacyjne tematy badawcze, zdolna do krytycznej analizy wyników i formułowania trafnych wniosków naukowych. W świetle powyższego stwierdzam, że rozprawa doktorska w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskich zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów postępowania prowadzonego przez Radę Naukową Dyscypliny Nauk Chemicznych w Instytucie Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

Jednocześnie, ze względu na wyjątkowo wysoki poziom merytoryczny rozprawy, staranność w opracowaniu materiału badawczego oraz nowatorskie wyniki mające istotne znaczenie dla rozwoju dyscypliny, wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani Pauliny Jurek.

Prof. dr hab. Artur Stefankiewicz