

Prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak
Instytut Chemii
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

Katowice, 15.09.2025

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Jakuba Drapały, zatytułowanej:

„Poszukiwanie zależności pomiędzy strukturą molekularną a właściwościami fotoprzełączników ditiennyloetenowych – badania właściwości optycznych, kinetyki fotoprzełączania i trwałości termicznej”

Podstawę formalną do napisania recenzji jest pismo Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej prof. dr hab. inż. Wojciecha Wróblewskiego, z dnia 10.07.2025 roku, zgodnie z Uchwałą Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej podjętą w dniu 08.07.2025 roku, informujące o powołaniu mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej pana mgr inż. Jakuba Drapały.

Pracę doktorską pan mgr inż. Jakuba Drapały wykonał na wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem naukowym pana dr hab. Krzysztofa Durki, prof. uczelni. Praca była realizowana w ramach projektu NCN OPUS 17, którego kierownikiem ze strony Politechniki był pan Promotor i finansowania uzyskanego przez Doktoranta z programu HPC-Europa3 Unii Europejskiej (HORYZONT 2020), umożliwiającego odbycie ponad trzymiesięcznego stażu naukowego na Wydziale Chemii Przemysłowej „Toso Montanari”, na Uniwersytecie Bolońskim we Włoszech.

W pracy doktorskiej przedstawiono wyniki badań ukierunkowane na określenie zależności pomiędzy budową chemiczną wybranych fotoaktywnych związków małowcząsteczkowych, a kluczowymi właściwościami decydującymi o możliwości wykorzystania ich jako fotoprzełączniki. Zrozumienie takich zależności stwarza możliwość zaprojektowania materiałów funkcjonalnych o precyzyjnie kontrolowanym czynnikiem strukturalnym przejściu, pomiędzy dwoma stabilnymi stanami – formami, zachodzącym pod wpływem promieniowania UV-vis. Ponadto w dysertacji zaprezentowano opracowany nowy sposób wyznaczania parametrów charakteryzujących kinetykę

fotoprzełączania w roztworze. Światłoczułe molekuly, zdolne do fotoprzełączania, wzbudzają szerokie zainteresowanie, ponieważ otwierają nowe możliwości w rozwijanych nowoczesnych technologiach, od wykorzystania ich do zdalnego kontrolowania za pomocą światła działania innych układów, poprzez zastosowanie do magazynowania energii słonecznej do fotofarmakologii. W związku z tym, praca doktorska doskonale wpisuje się w nurt badań mających na celu opracowanie zaawansowanych materiałów, odpowiadających na nowoczesne wyzwania technologiczne.

Jako przedmiot badań wybrał Doktorant fotochromowe pochodne ditiényloetenu (DTE), w których mechanizmem fotochromowym jest tautomeria walencyjna, polegająca na wewnątrzcząsteczkowym zamknięciu pierścienia, czyli fotocyklizacja. Pochodne DTE zyskały szerokie zainteresowanie ze względu na potencjalne zastosowania m.in. w optycznym przechowywaniu informacji, fotofarmakologii czy obrazowaniu superrozdzielczym. Szkoda, że Doktorant nie wspominał, dla jakich obszarów zastosowań tego typu związki są badane. Analizę procesu przełączania nie ograniczył Doktorant tylko do badań prowadzonych w roztworze, ale dla wybranych związków przeprowadził również badania w ciele stałym, które są istotne z punktu widzenia zastosowań fotoprzełączników.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska jest niezwykle obszerna, nie tylko ze względu na liczbę stron, ale i na treści merytoryczne wynikające z zakresu przeprowadzonych badań. Dysertacja liczy 312 stron i zawiera 144 rysunki oraz 67 tabel. Układ pracy jest typowy dla dysertacji z dyscypliny nauk chemicznych i składa się ze streszczenia w j. polskim i angielskim, przeglądu literatury (56 stron), rozdziału zawierającego: cel, zakres pracy, wykorzystane techniki badawcze wraz z podaniem aparatury oraz stosowanych symboli i skrótów (12 stron), opisu badań własnych (167 stron), czterostronicowego podsumowania oraz części prezentującej wyprowadzenie wzorów, opisu syntez i charakterystyki otrzymanych związków stanowiących część eksperymentalną (46 stron). Odnośnie układu pracy mam jedną uwagę, a mianowicie wygodniejsze dla czytelnika byłoby umieszczenie wykazu symboli i skrótów na początku dysertacji. Zachowane są odpowiednie proporcje pomiędzy częścią literaturową a badawczą. Praca zawiera 208 pozycji właściwie dobranej literatury cytowanej. Bardzo dobrze oceniam rozprawę od strony redakcyjnej, jest ona starannie przygotowana. Doktorant posługuje się odpowiednią terminologią, chociaż nie ustrzegł się potknięć językowych. Przede wszystkim z determinacją Autor nieprawidłowo używa słowa „*determinacja*” mając na myśli wyznaczenie różnych parametrów i nawet tak zatytułowane

są niektóre podrozdziały (3.1. Opracowanie metody determinacji parametrów kinetycznych fotoprocessów, 3.1.1.1. Determinacja molowego współczynnika absorpcji formy zamkniętej 3.1.1.2. Determinacja wydajności kwantowej fotoprocessu, 3.1.2. Opracowanie metody determinacji molowego współczynnika absorpcji), wynika to prawdopodobnie z błędnego tłumaczenia słowa *determination* z j. angielskiego. Muszę też zwrócić uwagę na nieprawidłowe określenie „diazobenzeny” w stosunku do związków prezentowanych na rys. 1.2 i 1.3 - są to azobenzeny. Diazobenzeny to związki zawierające dwa wiązania azowe $-N=N-$. Ponadto mało fortunate są niektóre określenia np.: „zatloczone alkeny”, „niezatloczone fotoprzełączniki”, „procesowanie danych”, „światło ultrafioletowe”, „światło widzialne”, „wysoka odporność przeciwko reakcjom ubocznym”, „ramię absorpcji”, „z wykorzystaniem suchych rozpuszczalników”, „czystych form otwartych” czy „Proces fotocyklorewersji pod wpływem promieniowania..”, „dokładnych i precyzyjnych”. Można dyskutować też prawidłowość użycia słowa „estymacja” w stosunku do wyznaczenia molowego współczynnika absorpcji.

W części literaturowej recenzowanej rozprawy Doktorant przedstawił zagadnienia związane z tematyką pracy, a mianowicie dotyczące zjawiska fotoprzełączania i rodzajów związków, które można odwracalnie przekształcać w jedną z dwóch form za pomocą promieniowania UV-vis, przy czym można było pominąć szczegółowe opisy typów związków niebadanych w pracy, czyli ulegających fotoizomeryzacji E/Z oraz zmieniających strukturę z formy otwartej na zamkniętą. Kolejne podrozdziały tej części poświęcone są molekułom, które w wyniku naświetlania ulegają cyklizacji należące do rodziny diaryloetenów (DAE) zawierających struktury tiofenu przyłączone do fragmentu etylenowego, czyli związkom będących obiektem badań Doktoranta. Następnie Autor szczegółowo przedstawił mechanizm fotoprzełączania DTE z analizą konformacji przyjmowanych przez formę otwartą z uwzględnieniem innych procesów, którym mogą ulegać molekuły DTE w formie otwartej jak i zamkniętej oraz stosowane metody opisu fotoprzełączania. Należy zwrócić uwagę, na przeprowadzoną przez pana Drapałę imponującą analizę związków DTE opisanych w publikacjach z wykluczeniem prac teoretycznych. Korzystając z bazy danych Reaxys wyodrębnił ponad cztery tysiące pięćset pochodnych DTE i przeanalizował wpływ modyfikacji strukturalnych we wszystkich dostępnych pozycjach wiązania etylenowego oraz pierścieni tiofenowych, na właściwości obu form otwartej i zamkniętej oraz reakcję fotoprzełączania. Kolejne podrozdziały poświęcone są analizie metod badania reakcji fotoprzełączania DTE w roztworze umożliwiających wyznaczanie wydajności kwantowej fotoreakcji, wyznaczania molowego współczynnika absorpcji

formy zamkniętej czy stopnia konwersji w stanie fotostacjonarnym. W ostatnim podrozdziale części literaturowej przedstawiono stan wiedzy dotyczący reakcji fotoprzełączania pochodnych ditienu w cieple stałym. Doktorant przeanalizował struktury krystaliczne z bazy CSD fotoprzełączników pochodnych DTE lub DTzE o budowie zamieszczonej na rys. 1.34 a. Związki oznaczone DTzE jednak nie zawierają pierścieni tiofenowych, są to pochodne tiazolowe i dlatego można było je pominąć. Ponadto w tekście nie znajdujemy opisu tego typu związków. Autor wyodrębnił ponad dziewięćset różnych fotoprzełączników DTE, które przeanalizował biorąc pod uwagę ich parametry geometryczne decydujące także o możliwości fotocyklizacji, która zależy od odpowiedniej odległości pomiędzy reaktywnymi atomami węgla formy otwartej oraz uzyskiwanych wydajności fotoreakcji DTE w formie krystalicznej. Opis przeglądu literatury zasługuje na bardzo wysoką ocenę. Doktorant dokonał wyczerpującej analizy baz danych (Reaxys i CSD) oraz przeglądu literaturowego, obejmującego 175 pozycji literaturowych i wykazał się szeroką oraz krytyczną wiedzą dotyczącą pochodnych DTE oraz badania w nich zjawiska fotoprzełączania, co dało mu narzędzie do przeprowadzenia badań własnych w ramach dysertacji.

Opis przeprowadzonych badań Autor podzielił na sześć części poświęconych przedstawieniu: (i) opracowania metody wyznaczania wybranych parametrów fotoreakcji (podrozdział 3.1), (ii) poszczególnych czterech typów syntezowanych związków (podrozdziały 3.2-3.5) oraz (iii) podjętych prób przeprowadzenia fotocyklizacji wybranych związków w stanie monokrystalicznym (podrozdział 3.6). Każdy z podrozdziałów kończy się krótkim podsumowaniem, co jest bardzo dobrym pomysłem.

Podrozdział 3.1 przedstawia opracowanie metod badania fotoprocessów i ich praktyczne zastosowanie. Analizując sposoby wyznaczania molowego współczynnika absorpcji formy zamkniętej i wydajności kwantowej fotoreakcji, Doktorant odnosi się krytycznie to metod znanych z literatury wskazując na ich zalety i ograniczenia. Autor skupił się na wykorzystaniu dwóch metod wyznaczenia molowego współczynnika absorpcji formy zamkniętej/stopnia konwersji w stanie fotostacjonarnym, a mianowicie opartej na pomiarach na NMR i UV-Vis oraz UV-Vis i fotoluminescencji. Dla wybranego związku Doktorant sprawdził zgodność otrzymanych danych uzyskanych z obu metod. Ponadto przeanalizował dane literaturowe dotyczące wybranych związków wykazując zasadność opracowania odpowiedniego sposobu opisu procesów fotoprzełączania zachodzących w roztworze, w celu określenia wydajności kwantowych. Przeprowadził również kompleksowe badania wpływu warunków eksperymentalnych

fotoprzełączania wybranych DTE - powstawania formy zamkniętej i ponownie otwartej pod wpływem promieniowania UV-vis takich jak: stężenie roztworu (**phen**, **imThio** i **BTF₆**), długość fali promieniowania wzbudającego (**phen** i **BTF₆**) i rodzaj rozpuszczalnika (**phen**, **BTF₆** i **TolTF₆**) na wydajność kwantową procesów wyznaczoną, w przypadku analizy wpływu stężenia roztworu z wykorzystaniem opracowanych przez niego dwóch metod, czyli podejścia analitycznego - metoda oznaczona jako 1a i półnumerycznego przetwarzania danych - oznaczona jako metoda 2 oraz trzech znanych z literatury. Doktorant wykazał najlepsze dopasowanie krzywych do danych eksperymentalnych przy zastosowaniu opracowanego opisu kinetyki fotoprzełączania, dlatego analizy fotoreakcji mające na celu wyznaczanie wydajności kwantowych fotoprocessów syntezowanych związków przeprowadzał przy ich wykorzystaniu. Podrozdział 3.1 zamyka opis przeprowadzonej analizy zależności fotoprzełączania od zawartości poszczególnych rotamerów formy otwartej DTE (**phen**, **imThio**, **BTF₆** i **TolTF₆**). Z wykorzystaniem chemii kwantowej – teorii funkcjonalów gęstości (DFT) Autor wyznaczył wartości energii rotamerów form otwartych oraz czasów osiągnięcia równowagi pomiędzy nimi. Warto zauważyć, że dodatkowo zawartość rotamerów wyznaczył Autor z widm ¹H NMR, a w przypadku związku **phen**, stosując odpowiednie warunki oczyszczania, otrzymał układ zawierający ponad 90% nadmiar jednego z rotamerów, dla którego wyliczoną z DFT wysokość bariery rotacji zweryfikował eksperymentalnie. Czytając omawiamy podrozdział 3.1. można mieć zastrzeżenia do kolejności podawania przez Doktoranta niektórych informacji, a mianowicie oczekiwane byłoby w podrozdziale 3.1.2, czy w 3.1.2.1 podanie, jakie związki wybrał do badań wraz z uzasadnieniem. Natomiast pojawia się tutaj zbyt ogólne zdanie: „Badany fotoprzełącznik (30 mg) rozpuszczano w rozpuszczalniku deuterowanym (5 ml).”, a jakie konkretnie związki badano dowiaduje się czytelnik dopiero z rys. 3.1.1. i 3.1.3 oraz z dalszego podrozdziału 3.1.6. Informacje z 3.1.6. powinny się pojawić na początku części 3.1, ponieważ znajdujemy tutaj uzasadnienie wyboru czterech syntezowanych DTE (**BTF₆**, **TolTF₆**, **phen** oraz **imThio**) do opracowania metody wyznaczania molowego współczynnika absorpcji i wydajności kwantowej fotoreakcji. Z kolei podrozdziały 3.1.4. i 3.1.5 zawierają informacje, które raczej powinny się znaleźć w rozdziale piątym, stanowiącym część eksperymentalną rozprawy.

W kolejnym obszernym podrozdziale 3.2. części badawczej znajdujemy opis czterech typów syntezowanych związków wraz z uzasadnieniem zaprojektowania ich budowy chemicznej, nazwanych jako fotoprzełączniki (i) imidazolowe (**imH**), (ii) o różnych łącznikach etylenowych, czyli struktury, w których rolę wiązania π w tym układzie pełniło jedno z wiązań podwójnych

benzenu, chinoksaliny, naftalenu, benzo[b]tiofenu, 1,10-fenantroliny oraz 3,3,4,4,5,5-heksafluorocyklopentenu, (iii) kompleksy metali (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) z ligandem ze strukturą 1,10-fenantroliny oraz (iv) związki zawierające benzo[b]tiofen, jako łącznik etylenowy. Korzystne byłoby zamieszczenie schematu reakcji syntezy poszczególnych grup związków. Doktorant przedstawił wyniki przeprowadzonych badań eksperymentalnych i teoretycznych ukierunkowanych na określenie wpływu wybranych elementów strukturalnych na właściwości absorpcyjne i emisyjne (za wyjątkiem kompleksów metali) w zakresie UV-vis, energię i lokalizacją orbitali granicznych formy otwartej i zamkniętej (za wyjątkiem kompleksów metali) oraz kinetyką fotoprzełączania w roztworze, a w przypadku kompleksów metali w stanie krystalicznym. Doktorant badał również trwałość termiczną, odporność oksydacyjną i wytrzymałość zmęczeniową fotoproduktów. Do opracowania mechanizmu fotoprzełączania wybranych związków Doktorant wykorzystał analizę zmian energii potencjalnej stanów elektronowych zaangażowanych w fotoreakcję. Przełączanie formy zamkniętej do otwartej indukowano promieniowaniem UV-vis, a w przypadku związków o różnych łącznikach etylenowych (w tym z benzo[b]tiofenem), badano również termiczną reakcję otwierania pierścienia. Dla wybranych związków o różnych łącznikach etylenowych, charakteryzujących się niską trwałością formy zamkniętej, przeprowadzono badania wpływu polarności rozpuszczalnika (wykorzystano 9 różnych rozpuszczalników) na reakcję termicznego otwierania pierścienia formy zamkniętej, prowadzonej w pięciu różnych temperaturach. Ponadto pan Drapała podjął próby, w wielu przypadkach zakończone sukcesem, otrzymania związków w postaci krystalicznej, które poddał badaniom rentgenostrukturalnym, a w dalszej kolejności dla 10 związków przeprowadził badania fotocyklizacji, co opisał w ostatnim podrozdziale 1.6. części badawczej. Do badań fotokrystalograficznych wybrał monokryształy o odpowiednich wymiarach. Na przykładzie monokryształów związku z łącznikiem perfulorocyklopentenowym (**PyTF6**) wykazał Doktorant zależność struktury krystalicznej od zastosowanego do krystalizacji rozpuszczalnika: acetonu, chloroformu i dichlorometanu. Kryształy każdej z otrzymanych struktur krystalicznych poddał badaniom fotokrystalograficznym po różnym czasie nasiedlania UV oraz określił stabilność termiczną formy zamkniętej w stanie monokrystalicznym.

W podsumowaniu rozprawy Doktorant przedstawił najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań, aczkolwiek jak dla mnie zabrakło podania informacji, który z syntezowanych związków może mieć potencjał aplikacyjny i dla jakich zastosowań.

W trakcie lektury recenzowanej rozprawy doktorskiej nasunęło mi się jeszcze kilka dodatkowych uwag i pytań, a mianowicie:

- nieprawidłowe jest stosowanie w opisie na rys. 3.1.3. i 3.1.14 i 3.1.21 określeń „absorbancja” np. „absorbancja formy otwartej”, są to pasma absorpcyjne - widma absorpcyjne lub po prostu zakres absorpcji formy otwartej,
- czy można było doprecyzować takie właściwości jak wytrzymałość zmęczeniowa oraz wrażliwość na tlen z tabeli 3.1.3, aby uniknąć określeń „wysoka”, „niska” czy „bardzo niska”? Tym bardziej, że jak podaje Doktorant: „*W celu porównania wytrzymałości zmęczeniowej badanych układów wyznaczano parametr P_n* ”,
- niepotrzebny jest podrozdział 2.3.5 dotyczący badań DSC, ponieważ nie podano i nie omawiano w dysertacji temperatur topnienia syntezowanych DTE,
- dlaczego badaniom fotokrystalograficznym poddano związek oznaczony **PyTF₆**, którego nie uwzględniono w serii związków o różnej budowie łącznika etylenowego? Co skłoniło Doktoranta do jego wyboru?

Pojawiające się uwagi nie mają jednak wpływu na moją wysoką ocenę niniejszej dysertacji.

Realizując pracę doktorską mgr inż. Jakub Drapała wykazał się odpowiednią wiedzą teoretyczną oraz biegłością w zakresie syntezy organicznej i badania fotoindukowanych procesów zachodzących w wybranej grupie związków, z wykorzystaniem nie tylko technik instrumentalnych, ale również metod chemii kwantowej w celu interpretacji wyników eksperymentalnych. Do identyfikacji budowy chemicznej syntezowanych związków i właściwości istotnych dla realizacji pracy, zastosował Doktorant szereg odpowiednich metod instrumentalnych. Ponadto Doktorant opracował nowy sposób wyznaczania parametrów charakteryzujących reakcję fotoprzełączania w roztworze. Realizując niezwykle obszerny zakres badań i przeprowadzając dogłębną analizą otrzymanych wyników Autor uzyskał szereg interesujących wniosków, dotyczących zastosowanych modyfikacji struktury pochodnych ditienu, pozwalających w pewnym zakresie na sterowanie ich wybranymi właściwościami optycznymi. Warto też zwrócić uwagę na umiejętne poruszanie się pana Drapały, zarówno w obszarze chemii eksperymentalnej jak i teoretycznej.

Na dorobek naukowy Doktoranta składa się współautorstwo w 13 artykułach naukowych opublikowanych w czasopiśmie z listy JCR o wysokim współczynniku wpływu, 8 wystąpień konferencyjnych (prezentacje ustne i plakatowe), udział w realizacji 5 projektów badawczych, jako wykonawca, stypendysta i kierownik oraz 5 odbytych krótkoterminowych stażów naukowych w

ośrodkach w USA, Wielkiej Brytanii, Włoszech i na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Za swoją działalność naukową w latach 2021-2024 został wyróżniony Nagrodą Rektora PW Zespołową Stopnia I. Nagrodzono Jego dwa wystąpienia na konferencjach ChemSession'21 i ChemSession'23. Doktorant otrzymał stypendium z programu Start PW oraz czterokrotnie w latach 2021-2024 Stypendium Plus (Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza PW). Są to bardzo dobre osiągnięcia jak na początkującego naukowca.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Jakuba Drapały wnosi istotny wkład w rozwój wiedzy dotyczący wybranej grupy związków fotoaktywnych i spełnia z nawiązką wszystkie określone przepisami (art.187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2024 poz. 1571 z późniejszymi zmianami)) oraz zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. W związku z tym zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie pana mgr inż. Jakuba Drapały do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom recenzowanej dysertacji, wartość naukową przeprowadzonych badań w zakresie syntezy i badań fotoindukowanych procesów otrzymanych przez Doktoranta związków, oraz dorobek naukowy Autora wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o wyróżnienie rozprawy doktorskiej pana mgr inż. Jakuba Drapały.

Schab-Balunek