

Jacek Waluk

Instytut Chemii Fizycznej PAN

Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Warszawa, 19.8.2025

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Jakuba Drapały

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Jakuba Drapały, zatytułowana *Poszukiwanie zależności pomiędzy strukturą molekularną a właściwościami fotoprzełączników ditienyloetenowych - badania właściwości optycznych, kinetyki fotoprzełączania i trwałości termicznej* wykonana została na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej. Promotorem był dr hab. inż. Krzysztof Durka.

Projektowanie i synteza fotoprzełączników - układów które zmieniają swój stan pod wpływem naświetlania - to podstawowe zadanie aplikacyjne fotochemii. Stanowi ono zazwyczaj duże wyzwanie, ponieważ fotoprzełącznik musi spełniać cały szereg wymagań, trudnych do zrealizowania jednocześnie. Otrzymanie dobrego fotoprzełącznika poprzedzone być musi szczegółowymi badaniami struktury, spektroskopii, fotofizyki, fotochemii (w szczególności fotostabilności). Doktorant dobrze zdaje sobie sprawę z tego faktu, co, jak mi się wydaje, spowodowało, że cele rozprawy sformułowano szeroko, acz dość ogólnie. Jako pierwszy z nich wymieniono otrzymanie nowych fotoprzełączników. Pozostałe - z jednym wyjątkiem - są konsekwencją pierwszego: (i) określenie właściwości otrzymywanych układów i zrozumienie skąd one wynikają; (ii) krytyczna analiza metod stosowanych do śledzenia kinetyki fotoprzełączania w roztworze i opracowywanie nowych metodologii badania tego procesu. Wyjątkiem, o jakim wspomniałem wyżej, a zarazem istotnym rozszerzeniem tematyki

rozprawy, jest zbadanie możliwości fotoprzełączania dla związków w stanie monokrystalicznym.

Są to zadania tyleż ambitne, co bardzo pracochłonne. Nie dziwi w tym kontekście rzadko spotykany rozmiar pracy doktorskiej - liczy ona 312 stron.

Rozprawa zawiera pięć rozdziałów. Pierwszy z nich to przegląd literaturowy. Autor przedstawia w nim pojęcia fotoprzełączania i fotochromizmu, dyskutuje mechanizmy fotoreakcji, omawia podział fotoprzełączników ze względu na typ chromoforu oraz rodzaj procesu. Następnie skupia się na szczegółowym omówieniu pochodnych DTE (1,2-di(tiofen-3-ylo-eten)u), cząsteczki której pochodne stanowią przedmiot rozprawy. Osobny podrozdział poświęcony jest metodologii badania fotochromizmu, zarówno w aspekcie eksperymentalnym, jak też ze względu na stosowane modele kinetyczne. Przegląd zamyka sekcja przedstawiająca fotoprzełączalność pochodnych DTE w ciele stałym.

Powyższy rozdział dowodzi nie tylko bardzo dobrej orientacji doktoranta w uprawianej przez niego tematyce, ale też znacznie wykracza poza formułę przeglądu literatury otwierającej większość rozpraw doktorskich. Autor dokonuje bowiem wnikliwej statystycznej analizy danych zawartych w bazach Reaxys oraz CSD dla pochodnych DTE. Moim zdaniem takie ujęcie tematu mogłoby z powodzeniem posłużyć za podstawę pracy przeglądowej.

W rozdziale drugim przedstawiono cel i zakres pracy oraz krótko omówiono metody badawcze stosowane przez autora. A jest ich niemało, ponieważ doktorat obejmuje syntezę, badania dyfrakcyjne, pomiary skaningowej kalorymetrii różnicowej, rejestrację widm absorpcji i emisji, a wreszcie obliczenia kwantowo-chemiczne.

Najważniejszy i najobszerniejszy (167 stron!) Rozdział 3 przedstawia wyniki badań własnych. Autor wykonał syntezę (samodzielnie, poza jednym wyjątkiem) 41 układów opartych o strukturę 1,2-di(tiofen-3-ylo)etenu lub 1,2-di(tiofen-2-ylo)etenu. Podzielone one zostały na cztery grupy: (1) pochodne imidazolu; (2) fotoprzełączniki o rozmaitych łącznikach etylenowych; (3) kompleksy metali z fotoprzełączalnym ligandem 1,10-fenantrolinowym; (4) fotoprzełączniki benzo[b]tiofenowe. Każdej z tych grup poświęcono osobny podrozdział zawierający szczegółowe dane oraz interpretację otrzymanych wyników. Obok rezultatów eksperymentów spektroskopowych znajdujemy tu również ich porównanie z obliczeniami kwantowo-chemicznymi oraz analizę danych rentgenostrukturalnych.

Przed przystąpieniem do prezentacji wyników badań wymienionych powyżej serii związków, autor zamieścił obszerny rozdział (3.1), w którym omawia stosowane przez siebie metody wyznaczania wydajności kwantowej fotoreakcji oraz molowego współczynnika absorpcji formy zamkniętej. Proponuje także kinetyczny model fotoprzełączania i jego analityczne i półnumeryczne rozwiązania. Ponadto, dyskutuje wytrzymałość zmęczeniową oraz trwałość termiczną formy zamkniętej. Przedstawia weryfikację używanych metod, testowanych na czterech układach. Zamieszcza również dane literaturowe opublikowane dla dwóch związków.

Istotnym rozszerzeniem badań w roztworach są przedstawione w rozdziale 3.6 badania fotokrystalograficzne. Autor sprawdzał możliwość fotocyklizacji w dziesięciu związkach. Dla czterech z nich zaobserwowano istotne zmiany gęstości elektronowej w wyniku naświetlania, a dla układu zawierającego łącznik perfluorocyklopentenowy jednoznacznie określono, że produktem fotoreakcji jest powstająca z dużą wydajnością forma zamknięta. Dla innego

układu, zawierającego fenantrolinę, zaobserwowano ciekawy efekt: przemianę fazową wywołaną naświetlaniem.

Krótkie podsumowanie rozprawy zawarto w Rozdziale 4. W następujących po nim materiałach uzupełniających przedstawiono wyprowadzenie stosowanych w pracy równań, omówiono procedury syntetyczne oraz pokazano charakterystyki otrzymanych związków.

Rozprawę zamyka licząca 208 pozycji bibliografia.

Po przeczytaniu rozprawy jestem pełen podziwu dla ogromnej pracy wykonanej przez doktoranta. Ale chyba jeszcze większe wrażenie robi kompleksowy sposób ujęcia tematu, częściej niż w doktoratach spotykany w przewodach habilitacyjnych.

Spośród wielu uzyskanych przez doktoranta rezultatów na podkreślenie zasługują, moim zdaniem, następujące:

1. Synteza kilkudziesięciu związków fotochromowych, podanie ich szczegółowych charakterystyk oraz wnikliwa analiza relacji struktura – właściwości.
2. Analiza używanych powszechnie metod badania fotoprzełączania oraz zaproponowanie nowych procedur do badania tego zjawiska.
3. Zakończone sukcesem (a także niespodziewanym wynikiem, patrz następny punkt) badania fotoprzełączania w fazie krystalicznej.
4. Zaobserwowanie przemiany fazowej w kryształach pod wpływem naświetlania.
5. Twórcza analiza wyników badań strukturalnych dostępnych w bazach danych

Jak każda ciekawa praca, i ta rodzi szereg pytań. Poniżej przedstawiam swoje uwagi krytyczne oraz prośby o wyjaśnienie pewnych niejasności.

1. Strona 15: luminescencja nie jest procesem adiabatycznym.

2. Strona 18: nie rozumiem stwierdzenia, że silniejsza koniugacja skutkuje mniejszą separacją energii orbitali HOMO i LUMO.
3. Strony 25 i 28: trudno jest zrozumieć, co oznacza „przestrzeń AC” oraz „punkty AC”.
4. Strona 31: akronim IVR to „Intramolecular Vibrational Redistribution”, a nie „Internal Vibration Redistribution”.
5. Strona 39: „fragment arylowy połączony ścianą” – choć chyba rozumiem, o co chodzi, brzmi to dość niejasno.
6. Strona 81: szybkość skanowania 800 nm/min jest bardzo duża. Czy nie prowadzi to do zniekształcenia widma absorpcji?
7. Strona 90: niejasne jest, co autor rozumie przez „Złożony kształt widma emisji” i dlaczego ma on świadczyć „o obecności wielu kanałów deekscytacyjnych”.
8. Strona 94: czy przy wyznaczaniu wydajności kwantowej fotocyklizacji nie należy całkować po długości fali iloczynu intensywności źródła promieniowania ($I_0(\lambda)$) i członu odpowiadającego za absorpcję ($1-10^{-A(\lambda)}$)? Na stronie 215 autor wspomina o rozkładzie $I_0(\lambda)$, ale wydaje mi się, że stosuje rozkład Gaussa, a nie eksperymentalnie wyznaczony profil.
9. Strona 100: „z wykorzystaniem suchych i odgazowanych rozpuszczalników”: nie podano, jakich technik używano do suszenia i odgazowywania.
10. Strona 104: „próbki nie były mieszane” (tak w oryginale). Chciałbym wiedzieć dlaczego i czy oszacowano błąd przez to spowodowany.
11. Strona 148: „Jonizacja cząsteczki DTE zmniejsza odpychanie się elektronów poziomów HOMO i LUMO”. Rozumiem, że autor zakłada, że orbitale nie zmieniają kształtu przy jonizacji?

12. Strona 158 i późniejsze: termin „oddziaływanie wodorowe” używany w stosunku do wiązania wodorowego jest dość ryzykownym określeniem.
13. Strona 165: „Otrzymany związek nie występował w znaczącej ilości w badanej próbce, stąd pomiar struktury krystalicznej jest jedyną analizą charakteryzującą produkt utleniania **imThio**”. Nie rozumiem, skoro można określić strukturę krystaliczną, to dlaczego nie np. parametry spektroskopowe? Natomiast w próbce w małych ilościach występowała chyba forma nieutleniona - **imThio**?
14. Strona 173: „wyznaczono różnicę energii między rotamerami oraz barierę rotacji...”: wyznaczono, czy obliczono (jak sugeruje Tabela 3.3.3)?
15. Strona 206, Rysunek 3.5.4: jak rozumieć termin „postęp optymalizacji”, zmieniający się od 0 do 1?
16. Strona 222: W jaki sposób zrealizowano optymalizację geometrii szóstego stanu wzbudzonego?

Chętnie usłyszałbym też na obronie argumenty na rzecz liniowej zależności intensywności fluorescencji od stężenia luminoforu, a w szczególności założenia prowadzące do takiego wniosku. Problem ten jest bowiem bardzo złożony nawet w przypadku obecności w roztworze tylko jednej formy, a w przypadkach omawianych przez autora sytuacja jest o wiele bardziej skomplikowana.

Stronę redakcyjną rozprawy oceniam wysoko, znalazłem tylko kilka nieistotnych pomyłek, które przedstawiam poniżej z obowiązku recenzenta.

- strona 29: "badania teoretycznie"

- strona 30: „3-elektornowych”
- strona 76: „stała Boltzmana” >> Boltzmann
- strona 81: Cary 5000 to spektrofotometr, a nie fotometr
- strona 104: „próbki nie były mieszanie”
- strona 114: „zaproponowana metoda aproksymacja”
- strona 122: „ilości przereagowanych cząsteczek” >> liczby
- strona 132: „koniecznym do jej zastosowania fluorescencja układu”
- strona 159: „Ten,”
- strona 188: „entalpi”
- strona 235: „atomami siaki”

Przyjemność przy czytaniu rozprawy psuje nieco częste używanie przez autora anglicyzmów. Przoduje zdecydowanie „determinacja”, ale spotykamy także „symultaniczną rotację”, „korespondujące izomery”, „dystrybucję geometrii”, podstawniki, które „mogą rotować”, „estymację” i „estymowanie”, „kalkulację”, pomiary „multitemperaturowe”, „procesowanie”, „ekscytację”.

Powyższe uwagi nie zmieniają mojej wysokiej oceny rozprawy. Uważam, że w istotnym stopniu poszerzyła ona wiedzę o konkretnych formach fotoprzełącznikowych, jak też rozwinęła metodologię badań procesów fotochromowych. Kompleksowe ujęcie tematu dowodzi pomysłowości i dojrzałości naukowej autora, a uzyskany materiał – zarówno

eksperymentalny, jak teoretyczny - o ogromnej pracowitości. Z pewnym zdziwieniem więc stwierdziłem brak w rozprawie odnośników do publikacji sygnowanych przez doktoranta. Jest to zaskakujące, tym bardziej, że w nadesłanych materiałach znalazłem informację, że doktorant jest już współautorem aż trzynastu prac! Jestem przekonany, że uzyskane w rozprawie wyniki zasługują na opublikowanie w dobrych czasopismach.

Podsumowując, nie mam wątpliwości, że rozprawa doktorska mgr inż. Jakuba Drapały spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane doktorantom. Wnoszę o dopuszczenie mgr mgr inż. Jakuba Drapały do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Wnioskuje także o wyróżnienie rozprawy.

Jacek Waluk



Jacek Waluk

Instytut Chemii Fizycznej PAN

Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Warszawa, 7.9.2025

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Jakuba Drapały

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Jakuba Drapały, zatytułowana *Poszukiwanie zależności pomiędzy strukturą molekularną a właściwościami fotoprzełączników ditienyloetenowych - badania właściwości optycznych, kinetyki fotoprzełączania i trwałości termicznej* znacznie wykracza poza typowy format doktoratu. Pracę wyróżnia kompleksowe podejście do tematu, oparte na wnikliwej analizie literatury, krytycznym podejściu do metodologii badań procesów fotochromowych. Co więcej, autor proponuje nowe procedury analizy danych, w znacznym stopniu poprawiające dokładność otrzymanych z nich parametrów. Dochodzi do tego ogromna praca: doktorant dokonał syntezy ponad czterdziestu nowych układów, zbadał ich strukturę i spektroskopię (nie tylko w roztworach; także w monokryształach), przeanalizował dane kinetyczne.

Rezultaty rozprawy w istotny sposób poszerzają zarówno metodologię badań fotochromizmu, jak i bazę danych obejmującą związki fotochromowe. Jest to osiągnięcie moim zdaniem bliższe habilitacji niż doktoratowi, stąd wniosek o wyróżnienie.

Jacek Waluk

