



Dr hab. Dariusz Wojciech Szczepanik  
Zakład Chemii Teoretycznej im. K. Gumińskiego,  
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński,  
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland.  
tel.: +48 12 686 23 90, kom.: +48 533 583 131  
e-mail: [dariusz.szczepanik@uj.edu.pl](mailto:dariusz.szczepanik@uj.edu.pl)

Kraków, 15.09.2025

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej pana mgr. inż. Jakuba Drapały pt.

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

Przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska mgr. inż. Jakuba Drapały dotyczy badań nad fotoprzełącznikami opartymi na strukturze ditienyloetenu (DTE). Są to układy molekularne o dużym znaczeniu zarówno podstawowym, jak i aplikacyjnym, ze względu na możliwość kontrolowanego przełączania ich form molekularnych pod wpływem promieniowania UV-Vis. Tematyka rozprawy lokuje się na styku chemii organicznej, fotochemii, krystalografii i chemii obliczeniowej. Doktorant podjął się ambitnego i szeroko zakrojonego projektu, którego celem było ustalenie powiązań pomiędzy strukturą elektronową a właściwościami nowych układów DTE, obejmującego zarówno prace syntetyczne i eksperymentalne, jak i zaawansowane badania teoretyczne. Rozprawa liczy około 300 stron i obejmuje cztery zasadnicze części: rozbudowany przegląd literatury, jasno zdefiniowane cele i metody badań, obszerną część eksperymentalno-obliczeniową (badania własne) oraz podsumowanie.

Pierwszy rozdział rozprawy stanowi niezwykle wartościowy, bogato ilustrowany, przegląd literatury dotyczącej fotochromizmu i fotoprzełączników, a w szczególności układów DTE. Autor szczegółowo omawia mechanizmy reakcji elektrocyklicznych, opisuje fundamentalne aspekty izomeryzacji otwarty–zamknięty, rolę konformacji i dystrybucji rotamerów, a także topologię powierzchni energii potencjalnej wraz z koncepcją lejków stożkowych. Ważnym elementem jest także omówienie procesów konkurencyjnych, takich jak reakcje fotodegradacji i cyklorewersji termicznej. Recenzowany fragment pracy ma cechy samodzielnego opracowania przeglądowego wysokiej klasy. Autor nie poprzestaje na zestawieniu danych literaturowych, lecz dokonuje ich krytycznej analizy, zestawiając różne podejścia i wskazując na nierozstrzygnięte problemy badawcze. Widać w nim zarówno doskonałą znajomość literatury przedmiotu, jak i umiejętność jej interpretacji. W mojej ocenie rozdział ten jest jednym z najmocniejszych punktów całej dysertacji i mógłby funkcjonować jako wartościowe źródło wiedzy dla młodych



badaczy zajmujących się chemią fotoaktywnych układów molekularnych, niezależnie od tego, czy są teoretykami, czy eksperymentatorami.

W rozdziale drugim Doktorant jasno i precyzyjnie określił cele swojej pracy. Należały do nich: synteza nowych klas fotoprzełączników DTE, określenie ich właściwości optycznych i kinetycznych, identyfikacja cech strukturalnych decydujących o aktywności fotochemicznej, krytyczna ocena istniejących metod wyznaczania parametrów fotokinetycznych, opracowanie nowych procedur obliczeniowych oraz badania fotoprzełączania w stanie monokrystalicznym. Cele te zostały osadzone w szerszym kontekście literaturowym, który wskazywał na ograniczenia dotychczasowych badań – koncentrujących się głównie na klasycznych perfluoro- i perhydrocyklopentenowych układach DTE – oraz na potrzebę poszukiwania nowych struktur o lepszych właściwościach. Autor trafnie zidentyfikował przestrzeń do badań i zaplanował ambitny program eksperymentalny i obliczeniowy. Na szczególne podkreślenie zasługuje wszechstronność zastosowanej metodologii. W części eksperymentalnej Doktorant posługiwał się nowoczesnymi technikami: NMR, HRMS, UV-Vis, DSC, SC-XRD oraz PXRD. W części teoretycznej wykazał się biegłością w stosowaniu szerokiego wachlarza metod kwantowo-chemicznych, obejmujących zarówno poziomy DFT i TD-DFT, jak i metody post-hartree-fockowskie takie jak CASSCF czy XMS-CASPT2. Autor wykorzystywał różne programy obliczeniowe (m.in. Gaussian i Molcas) i umiejętnie łączył wyniki z eksperymentu z predykcjami teoretycznymi. Tego rodzaju interdyscyplinarne podejście jest rzadkością w rozprawach doktorskich o profilu syntetyczno-eksperymentalnym i należy je ocenić bardzo wysoko.

Trzon pracy stanowią badania własne, opisane w rozdziale trzecim. Doktorant zsyntetyzował i przebadął 41 nowych układów DTE, podzielonych na cztery klasy: pochodne imidazolowe, układy z różnymi fragmentami łącznikowymi, kompleksy metali z ligandem 1,10-fenantrolinowym oraz pochodne benzo[b]tiofenu. Badania te miały charakter kompleksowy i obejmowały zarówno syntezę chemiczną, charakterystykę spektroskopową i krystalograficzną, jak i szczegółowe analizy fotofizyczne, fotochemiczne oraz fotokrystalograficzne. Wyniki badań wykazały szereg systematycznych zależności pomiędzy strukturą molekularną a właściwościami fotoprzełączników. Autor udowodnił m.in. , że:

- modyfikacje w obrębie jednostki centralnej istotnie wpływają na widma absorpcji form otwartych, prowadząc często do batochromowych przesunięć; korzystny efekt uzyskiwano zwłaszcza w przypadku niskiej aromatyczności jednostki lub jej koordynacji do metalu;
- aromatyczność pierścienia łącznikowego warunkuje trwałość termiczną form zamkniętych;
- funkcjonalizacja jednostek tiofenowych determinuje zarówno położenie granicy absorpcji, jak i maksimum absorpcji form zamkniętych;



- istnieje granica modyfikacji strukturalnych, której przekroczenie prowadzi do utraty właściwości fotoprzełączalnych.

Cennym wkładem metodologicznym rozprawy doktorskiej są nowe, półnumeryczne metody wyznaczania wydajności kwantowych fotoprocessów w roztworze. Opracowane podejścia pozwalają nie tylko na bardziej precyzyjne określenie parametrów kinetycznych, ale także na planowanie eksperymentów w oparciu o funkcje analityczne opisujące przebieg reakcji. Na uwagę zasługują również badania w stanie stałym. Doktorant przeprowadził dla wybranych układów serię pomiarów rentgenostrukturalnych z naswietlaniem kryształów UV *in situ* obserwując w jednym przypadku konwersję formy otwartej do zamkniętej na poziomie bliskim 25% – jednym z najwyższych raportowanych dla DTE. Wynik ten, obok badań roztworowych, świadczy o potencjale aplikacyjnym badanych materiałów i otwiera drogę do projektowania nowych inteligentnych materiałów. Całość badań własnych Doktoranta oceniam bardzo wysoko. Mgr Drapała wykazał się ogromną pracowitością, samodzielnością i umiejętnością prowadzenia badań interdyscyplinarnych. Szczególnie cenne jest połączenie wyników eksperymentalnych z obliczeniami teoretycznymi, które pozwoliło na pełniejsze zrozumienie obserwowanych efektów i ich źródeł w przemianach strukturalno-elektronowych badanych cząsteczek.

Ostatni rozdział rozprawy stanowi syntetyczne zestawienie wyników i wniosków. Autor jasno wskazuje, że wszystkie zakładane cele pracy zostały zrealizowane. Podkreśla znaczenie struktury molekularnej dla właściwości fotoprzełączników, przedstawia nowe metody determinacji parametrów kinetycznych oraz opisuje obserwacje dotyczące fotoprzełączania w stanie stałym. Wnioski są dobrze umotywowane i spójne z danymi uzyskanymi w toku badań.

Warto odnotować, że choć rozprawa nie została oparta o cykl publikacyjny, Autor posiada już znaczący dorobek naukowy obejmujący kilkanaście artykułów opublikowanych w uznanych czasopiśmie międzynarodowych. Publikacje te dotyczą różnorodnych zagadnień chemii eksperymentalnej i teoretycznej: badań wysokociśnieniowych związków fluorkowych i materiałów warstwowych, fotofizyki i elektrochemii nowych luminoforów donor–akceptor, właściwości redoks związków organicznych czy czasowo-rozdzielczych badań krystalograficznych kompleksów metali. Świadczy to o bardzo szerokich zainteresowaniach Doktoranta, jego zdolności do pracy w zespołach interdyscyplinarnych i skutecznego łączenia metod eksperymentalnych z teoretycznymi. Choć żaden z dotychczas opublikowanych artykułów nie dotyczył bezpośrednio fotoprzełączników ditienuoetenowych – głównego tematu rozprawy – należy podkreślić, że świadczy to o samodzielnym charakterze i oryginalności dysertacji. Wybór ścieżki monograficznej, opartej na wynikach niepublikowanych, pozwolił Autorowi przedstawić całościowe, spójne i wyczerpujące opracowanie. Taki model rozprawy doktorskiej jest w pełni dopuszczalny i cenny:





umożliwia wykazanie się wszechstronnością i niezależnością w prowadzeniu badań. W mojej ocenie fakt, że mgr inż. Jakub Drapała równolegle rozwijał aktywność publikacyjną w innych, trudnych i wymagających obszarach chemii, a jednocześnie przygotował własną, oryginalną monografię doktorską, najlepiej świadczy o jego dojrzałości naukowej i potencjale badawczym. Dorobek ten pozwala z pełnym przekonaniem stwierdzić, że Autor jest przygotowany do dalszej samodzielnej pracy naukowej, zarówno w zakresie chemii eksperymentalnej, jak i obliczeniowej.

Rozprawa mgr. inż. Jakuba Drapały jest dziełem oryginalnym, wszechstronnym i bardzo wartościowym. Do jej mocnych stron należą m.in.:

- rozbudowany i krytyczny przegląd literatury;
- ambitne i jasno określone cele;
- imponujący zakres badań własnych;
- unikatowy profil łączący kompetencje eksperymentalne i obliczeniowe;
- opracowanie nowych metod analizy fotokinetycznej;
- umiejętne powiązanie wyników eksperymentalnych z obliczeniami teoretycznymi.

Pomimo licznych usterek redakcyjno-językowych, momentami nieoptymalnego układu tekstu względem grafik i tabel, nierównego stylu, powtórzeń, drobnych niekonsekwencji w literaturze czy też braku odpowiednich odnośników bibliograficznych, recenzentowi trudno było znaleźć jakiegokolwiek poważnego błędów merytorycznych, interpretacyjnych czy metodologicznych w ciele rozprawy, wliczając w to również część obliczeniową. Niemniej jednak, w kilku miejscach natrafiłem na pewne kwestie wymagające komentarza, zwłaszcza w zakresie zastosowanych metod chemii kwantowej (nie są to jednak zastrzeżenia podważające wartość uzyskanych wyników, lecz raczej pytania i komentarze natury technicznej, których omówienie mogłoby dodatkowo wzmocnić teoretyczne podstawy pracy i wzbogacić dyskusję nad przyjętą metodologią):

1. W rozprawie stosował Pan metody teorii funkcjonałów gęstości (DFT) m.in. do badania geometrii, energii oddziaływań i widm absorpcji. Dlaczego zdecydował się Pan na użycie dość „leciwych” już funkcjonałów korelacyjno-wymiennych takich jak M06-2X, B3LYP, CAM-B3LYP, a nie nowszych, lepiej skalibrowanych i o wielokrotnie bardziej wiarygodnych funkcjonałów ogólnego zastosowania, jak np.  $\omega$ B97M(2)// $\omega$ B97M-V, czy też bardziej wyspecjalizowanych pod kątem stanów wzbudzonych, jak np. SOS- $\omega$ B2PLYP? Czy wynikało to z kontekstu literaturowego, czy też z ograniczeń związanych z wykorzystywanym oprogramowaniem (Gaussian i Molcas)?
2. Do analizy hiperpowierzchni energii potencjalnej w procesie fotoprzełączania układów DTE opartych o łącznik imidazolowy (**imH**) wykorzystał Pan metodę XMS-CASPT2-SA. Jak wynika z opisu ilustrowanego Rysunkiem 3.2.13, do konstrukcji przestrzeni CAS(10,10) wykorzystał Pan





kanoniczne orbitale graniczne – 5 zajętych i 5 wirtualnych. Co prawda, zgodność z eksperymentalnie wyznaczonymi energiami wzbudzeń – o ile nie koincydentalna – wydaje się potwierdzać słuszność takiego wyboru orbitali, w praktyce jednak lepszym rozwiązaniem (szczególnie w badaniach systematycznych dla innych układów) byłoby wykorzystanie wstępnie skorelowanych dynamicznie orbitali naturalnych, np. z przybliżonych obliczeń typu RI-MP2 czy DLPNO-CEPA. Czy rozważał Pan takie podejście?

3. W kilku miejscach zestawia Pan wyniki DFT i CASPT2. Jakie największe różnice w przewidywanych barierach reakcji i geometriach zauważył Pan między tymi metodami i jak interpretował Pan te rozbieżności?
4. W pracy posługuje się Pan opisem aromatyczności lokalnej wykorzystując m.in. graniczne formy rezonansowe ze zlokalizowanymi  $\pi$ -sektetami (tzw. struktury Clara). Czy – dysponując przybliżonymi macierzami gęstości z obliczeń DFT oraz NTO – nie rozważał Pan bardziej ilościowego podejścia do opisu wpływu modyfikacji strukturalnych oraz wzbudzeń elektronowych na efektywność cyklicznej delokalizacji w badanych podjednostkach (hetero)cyklicznych? Alternatywnie, czy nie rozważał Pan "kwantyfikacji" stopnia aromatyczności lokalnej np. za pomocą tzw. indeksów aromatyczności typu NICS czy HOMA?

Biorąc pod uwagę wszystkie powyższe uwagi, stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska mgr. inż. Jakuba Drapały stanowi istotny wkład w rozwój badań nad fotoprzełącznikami molekularnymi i z dużą nawiązką spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w myśl 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). Należy w tym miejscu bardzo mocno podkreślić, że rozprawa ma charakter monograficzny i oparta jest na wynikach dotąd nieopublikowanych, co z jednej strony świadczy o dużej samodzielności Doktoranta i oryginalności jego badań, ale z drugiej strony stanowi przeszkodę formalną na drodze do wyróżnienia tejże rozprawy. W mojej ocenie poziom merytoryczny i kompletność przedstawionych badań w pełni odpowiadają standardom prac publikowanych w najbardziej prestiżowych czasopismach chemicznych.

Podsumowując, niniejszym wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr. inż. Jakuba Drapały do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dariusz W. Szczepanik

