



prof. dr hab. Aleksander Filarowski

Wrocław, 15/05/2023

Zakład Chemii Fizycznej

Wydział Chemii

Uniwersytet Wrocławski

Recenzja rozprawy doktorskiej magister Małgorzaty Leszczyńskiej pt.:  
„Projektowanie nowych materiałów organicznych na bazie fluorenu i jego  
heterocyklicznych analogów”.

Przedstawiona rozprawa doktorska mgr Małgorzaty Leszczyńskiej została wykonana w Instytucie Chemii Uniwersytetu Opolskiego, a jej promotorem był dr hab. Krzysztof Ejsmont, prof. Uniwersytetu Opolskiego.

Rozprawa doktorska mgr Małgorzaty Leszczyńskiej dotyczy projektowania materiałów optycznych opartych na fluorenie i jego heterocyklicznych analogach z wykorzystaniem metod chemii kwantowej. Rozbudowana struktura  $\pi$ -elektronowa oraz dobre właściwości wewnątrzcząsteczkowego przenoszenia ładunku, spowodowało ogromne zainteresowanie tymi związkami, przez co stały się one obiecującymi kandydatami do zastosowania ich jako organiczne materiały optoelektroniczne. Uważam zatem, że wybór tematyki badawczej recenzowanej rozprawy doktorskiej jest właściwy i wpisuje się w aktualne kierunki badawcze nie tylko chemii, ale również pokrewnych dyscyplin naukowych.

Rozprawa ma klasyczną strukturę i składa się z siedmiu rozdziałów, osiemnastu podrozdziałów, bibliografii, dorobku naukowego i suplementu. Część literaturowa obejmuje trzydzieści jeden stron, cele - jedną stronę, metodologia - siedem stron, opis wyników własnych - siedemdziesiąt stron, podsumowanie w języku polskim i angielskim - siedem stron, wykaz akronimów i skrótów - jedną stronę, a bibliografia - dziewięć stron. Pod względem redakcyjnym dysertacja została przedstawiona starannie, a rysunki ilustrujące omawiane zagadnienia nie budzą zastrzeżeń. Pod względem edytorskim, recenzowana dysertacja jest przygotowana na wysokim poziomie.

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono badania fluorenu oraz jego heterocyklicznych analogów, tj. pochodnych zawierających w pięcioczłonowych

pierścieniach heteroatomy: boru, azotu, tlenu, fosforu i siarki. Na początku, w celu wyboru optymalnej bazy funkcyjnej do dalszych obliczeń, wykonano optymalizację geometrii pierścienia benzenowego metodą DFT, przy użyciu baz funkcyjnych, takich jak 6-311++(d,p), 6-311++(2d,2p), 6-311++(3d,3p), 6-311++(df,pd), 6-311++(2df,2pd), 6-311++(3df,3dp), aug-cc-pvdz, aug-cc-pvtz, aug-cc-pvqz, LanL2dz, LanL2mb, dgdzvp i dgdzvp2. Na ich podstawie wyliczono dla pierścienia benzenu wartości indeksów aromatyczności HOMA, pDI i FLU, a następnie w oparciu o ich wartości oraz analizie czasu potrzebnego do wykonania obliczeń w poszczególnych bazach, wybrano do dalszych obliczeń bazę funkcyjną 6-311++(2d,2p). Posługując się tą bazą oraz funkcjonalem B3LYP, Autorka uzyskała dane strukturalne i elektronowe dla wybranych do badań układów fluorenu i jego heterocyklicznych analogów wyliczając między innymi, wartości parametrów takich jak: HOMA, pDI, FLU i cSAR.

Dobór badanych układów molekularnych w recenzowanej dysertacji jest spójny i logiczny, ponieważ obejmuje struktury, które są elementami budulcowymi w organicznych materiałach elektrooptycznych.

Do najważniejszych sukcesów i osiągnięć naukowych zawartych w rozprawie doktorskiej mgr Małgorzaty Leszczyńskiej zaliczyć należy przeprowadzenie analizy strukturalnej i elektronowej badanych układów. Autorka ustaliła wpływ oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych typu wodór-wodór na odkształcenia ich struktury od planarności. Równie ważne obserwacje dotyczą analizy długości wiązania węgiel-węgiel, na których dokonano dokondensowania czwartego pierścienia. Na podstawie korelacji pomiędzy wartościami ilościowych parametrów aromatyczności dla wszystkich badanych układów, Autorka stwierdziła, że zastosowane indeksy w miarę zgodnie pokazują zmiany w  $\pi$ -elektronowej delokalizacji w pierścieniach badanych układów. Dodatkowo, w celu odbudowy pierwotnej struktury  $\pi$ -elektronowej w pierścieniu sąsiadującym z dokondensowanym pięcioczłonowym pierścieniem, Autorka z sukcesem zastosowała podstawienie grupą aminową. Dokondensowanie czwartego pierścienia we wszystkich przypadkach spowodowało zmniejszenie przerwy energetycznej pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO. Z punktu widzenia skuteczności zmniejszenia przerwy energetycznej HOMO-LUMO poprzez znaczące obniżenie poziomu LUMO, najlepsze okazały się układy, w których czwartym pierścieniem był borol. Autorka skorelowała również wartości indeksu cSAR z długością wiązania bor-azot i zaproponowała, że korelacja ta może służyć do weryfikacji stopnia delokalizacji  $\pi$ -elektronowej w poszczególnych pierścieniach badanych związków. Ponadto, stwierdziła, że dodanie grupy aminowej może stabilizować układ poprzez wiązanie pomiędzy atomem boru i azotu. Wymienione przeze mnie osiągnięcia badawcze nie

wyczerpują wszystkich walorów poznawczych recenzowanej rozprawy doktorskiej, w której znajduje się jeszcze wiele istotnych analiz i wniosków stanowiących elementy nowości w naukach chemicznych. Dlatego też stwierdzam, że mgr Małgorzata Leszczyńska bardzo dobrze opanowała posługiwanie się nowoczesnymi metodami badawczymi i posiadała umiejętność sprawnego prowadzenia pracy naukowej wraz z wnikliwą analizą i interpretacją uzyskanych wyników.

Po przeanalizowaniu recenzowanej dysertacji doktorskiej mam kilka uwag.

W przedstawionej analizie aromatyczności brakuje porównania parametrów aromatyczności wyliczonych na podstawie danych obliczeń DFT z pomiarami rentgenograficznymi znanych w literaturze.

W rozdziale „Aromatyczność pierścieni analizowanych układów” Autorka przedstawiła tabele z wartościami współczynników determinacji „ $R^2$ ”, ale niestety nie przedstawiła korelacji między parametrami aromatyczności. Przeprowadzona analiza na podstawie wartości korelacji  $R^2$  pomiędzy parametrami nie pokazuje zmian aromatyczności na poszczególnych fragmentach układów.

W rozdziale „Aromatyczność pierścieni analizowanych układów” brakuje schematu, który by wizualizował zmiany aromatyczność (parametr aromatyczności HOMA, lub pDI, lub FLU) pierścieni A, B, C i D badanych układów w zależności od rodzaju podstawnika (stałe Hammetta).

Wyżej wymienione uwagi nie umniejszają wartości naukowej recenzowanej rozprawy doktorskiej. W rozprawie doktorskiej nie znalazłem pryncypialnych błędów merytorycznych. Warto również podkreślić, że przedstawiony materiał obliczeniowy jest skonkretyzowany, co świadczy o zapoznaniu się Autorki z prezentowaną tematyką badawczą. Po analizie przedstawionej rozprawy doktorskiej pani magister Małgorzaty Leszczyńskiej stwierdzam, że uzyskane rezultaty przyczynią się do pogłębienia wiedzy o projektowaniu nowych materiałów elektrooptycznych na bazie badanych związków organicznych.

Na uznanie zasługuje również dorobek naukowy mgr Małgorzaty Leszczyńskiej, na który składają się trzy artykuły naukowe w czasopismach znajdujących się w wykazie czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych Ministerstwa Edukacji i Nauki. Uzyskane wyniki pracy badawczej Doktorantka prezentowała również na konferencjach naukowych, zarówno krajowych, jak i zagranicznych; trzy razy jako ustne komunikaty oraz dziewięć razy w formie prezentacji plakatowej. Dodatkowo jest współautorką jeszcze sześciu innych artykułów naukowych, których tematyka wykracza poza jej pracę doktorską, a co świadczy o jej szerokim spektrum zainteresowań naukowych

i badawczych. W roku akademickim 2019/20 była laureatką Stypendium z dotacji podmiotowej na dofinansowanie zadań projakościowych oraz Stypendium dla najlepszych doktorantów.

W latach 2015-2020 brała czynny udział realizacji Opolskiego Festiwalu Nauki, Nocy Nauki i Dnia Otwartego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Zgromadzony przez mgr Małgorzatę Leszczyńską dorobek naukowy oceniam bardzo dobrze i uważam go za w pełni wystarczający do uzyskania stopnia doktora.

Uważam zatem, że rozprawa mgr Małgorzaty Leszczyńskiej spełnia warunki określone w 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 (tekst jedn. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 z późn. zm.) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1669 z późn. zm.) - i wnoszę do Rady Naukowej Uniwersytetu Opolskiego o dopuszczenie mgr Małgorzaty Leszczyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Aleksander Filarowski