



**FACULTY OF
CHEMISTRY**
University of Lodz

We are a part of
the European University
of Post-Industrial Cities



prof. dr hab. Marcin Palusiak
Department of Physical Chemistry
Faculty of Chemistry, University of Lodz
Pomorska 163/165, 90-236 Lodz, Poland
mobile phone: +48 504984038
phone: +48 42 6355737
fax: +48 42 6355744
e-mail: marcin.palusiak@chemia.uni.lodz.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej autorstwa mgr **Małgorzaty Leszczyńskiej**

zatytułowanej: *Projektowanie nowych materiałów organicznych na bazie fluorenu i jego heterocyklicznych analogów.*

Praca doktorska mgr Małgorzaty Leszczyńskiej została wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej Instytutu Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Promotorem pracy jest dr hab. Krzysztof Ejsmont, prof. UO. Zagadnienie badawcze będące podstawą rozprawy doktorskiej dotyczy badań właściwości strukturalnych i elektronowych wybranych układów molekularnych zbudowanych na bazie fluorenu i jego heterocyklicznych analogów. Badania przeprowadzono w kontekście oszacowania przydatności pochodnych fluorenu i jego hetero-analogów w projektowaniu materiałów mających zastosowanie między innymi w optoelektronice. Podjęty przez doktorantkę problem badawczy wpisuje się w ważny obecnie nurt badań związanych z projektowaniem i otrzymywaniem nowych materiałów powstałych w oparciu o związki organiczne, jest ważny w sensie poznawczym jak i w kontekście

ewentualnego wykorzystania wyników w zastosowaniach aplikacyjnych. W mojej opinii obrona tematyka badawcza jest ważna i aktualna.

Struktura pracy jest klasyczna. Praca składa się z dwóch zasadniczych części; wprowadzenia, w tym części literaturowej oraz opisu metod stosowanych w procesie badawczym oraz części, w której Autorka przedstawia wyniki badań własnych i dokonuje ich interpretacji.

W części literaturowej Autorka zapoznaje czytającego z podstawowymi zagadnieniami związanymi z prowadzoną pracą badawczą. Wprowadzenie w tematykę pracy zaczyna od opisu unikalnych właściwości oraz zastosowań materiałów optoelektronicznych, uwagę głównie poświęcając związkom aromatycznym i posiadającym budowę cykliczną, w szczególności zaś układowi cząsteczkowemu pentafulwenu, który to układ stanowi kluczowy fragment fluorenu. W kolejnym rozdziale Autorka dokonuje bardzo udanego przeglądu literatury dotyczącej heterocyklicznych analogów fluorenu. Rozdział ten składa się z krótkich podrozdziałów w których bardzo trafnie przeprowadzono charakterystykę wybranych heteropochodnych fluorenu. Przeglądu informacji dokonano głównie w oparciu o dane zawarte w krystalograficznej bazie danych CSD. Ideą doboru związków wchodzących w skład zestawu analizowanych pochodnych fluorenu było zastąpienie atomu węgla (sp^3) w pierścieniu pięciocłonowym heteroatomem lub grupą funkcyjną zawierającą heteroatom. W ten sposób klarownie zdefiniowano materiał bazowy stanowiący podstawę przeglądu literatury. Podział na krótkie podrozdziały ułatwia czytającemu odbiór treści przeglądu. W mojej opinii ta część pracy posiada wartość niezależną od wyników badań własnych Doktorantki i - po niewymagającym nadmiaru pracy opracowaniu edytorskim - mogłaby stanowić materiał na odrębny artykuł w którymś z pism branżowych publikujących w języku polskim, bowiem właściwości fizyczne i chemiczne dyskutowanych pochodnych są ważne i niewątpliwie interesujące zarówno dla chemików, jak i wielbicieli chemii niekoniecznie związanych z tą dziedziną zawodowo.

Po sprecyzowaniu celu pracy na stronie 35 Autorka przechodzi do metodyki (niekoniecznie "metodologii") i przedstawia zakres metod i miar zastosowanych w

pracy badawczej. Znaczną część tej części dysertacji poświęcono ilościowym miarom aromatyczności, definiując kilka indeksów aromatyczności, w tym bazującego na parametrach strukturalnych indeksu HOMA, czy dwóch indeksów elektronowych (PDI oraz FLU) zdefiniowanych w ramach teorii QTAIM i w nieco odmienny sposób opisujących stopień delokalizacji elektronów pi w cyklicznych układach cząsteczkowych. Autorka przeprowadziła również wstępne badania obliczeniowe w celu dokonania doboru bazy funkcyjnej do dalszych obliczeń kwantowo-chemicznych. Tu zarówno w tekście jak i w interpretacji graficznej widzę kilka nieścisłości. Dla przykładu Autorka pisze, że, cyt.: ... *w przypadku indeksu HOMA oraz FLU najlepiej sprawdza się baza funkcyjna aug-cc-pvtz, natomiast dla indeksu pDI - Lanl2mb...*", a w następnym zdaniu w tym samym kontekście odwołuje się do innej bazy, tj. do aug-cc-pVQZ, pisząc, cyt.: ... *iż zbliżone wartości do tych uzyskanych dla bazy funkcyjnej aug-cc-pvqz uzyskuje się przy zastosowaniu bazy funkcyjnej 6-311++(2d,2p)*". Zatem ostatecznie nie jest dla mnie jasne, którą bazę, pVTZ czy pVQZ, traktuje jako referencyjną (w sensie tej dającej najlepsze rezultaty). Ponadto na Rys. 42 reprezentacja graficzna sugeruje, że najbardziej kosztowną spośród rozpatrywanych jest baza aug-cc-pVTZ. Mam wątpliwości dotyczące tej informacji. Doceniam natomiast wysiłki poczynione w kierunku doboru bazy funkcyjnej optymalnej do potrzeb prowadzonych obliczeń. Byłoby jeszcze lepszym, gdyby Autorka dokonała podobnie merytorycznego doboru funkcjonału DFT. Tymczasem Autorka wybrała B3LYP, podczas gdy w treści pracy brakuje wyjaśnienia, dlaczego akurat ten funkcjonał został wykorzystany.

Zasadniczą część dysertacji stanowi dyskusja wyników własnych, zebrana w rozdziale pt. *Wyniki*. Dyskusję podzielono na cztery części w których Autorka pracy dokonuje opisu wyników dotyczących odpowiednio, właściwości strukturalnych badanych układów, ich charakteru aromatycznego, parametrów energetycznych granicznych orbitali cząsteczkowych oraz parametrów energetycznych w odniesieniu do efektu kondensacji w wyselekcjonowanej serii badanych molekuł. W pierwszej części dyskusji Autorka między innymi wnioskuje, że krótkie wewnątrzcząsteczkowe kontakty typu H...H mają charakter oddziaływań sterycznych, odpychających, co byłoby zgodne z podobnymi wnioskami z badań nad kontaktami tego typu w tzw.

zatoce fenantrenu i jego strukturalnych analogach (Portier et al. J. Org. Chem. 2007, 72, 4, 1134–1142). Prowadząc analizę strukturalną Autorka szacuje względną zmianę długości wiązań między atomami węgla, definiując tę zmianę na stronie 52 za pomocą odpowiedniego parametru, w którym zmiana, jako różnica względem wartości referencyjnej, jest normalizowana wartością długości rozpatrywanego wiązania. W ten sposób uzyskano parametr umożliwiający efektywne porównanie wszystkich długości wiązań CC we wszystkich badanych układach. W tej części dyskusji nie jest dla mnie do końca jasne, czy symetria cząsteczek z Tabeli 2 (str. 48) faktycznie była narzucona w obliczeniach, np. podczas optymalizacji. Jeśli tak, to na jakiej zasadzie dokonano wyboru wstępnej geometrii (w tym symetrii), a jeśli nie, to jakie kryterium wykorzystano, by takową symetrię stwierdzić w układach optymalizowanych bez więzów (narzuconej symetrii). W kolejnym rozdziale dokonano oszacowania charakteru aromatycznego wszystkich pierścieni w badanych układach molekularnych, wykorzystując trzy indeksy aromatyczności. W tej części dyskusji Autorka dodatkowo wprowadza analizę efektu podstawnikowego, w tym przypadku oszacowanego numerycznie za pomocą parametru cSAR. Analizę danych przeprowadzono rzetelnie, a wnioski są przekonujące, jednak w dyskusji nieco brakuje mi bardziej ogólnego wniosku spinającego tę część pracy. Wniosek taki można znaleźć w kolejnym rozdziale, w którym wyznaczono energię orbitali HOMO/LUMO i odniesiono wartości do budowy cząsteczkowej. Zaobserwowane zmniejszenie się różnicy w energii orbitali HOMO/LUMO badanych układów w relacji do ich budowy może stanowić wskazówkę przy wykorzystaniu tego typu analogów do projektowania materiałów mających zastosowanie np. w optoelektronice, co wpisuje się w cel podjętych przez doktorantkę badań.

Strona techniczna pracy w mojej ocenie jest bardzo dobra. Praca napisana jest w sposób staranny i przejrzysty. Drobne potknięcia stylistyczne czy edytorskie nie zasługują na ich wymienianie, bowiem nie mają żadnego wpływu na moją finalną ocenę pracy. Trafnie dobrane odnośniki literaturowe zapewniają potencjalnemu czytelnikowi możliwość dotarcia do niezbędnych materiałów źródłowych. Podczas czytania tekstu napotkałem na pewne trudności w odnalezieniu się w odwołaniach do

literatury, co wiązało się z zastosowanym w pracy schematem odwołań literaturowych (nazwisko pierwszego autora i rocznik zamiast numeru porządkowego) , jest to jednak moje subiektywne odczucie, które nie koniecznie musi być podzielane przez innych czytających pracę, tym bardziej, że w niektórych wydawnictwach taki schemat jest standardem (np. Acta Crystallographica).

Co jest nie bez znaczenia formalnego, zebrany w formie dysertacji materiał naukowy stanowi w mojej opinii potwierdzenie tego, że mgr Małgorzata Leszczyńska niewątpliwie prezentuje wysoką ogólną wiedzę teoretyczną w reprezentowanej dyscyplinie oraz wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Warto nadmienić, że Doktorantka jest współautorką trzech publikacji naukowych opublikowanych w pismach specjalistycznych o zasięgu międzynarodowym (w czasopismach znajdujących się w wykazie czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych Ministerstwa Edukacji i Nauki). Ponadto opublikowała 6 prac w pismach specjalistycznych spoza listy ministerialnej A. Ma w swoim dorobku liczne wystąpienia na konferencjach krajowych i zagranicznych, w tym wystąpienie ustne na Zjeździe PTChem w Krakowie (2018 r.)

Konkludując, z przyjemnością stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska jest obrazem dokumentującym wysokie kompetencje Autorki w dziedzinie szeroko pojętej chemii strukturalnej i obliczeniowej. W mojej opinii przedłożona do oceny rozprawa w pełni odpowiada warunkom określonym w Ustawie 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.). Dlatego bez wahania wnioskuję do Wysokiej Rady Naukowej Uniwersytetu Opolskiego o dopuszczenie mgr Małgorzaty Leszczyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Marcin Palusiak.