



Instytut Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk

dr hab. inż. Marcin Górecki, prof. IChO PAN

Pracownia Spektroskopii Optycznej

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

+48 22 343 22 07

marcin.gorecki@icho.edu.pl

Warszawa, 29 września 2025 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Klaudii K. Chuchrackiej pt. „Chiralne układy acykliczne i makrocykliczne jako tektony, emitery światła i sondy chromoforowe”

Rozprawa doktorska Pani mgr Klaudii Chuchrackiej pt. „Chiralne układy acykliczne i makrocykliczne jako tektony, emitery światła i sondy chromoforowe” została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Zakładzie Stereochemii Organicznej pod kierunkiem dr hab. Pawła Skowronka, prof. UAM. Postępowanie awansowe jest prowadzone zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Art. 187).

Dzięki miejscu realizacji rozprawy Doktorantka miała sprzyjające warunki do prowadzenia badań naukowych na styku syntezy organicznej i metod spektroskopowych, w tym spektroskopii elektronowego dichroizmu kołowego (ECD). Tak szerokie badania otworzyły drogę do współpracy międzynarodowej z Uniwersytetem w Pizie, gdzie dostępny jest unikalny sprzęt do badań „emisyjnego odpowiednika” ECD, czyli luminescencji spolaryzowanej kołowo (CPL). Tematyka rozprawy doktorskiej wpisuje się więc aktualne kierunki badań nad znalezieniem związków o zaawansowanych właściwościach chiralnoptycznych mogących pełnić funkcje aplikacyjne.

Głównym celem pracy doktorskiej Pani mgr Klaudii Chuchrackiej było wykazanie, że acykliczne i makrocykliczne cząsteczki oparte na aldehydzie tereftalowym stanowią cenny z punktu widzenia syntezy organicznej rezerwuar chiralnych bloków budulcowych. Dzięki udowodnionym właściwościom fluorescencyjnym mogą one znaleźć zastosowania w roli nowoczesnych związków funkcjonalnych, między innymi jako emitery światła spolaryzowanego kołowo czy sondy chromoforowe. Takie podejście do badań znajduje bezpośrednie odzwierciedlenie w tytule recenzowanej rozprawy doktorskiej. W opinii recenzenta tematyka pracy doktorskiej jest zarówno aktualna, jak i ambitna. Realizacja przedstawionych badań wymagała więc konieczności połączenia metod syntezy z metodami chiralnoptycznymi, wykorzystując do tego celu spektroskopię ECD i CPL. Na str. 11 Autorka dysertacji sformułowała hipotezę i cel prowadzonych badań – podkreślając ich praktyczny charakter. Rozdział ten zawiera się w pięciu liniijkach i pozostawia pewien niedosyt; być może fragment ten powinien być nieco dłuższy i bardziej szczegółowy. Na przykład zamiast wyrażenia „emitery światła” lepiej byłoby można zaakcentować ich „podtyp”, tj. „emitery światła spolaryzowanego kołowego”. Z drugiej strony co do zasady każdy chiralny i nieracemiczny związek o właściwościach luminescencyjnych emituje światło spolaryzowane kołowo z pewną preferencją dla jednej z dwóch składowych. W praktyce oznacza to, że dla tych związków emisja światła spolaryzowanego kołowo zachodzi zawsze, choć na ogół jest ona

(bardzo) słaba. Kluczowe znaczenie ma zatem odpowiednia „skala” tego zjawiska, która decyduje o możliwości nadania mu praktycznego charakteru i wykorzystania np. w nowych/przyszłych zastosowaniach i technologiach.

Poszukiwanie alternatywnych układów o korzystnych właściwościach chiralnoptycznych na wczesnych etapach badań sprowadza się do ich charakteryzowania m.in. za pomocą absorpcyjnego i/lub emisyjnego współczynnika anizotropii (g_{abs}/g_{lum}). Te bezwymiarowe wartości wyznaczane są odpowiednio na podstawie widm ECD/UV i CPL/PL. Ich wzmocnienie poprzez modyfikacje struktury związków stanowi jedno z kluczowych wyzwań współczesnej spektroskopii chiralnoptycznej oraz chemii strukturalnej. Nabiera to szczególnego znaczenia w kontekście potencjalnych zastosowań, zwłaszcza przy projektowaniu nowoczesnych urządzeń optoelektronicznych, takich jak organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED). Właściwe połączenie syntezy związków chiralnych z metodami chiralnoptycznymi otwiera w tym obszarze badawczym perspektywę tworzenia interesujących, alternatywnych systemów o dużym potencjale aplikacyjnym. Należy jednak wyraźnie podkreślić, że opracowanie optymalnego podejścia badawczego dostosowanego do danej klasy związków – a zwłaszcza uchwycenie zależności pomiędzy ich strukturą przestrzenną i obserwowanymi właściwościami chiralnoptycznymi, stanowi często poważne wyzwanie.

Praca została przygotowana w formie klasycznej, uzupełnionej o streszczenia w języku polskim oraz angielskim, jak i wykaz publikacji, wystąpień konferencyjnych i stosowanych w pracy akronimów (str. 6-10). Przyjęta struktura dysertacji jest w pełni zgodna z obowiązującymi wymogami formalnymi.

W części dysertacji zatytułowanej *Wstęp literaturowy* (str. 13–63) Doktorantka zaprezentowała szeroką panoramę struktur makrocyklicznych (Rozdz. 7 i 8), ze szczególnym uwzględnieniem typów, które uznała za najistotniejsze, metod ich syntezy, aspektów strukturalnych oraz – w wielu przypadkach – także właściwości (chiral)noptycznych. W świetle tego przeglądu wyraźnie zostały uwypuklone chiralne związki makrocykliczne oparte na diaminocykloheksanie (DACH), których rozwój od samego początku XXI wieku jest nierozdzielnie związany z badaniami prowadzonymi w Zakładzie Stereochemii Organicznej Wydziału Chemii UAM. Dla kontrastu, rozdział 10 pt. „Iminy acykliczne jako sondy chromoforowe” został potraktowany dość pobieżnie, choć – jak wykazały badania – ten wątek zaowocował wieloma wartościowymi rezultatami, do których odniosę się także w dalszej części recenzji. Następnie Doktorantka przedstawia definicję zjawiska chiralności oraz opisała dwie kluczowe metody chiralnoptyczne, których używała w prowadzonych badaniach, tj. spektroskopię ECD i CPL. W moim przekonaniu ta część *Wstępu literaturowego* została napisana zgodnie z koncepcją „less is more” – momentami tak skutecznie, że czytelnik może mieć ochotę dopisać kilka zdań samodzielnie... Przede wszystkim występuje duża dysproporcja pomiędzy opisem części ECD i CPL (podrozdziały 9.1 i 9.2, str. 64-68). Znaczna część narracji jest skupiona na opisie metodyki pomiaru widm ECD, i to w dość nietypowy sposób, czemu podporządkowane jest użycie języka przybierającego formę „żargonu laboratoryjnego. Choć dla recenzenta ten żargon jest w pełni zrozumiały (np. „W eksperymentach CD linia bazowa jest rzadko prosta...”, „Jeśli sygnał CD jest duży, można to zignorować” lub „Szybki wstępny skan pozwoli określić, czy jest sens zbierać właściwe widmo...”), raczej takie zdania nie powinny znaleźć się w dysertacji, która *de facto* jest oficjalnym dokumentem. Jednakże po zapoznaniu się z tą częścią, w której – jak pisze Doktorantka zebrano „kilka istotnych informacji potrzebnych do wykonania pomiaru dobrej jakości widm CD”, pragnę podkreślić, iż oceniam wymienione wskazówki jako niezwykle trafne i praktyczne, które są gwarantem, że w dalszej części pracy prezentowane są wiarygodne widma ECD. Po odpowiednim

dostosowaniu stylu tekstu i jego poszerzeniu, materiał ten może stanowić wartościowy tekst do publikacji-poradnika, który byłby z pewnością pierwszym tego rodzaju opracowaniem w polskiej literaturze fachowej. Jestem przekonany, że dzięki niemu wiele osób rejestrowałoby widma ECD o lepszej jakości.

W ostatnim fragmencie tej części pracy (Rozdz. 10, str. 69 i 70), Doktorantka skrótkowo przedstawiła problematykę imin acyklicznych jako sond chromoforowych, zaznaczając, że interpretacja widm ECD jest utrudniona z uwagi na występowanie licznych efektów Cottona w mierzonych widmach. Choć w pewnym przybliżeniu jest to prawda, obecnie to skomplikowanie nie stanowi istotnej przeszkody dzięki rozwojowi metod obliczeniowych, które pozwalają na precyzyjną analizę widm wskazanych układów. Zagadnienie poruszone w tym rozdziale jest moim zdaniem omówione skrótkowo – o czym wspominałem już wcześniej – tym bardziej że w tytule rozprawy pojawia się pojęcie „sondy chromoforowej”.

Przedstawiona praca doktorska zawiera 83 pozycje literaturowe, z czego aż 80 (około 96 %) zostało przywołanych we *Wstępie teoretycznym*, co świadczy o staranności Doktorantki w opracowaniu przeglądu literatury oraz o Jej dobrej orientacji w aktualnym stanie badań w omawianej tematyce, ale jednocześnie może wstępnie sugerować niedostateczne wykorzystanie literatury podczas dyskusji uzyskanych wyników eksperymentalnych.

Zrealizowane badania zostały przedstawione w dwóch częściach: *Dyskusja wyników* (str. 71-121), która kończy się podsumowaniem głównych osiągnięć pracy, oraz *Części eksperymentalnej* (str. 122-325). W pracy Doktorantka wyróżniła wyraźnie dwie linie badawcze, które były związane z syntezą i analizą struktury związków makrocyclicznych opartych o pochodne aldehydu tereftalowego i DACH oraz imin acyklicznych na bazie pochodnych aldehydu tereftalowego i chiralnych monoamin. Warto podkreślić, że dla zw. **208**, **211**, **212** i **213** udało się Doktorantce uzyskać kryształy spełniające wymagania rentgenowskiej analizy strukturalnej, a otrzymane dane były punktem wyjścia do pogłębionych rozważań strukturalnych o ich budowie w fazie stałej, jak i odniesieniem do badań w roztworze. Ponadto, dla uzyskanych pochodnych Doktorantka przeprowadziła poszerzoną analizę strukturalną w roztworze przy użyciu spektroskopii NMR, a w przypadku zw. **213** wykonała również widma w zmiennych temperaturach (306-378 K). Zmiana kształtu sygnałów w widmie ^1H NMR dowiodła, że zw. **213** ma symetrię typu C_1 . Dla zw. **215-220** zostały również zsyntetyzowane enancjomery. W Tabeli 1 i 2 zestawiono dane UV/ECD dla **208-213**, **215-220** (zw. makrocycliczne) oraz **221-253** (diiminy) w dwóch rozpuszczalnikach (1,2-dichloroetan i dichlorometan), co pokazuje systematyczny i planowany cykl badań chiralnoptycznych. Podjęte były również próby analizy widm ECD w acetonitrylu, które zakończyły się fiaskiem – co mgr Chuchracka skwitowała stwierdzeniem „zaobserwowano tylko szумы, dlatego analiza widm będzie skupiać się na tych zmierzonych w DCE i DCM”.

Następnie, Doktorantka przeprowadziła opis wybranych widm ECD. Słabością tej części pracy jest brak dłuższej dyskusji i analizy korelacji struktura–widma ECD dla ważniejszych pochodnych. W przypadku tego typu układów, bez wsparcia obliczeniowego (np. na poziomie DFT i TDDFT), głębsza interpretacja widm jest utrudniona, lecz wciąż możliwa dzięki temu, że zostało otrzymanych kilka związków podobnych strukturalnie, co daje możliwość identyfikacji powtarzających się zależności, a więc odnajdywanie korelacji struktura–widmo ECD.

Sposób raportowania danych ECD jest poprawny, lecz gdyby np. widma UV były umieszczone bezpośrednio nad/pod widmami ECD to z pewnością prowadzenie interpretacji i porównań byłoby ułatwione, a czytelnikowi łatwiej byłby śledzić tok dyskusji. W tekście, jak i na wykresach widm UV/ECD nie znalazłem jednostek, w których wyrażono molowe

współczynniki absorpcji (ϵ) i dichroizm kołowy ($\Delta\epsilon$); najprawdopodobniej wartości te są podawane w [$\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$].

W przypadku zaś rozdz. 12.3 nt. sond chromoforowych Doktorantka zredukowała analizę uzyskanych wyników do jednej strony (str. 119), skupiając się na przedstawieniu podstawowych danych wynikających z widm ECD, bez zilustrowania ich na odpowiednich rysunkach, jak to miało miejsce w poprzednim rozdziale. Kulminacją części **Dyskusja wyników** jest jednostronicowy rozdz. 13 (str. 120) na temat analizy widm CPL enancjomerów zw. **208**, **212**, **213** i **221**, które dzięki współpracy naukowej wykonano na Wydziale Chemii i Chemii Przemysłowej Uniwersytetu w Pizie przez prof. Gennaro Pescitelli (nie „Pesticelli”!). Uzyskane wyniki pomiarów CPL dla wybranych pochodnych dały wartości g_{lum} rzędu $\sim 10^{-3}$, co należy uznać za raczej pozytywny rezultat, zwłaszcza biorąc pod uwagę, że związki te są nowe i ich struktura nie była dalej modyfikowana ani optymalizowana w celu zwiększenia wartości parametru g_{lum} . W moim przekonaniu uzyskane wartości stanowią obiecujący wynik badań wstępnych, choć sama Autorka ocenia go raczej pesymistycznie, określając wartości g_{lum} jako „przeciętne”. Być może takie stanowisko wynika z braku szerszego odniesienia do literatury i wartości g_{lum} raportowanych dla innych układów makrocyclicznych, co sygnalizowałem wcześniej w recenzji.

W toku prowadzenia badań w ramach rozprawy doktorskiej mgr Klaudia Chuchracka otrzymała i scharakteryzowała cztery nowe pochodne aldehydu tereftalowego wraz z odpowiednimi enancjomerami, co zasługuje na podkreślenie i jest wartością dodaną recenzowanej pracy. Ponadto, udowodniła, że niektóre z otrzymanych pochodnych aldehydu tereftalowego mogą być skutecznie stosowane jako sondy chromoforowe dla chiralnych amin, z uwagi na ich przemyślaną strukturę stereochemiczną. Część badań, ukierunkowana na otrzymanie nowych makrocyclicznych cząsteczek opartych na pochodnych trifenyłowego aldehydu tereftalowego, wykazujących właściwości CPL, zaowocowała uzyskaniem wyników mogących stanowić punkt odniesienia do dalszych prac nad optymalizacją ich struktury i lepszego zrozumienia ich właściwości emisyjnych.

Dysertacja liczy 328 stron, jednak ze względu na usterki edytorskie, w tym wiele stron częściowo pustych, liczba stron nie jest miarodajnym wskaźnikiem objętości recenzowanego manuskryptu. Praca zawiera 120 rysunków oraz 2 tabele, które są spójnie powiązane z treścią do strony 121, dalej zaś (*Część eksperymentalna* pracy) prezentowane widma (NMR, MS, IR, ECD/UV) nie zostały ponumerowane i są wklejone bezpośrednio po ich opisie. Pomimo tych zastrzeżeń, sama forma prezentacji wyników pozostaje raczej przejrzysta. Praca doktorska Pani mgr Klaudii Chuchrackiej została napisana językiem zwięzłym i minimalistycznym, co sygnalizowałem już wcześniej, oraz w moim przekonaniu wymagałaby adiustacji językowej ze względu na obecność wielu kolokwializmów. Z tego względu pozwolę sobie ich tutaj nie przytaczać.

Po lekturze dysertacji nasuwają się pewne uwagi krytyczne oraz pytania dotyczące sposobu prezentacji i omówienia wyników, które z pewnością mogą zostać wyjaśnione podczas publicznej obrony. Najistotniejsze podaję poniżej.

- W części ECD we wstępie literaturowym zabrakło zdefiniowania parametru g_{abs} , choć w części CPL zdefiniowano g_{lum} ; dlatego prosiłbym o uzupełnienie tych informacji oraz omówienie podczas obrony, jakie znaczenie ma dla chemika znajomość relacji pomiędzy współczynnikami g_{abs} i g_{lum} w charakteryzacji cząsteczek chiralnych. Dodatkowo warto przedstawić też poglądowo jakie typowe wartości przyjmują te

współczynniki dla różnych klas związków, w tym także kompleksów metali bloku *d* i *f* układu okresowego. Jak wygląda zestawienie g_{abs} vs. g_{lum} dla zw. **208**, **212**, **213** i **221**?

- W opisie wyników dla związków z mierzalnymi widmami CPL zabrakło poszerzonego omówienia uzyskanych wyników; z pracy nie jest jasne czy otrzymane wartości są rzędu 1×10^{-3} czy np. 9×10^{-3} . Warto podkreślić, że tzw. „szum” w widmach CPL jest ich naturalną cechą wynikającą ze specyfiki tej metody chiral optycznej, dlatego też w literaturze często podaje się wartości g_{lum} wraz z odpowiadającym im błędem pomiaru, lub też nawet podaje się średnią bezwzględną wartość g_{lum} dla dwóch enancjomerów.
- Na str. 126 podano teoretyczne widma UV-Vis symulowane dla dwóch szerokości połówkowych pasm (0,25 i 0,4 eV) – na jakim poziomie teorii były one liczone? Kto jest autorem obliczeń? W opisie procedur syntetycznych (str. 123) brak jest tych informacji.
- Na str. 264 brakuje widma MS – dlatego proszę o jego prezentację.

Na zakończenie chciałbym podkreślić, że część wyników uzyskanych w ramach rozprawy doktorskiej Pani mgr K. Chuchrackiej, dotycząca badań nad sondami chromoforowymi, została opublikowana w bieżącym roku w czasopiśmie *European Journal of Organic Chemistry*, a Doktorantka figuruje w tej publikacji na pierwszym miejscu listy autorów. Warto również dodać, że mgr Chuchracka była współautorką 2 innych prac naukowych niezwiązanych z tematyką rozprawy opublikowanych w *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* (wyd. Elsevier) i *Asian Journal of Pharmaceutical Research and Development* (wyd. Society of Pharmaceutical Technocrats). Ważnym efektem działalności kandydatki do stopnia doktora w dziedzinie nauk chemicznych był także Jej intensywny udział w upowszechnianiu wyników badań na licznych konferencjach naukowych, w tym dla młodych badaczy. W dorobku mgr Klaudii Chuchrackiej znajduje się uczestnictwo w 12 konferencjach, z czego 7 odbywało się w formule online. Podczas tych wydarzeń Doktorantka zaprezentowała łącznie 11 wystąpień ustnych – jest to wynik godny podkreślenia.

PODSUMOWANIE

Niezależnie od zgłoszonych uwag, należy podkreślić znaczący wkład Doktorantki w prowadzone badania, w szczególności jej systematyczne podejście do syntez organicznych oraz duże zaangażowanie w charakteryzację uzyskanych związków. Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca Pani mgr Klaudii Chuchrackiej spełnia wszystkie kryteria określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Art. 187) stawiane rozprawom doktorskim w zakresie nauk chemicznych. W związku z powyższym, zwracam się do Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o dopuszczenie Pani mgr Klaudii Chuchrackiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.