



# INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ

## POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Prof. dr hab. Daniel T. Gryko  
Kierownik zespołu 10

01-224 Warszawa  
ul. Kasprzaka 44/52  
Tel. (22) 3432036  
Fax.: (22) 632 66 81  
E-mail: daniel@icho.edu.pl

Warszawa 19-10-2017

### Ocena rozprawy habilitacyjnej i dorobku naukowego dr Beaty Jędrzejewskiej

Pani Beata Jędrzejewska ukończyła studia wyższe na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy w 1998 roku, a swoją pracę magisterską wykonała w laboratorium prof. Bronisława Marciniaka. Sześć lat później, w maju 2004 roku po pracy wykonanej pod kierunkiem prof. Jerzego Pączkowskiego na podstawie rozprawy pt. „Barwniki styryliowo-pirydynowe jako potencjalne sondy spektroskopowe i barwnikowe inicjatory polimeryzacji wolnorodnikowej” uzyskała stopień doktora nauk chemicznych. Praca ta została obroniona na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Pani Jędrzejewska nie odbyła stażu podoktorskiego. W latach 2004-2016 Kandydatka była adiunktem w Katedrze Fizykochemii i Technologii Związków Organicznych Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy. Od 2017 roku dr Jędrzejewska została adiunktem w Katedrze Technologii Materiałów Polimerowych na tym samym wydziale.

Zainteresowania i aktywność naukowa dr Beaty Jędrzejewskiej zasadniczo nie zmieniły się od czasów pracy magisterskiej, która nosiła tytuł: ‘Synteza i badania soli *tert*-butylotrifenyloboranowych barwników cyjaninowych jako inicjatorów reakcji wolnorodnikowej polimeryzacji’. W tym kontekście warto zauważyć, że około połowy autoreferatu napisanego 19 lat później dotyczy bardzo zbliżonego tematu.

Rozprawa habilitacyjna Kandydatki składa się z 20-ciu artykułów opublikowanych w latach 2004-2017. Prace te wraz z przedstawionym na 71 stronach wstępem i ich omówieniem stanowią przedłożoną rozprawę habilitacyjną. Współautorami tych publikacji jest duża liczba naukowców pracujących obecnie w Polsce. Wszyscy oni, poza nieżyjącym już prof. Pączkowskim, dostarczyli wymagane oświadczenia.

Samodzielne badania Kandydatki rozwinęły się od 2004 roku i w dużej mierze (11 artykułów spośród 20, które weszły w skład rozprawy habilitacyjnej) związane były z tematem doktoratu tzn. z polimeryzacją wolnorodnikową przy użyciu barwników składających się z barwnego kationu (najczęściej z grupy hemicyjanin) i anionu boranowego. Jej badania obejmują też syntezę barwników, ich właściwości fotofizyczne oraz zastosowania związane z fluorescencją. Barwniki z grupy polimetinowych (tzn. cyjaniny, hemicyjaniny, streptocyjaniny *etc.*) należą do najstarszych grup barwników syntetycznych. Ich pierwsza synteza została przeprowadzona przez Williama w roku 1856. Zrobiły one wielką karierę jako fotouczulacze do fotografii w podczerwieni. Wzrost zainteresowania nimi nastąpił znowu około 30 lat temu w kontekście zastosowań w nowoczesnych technologiach (barwniki laserowe, mikroskopia STORM, dyski optyczne *etc.*). Ich specyficzna budowa, łatwa możliwość przesunięcia absorpcji do bliskiej podczerwieni oraz stosunkowo prosta synteza powodują, że wykorzystując nowe techniki laserowe nadal prowadzone są badania mające na celu dogłębne zrozumienie molekularnych podstaw ich cech fotofizycznych. Z kolei fotopolimeryzacja jak słusznie zauważa Kandydatka to również bardzo aktualna tematyka. Poszukiwane są nowe związki które mogłyby indukować fotopolimeryzację bardziej efektywnie, pod wpływem światła o określonej długości fali itd. Warto w tym miejscu dodać, że w szerszym kontekście w ostatnich latach obserwuje się wyraźny wzrost liczby prac związanych z syntezą i badaniem właściwości optycznych nowych chromoforów organicznych. Postęp ten jest napędzany takimi zagadnieniami praktycznymi jak: obrazowanie fluorescencyjne, diody luminescencyjne, elektronika molekularna, organiczna fotowoltaika *etc.*

Rozprawa habilitacyjna dr Beaty Jędrzejewskiej dotyczy głównie barwników z grupy hemicyjanin, a w szczególności barwników styryliowych. Kandydatka zajęła się badaniami mającymi na celu opracowanie nowych układów fotoinicjujących w zakresie promieniowania widzialnego, które spełniałoby warunek efektywnego przeniesienia elektronu w stanie wzbudzonym. W tym kontekście kandydatka modyfikowała budowę zarówno kationu (barwnika) jak i anionu boranowego. Kandydatka słusznie zauważa, że większość spośród tych barwników nie była znana w literaturze, jednak struktury te w ogromnej większości nie mają w sobie prawdziwego elementu nowości. Pomijając obecność dodatkowych łańcuchów alifatycznych, kationów pirydynowych *etc.* barwniki te przypominają strukturalnie pochodne badane wielokrotnie w ostatnich dekadach przez inne zespoły. Jeśli chodzi o aspekt syntetyczny to praca ta jest wtórna zarówno w porównaniu do wcześniejszych publikacji kandydatki (praca doktorska) jak i względem stanu nauki światowej. Używane są znane od dziesiątek lat metody syntezy w tym reakcje takie jak kondensacja Knoevenagla, czwartorzędowanie pirydyn, czy też chinolin itp. Z punktu widzenia struktury chromoforu barwniki otrzymane przez dr



Jędrzejewską nie różnią się lub prawie nie różnią się od związków otrzymanych przez innych autorów w przeciągu ostatnich stu lat. Cechą bardziej charakterystyczną otrzymanych i zbadanych barwników jest obecność dodatkowych ugrupowań w tym soli czwartorzędowych, ale trudno ich otrzymanie określić jako wyzwanie syntetyczne. To samo dotyczy syntezy soli fenylotrialkiloboroniowych, które zostały otrzymane analogicznie do procedur opublikowanych przez Neckersa. Wyjątkiem są nieznane wcześniej chromofory oktopolowe na bazie oksazol-5-onu (praca H15).

Gdyby ich właściwości jako fotouczulaczy polimeryzacji były wyjątkowe można by było przejść nad tym do porządku dziennego. Tak jednak nie jest. Bardzo umiejętne i zgodne z najlepszymi kanonami fotofizyki i chemii materiałowej, zbadanie tych fotouczulaczy nie może przesłonić faktu, że żaden z nich nie okazał się bardziej efektywny niż te opisane już przez innych badaczy.

Kluczowym aspektem recenzowanej rozprawy habilitacyjnej jest badanie reakcji rodnikowej fotopolimeryzacji akrylanów w obecności soli składających się z barwnika (akceptora elektronu) i anionu boranowego (donora elektronu). Kandydatka odkryła szereg zależności m.in. fakt że zablokowanie swobodnej rotacji grupy N,N-dialkiloaminowej przez jej mostkowanie z pierścieniem fenyłowym skutkuje obniżeniem szybkości polimeryzacji. Dr Jędrzejewska wiele uwagi poświęciła zagadnieniu samoasocjacji kationu barwnika i anionu boranowego. Kluczowy wniosek z tej części badań jest następujący: wzbogacenie cząsteczki o dodatkowy kation powoduje zmniejszenie stopnia dysocjacji pary jonowej a tym samym poprawę efektywności inicjowania reakcji polimeryzacji.

Jednak wniosek zaproponowany przez Kandydatkę tzn. „budowa chemiczna kationu wpływa na efektywność fotoinicjowania reakcji polimeryzacji” jest moim zdaniem trochę zbyt ogólny. Biorąc pod uwagę różnorodność strukturalną zastosowanych kationów od początku było pewne, że w większym lub mniejszym stopniu taka zależność będzie obserwowana. Taka sama obserwacja dotyczy konkluzji dotyczących anionów boranowych, które jak zauważa sama kandydatka (str. 28): ‘uzyskane przeze mnie wyniki są zgodne z obserwacjami Neckersa’.

W drugiej części rozprawy habilitacyjnej dr. Jędrzejewska skupiła się na izomeryzacji wiązań podwójnych węgiel-węgiel (E-Z) wzbudzanych zarówno jednofotonowo jak i dwufotonowo. Ta część pracy jest ciekawsza ponieważ o ile oczywiście izomeryzacja tego typu wiązań podwójnych była już wielokrotnie badana to niekoniecznie dla barwników o takiej właśnie strukturze. Kandydatka badała zależność pomiędzy rodzajem grupy N,N-dialkiloaminowej oraz rodzajem rozpuszczalnika a szybkością procesu izomeryzacji E-Z. We współpracy z prof. Samociem odkryto, że izomeryzacja zachodzi również w wyniku absorpcji dwufotonowej, pod wpływem promieniowania o długości fali 800 nm.

W kolejnej części swojej rozprawy Kandydatka zbadała właściwości liniowe i nieliniowe tych barwników. Badania te były przeprowadzone dokładnie i umiejętnie. Wnioski nie są jednak rewolucyjne. Podobne do obserwowanych tutaj zależności pomiędzy maksimami absorpcji i emisji, wydajnościami kwantowymi fluorescencji, solwatochromizmem *etc.* a strukturą związków były już wcześniej obserwowane przez innych autorów dla zbliżonych strukturalnie związków. Najciekawsze strukturalnie są w tym kontekście barwniki o budowie oktapolowej zawierających trzy jednostki 2-fenyllookszolonu. W literaturze jest znacznie mniej badań chromoforów o budowie oktapolowej, co wynika z mniejszej dostępności. Dr Jędrzejewska badała w tym przypadku m. in. polaryzowalność, używając różnych teorii opisujących oddziaływanie barwnik-rozpuszczalnik badania podparła obliczeniami kwantowomechanicznymi. Jeśli chodzi o właściwości dwufotonowe badanych związków to również i w tym przypadku wnioski tylko potwierdzają dużo wcześniejsze obserwacje innych autorów tzn. przy tych samych jednostkach elektrono-donorowych i elektrono-akceptorowych barwnik o budowie oktapolowej będzie miał zawsze większy przekrój czynny na absorpcję dwufotonowa niż barwnik dipolowy (przegląd Prasada w *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1245).

Warto zauważyć, że pierwsze uogólnienie przedstawione na stronie 48 ('zsyntezowane sole fenylotrialkiloboranowe mono- i wielokationowych barwników styryliowych mogą być stosowane jako fotoinicjatory reakcji polimeryzacji rodnikowej monomerów akrylowych w zakresie światła widzialnego') koresponduje z tematem pracy doktorskiej (cytowany wcześniej).

Pani dr Jędrzejewska przeprowadziła żmudne badania i przeprowadziła je w sposób umiętny czego dowodzi m.in. wysoki poziom dyskusji różnych aspektów fotofizycznych zarówno z Autoreferacie jak i w oryginalnych pracach. Dużym plusem tej rozprawy habilitacyjnej jest to, że w zdecydowanej większości prac autorka jest autorem korespondencyjnym.

Znaczna część zaprezentowanych wyników jest koncepcyjnie wtórna względem prac G. B. Schustera (*J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *10*, 2326 i następne). W świetle powyższych argumentów, moim zdaniem zbiór dwudziestu przedstawionych prac nie wykazuje zdolności autorki do samodzielnego wskazania kierunku badawczego.

Kandydatka zademonstrowała umiejętność pozyskiwania pieniędzy (tzn. zdobyła jeden grant z Narodowego Centrum Nauki). Cytowalność jest sporym mankamentem tej rozprawy habilitacyjnej. Artykuły te przeciętnie mają 1-7 niezależnych cytowań. Łącznie wszystkie prace dr Jędrzejewskiej mają zaledwie 331 niezależnych cytowań. Wynika to moim zdaniem częściowo z faktu opublikowania części wyników w czasopismach 'mniej popularnych'. Wydaje się jednak, że nie mniej istotnym czynnikiem stojącym za niskim wpływem prac na



naukę światową jest ich wtórność tematyczna. Najnowsze prace wciąż mogą jeszcze „się wybić”, ponieważ zostały opublikowane w przeciągu ostatnich 2-3 lat.

W okresie po doktoracie poza pracami, które weszły w skład rozprawy habilitacyjnej dr Jędrzejewska opublikowała jeszcze ponad 30 innych artykułów. Dotyczyły one głównie właściwości fluorescencyjnych takich barwników jak sole alkilobenzotiazoliowe, sole alkilobenzoselenazaliowe, fenantroimidazoli oraz barwników zawierających jednostkę BF<sub>2</sub>. Prace te oprócz określenia właściwości fotofizycznych dotyczyły też prób zastosowania w/w barwników jako sond fluorescencyjnych.

Oceniając całkowity dorobek naukowy stwierdzam, że jest on bardzo dobrej wielkości a stanowi go 55 prac z tzw. Listy Filadelfijskiej oraz inne publikacje naukowe w tym 2 rozdziały w wieloautorskich monografiach, 5 udzielonych patentów (w tym jeden z USA) oraz 11 zgłoszeń patentowych. Dr Beata Jędrzejewska wykazuje zdolność do nawiązywania korzystnych współprac co należy uznać za duży plus. Z kolei niezbyt korzystnie wygląda jej uczestnictwo w konferencjach, które ogranicza się do posterów i niewielkiej ilości komunikatów ustnych. Brakuje wykładów na zaproszenie oraz wykładów na zaproszenie w innych ośrodkach (w tym zagranicznych).

Dorobek dydaktyczny dr Beaty Jędrzejewskiej jest ogromny nie budzi żadnych zastrzeżeń.

Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione aspekty recenzowanej pracy habilitacyjnej (a w szczególności kontynuowanie tematyki realizowanej w czasie prac magisterskiej i doktorskiej, minimalny wpływ na badania prowadzone przez innych naukowców oraz umiarkowaną kreatywność) stwierdzam jednoznacznie, że nie można dowieść znacznego wkładu autora w rozwój dyscypliny naukowej. Nie spełnione zostały zatem wymogi ustawy określone w art. 26 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. Nr 65 z 2003 roku), i na tej podstawie wnoszę o niedopuszczenie dr Beaty Jędrzejewskiej do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Z poważaniem

