



dr hab. Małgorzata Brindell, prof. UJ
Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii UJ

Kraków, 5 sierpnia 2025 roku

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Dominiki Jankowskiej
zatytułowanej
„Nowe związki cynku(II) i miedzi(II), ich charakterystyka i zastosowanie do
otrzymywania nowych materiałów o właściwościach fluorescencyjnych”**

Praca doktorska Pani mgr Dominiki Jankowskiej została przygotowana w Zespole naukowym Chemii Bionieorganicznej i Koordynacyjnej w Katedrze Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu pod kierunkiem dr hab. Magdaleny Barwiołek, prof. UMK.

Tematyka doktoratu koncentruje się na poszukiwaniu i projektowaniu nowych materiałów luminescencyjnych, które mogą znaleźć zastosowanie w dwóch kluczowych obszarach. Po pierwsze jako warstwy emisyjne w urządzeniach optoelektronicznych, takich jak organiczne diody luminescencyjne (OLED). Po drugie jako sensory do oznaczania jonów metali co ma istotne znaczenie zarówno w kontekście badań biologicznych, jak i monitorowania środowiska. Interdyscyplinarny charakter pracy łączy chemię materiałową, spektroskopię oraz elementy chemii analitycznej, co czyni ją wartościowym wkładem w rozwój nowoczesnych materiałów funkcjonalnych.

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska ma charakter autoreferatu, którego integralną część stanowi 5 prac opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej JCR, w których Doktorantka jest jednym ze współautorów, a także oświadczenia dotyczące współautorstwa zarówno Doktorantki, jak i pozostałych autorów.

Praca rozpoczyna się streszczeniami w języku polskim oraz angielskim, które w zwięzły sposób przedstawiają przedmiot badań oraz metody wykorzystywane w charakterystyce otrzymanych związków i materiałów. Następnie został umieszczony spis treści obejmujący autoreferat Doktorantki oraz wykaz używanych skrótów. Autoreferat Doktorantka rozpoczęła od wprowadzenia (rozdz. 1), w którym w zwięzły sposób przedstawiła zagadnienia związane z fluorescencją, makrocyclicznymi zasadami Schiffa i ich kompleksami z jonami cynku i miedzi, związkami benzimidazolowymi, a także zastosowaniem związków fluorescencyjnych w projektowaniu organicznych diod elektroluminescencyjnych oraz sond wykorzystywanych w chemii analitycznej i biologii. Poruszona tematyka jest ściśle związana z tematyką prezentowanych publikacji. W dalszej części Doktorantka przedstawiła cele swojej pracy



badawczej (rozdz. 2), w formie szczegółowego planu badań. W związku z tym chciałam poprosić Doktorantkę podczas obrony o sformułowanie głównego celu prowadzonych badań.

Na stronie 28 rozprawy doktorskiej znajduje się lista publikacji przedstawiona przez Doktorantkę jako podstawa jej rozprawy doktorskiej. Jak sama wskazuje zrealizowane cele badawcze zostały ujęte w pięciu opublikowanych artykułach oraz dwóch manuskryptach przesłanych do recenzji. Należy nadmienić, iż pięć publikacji wraz z suplementami zostało załączonych do rozprawy doktorskiej i opatrzonych wspólnym tytułem „Publikacje stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej”. Przygotowanie na ich podstawie Autoreferatu byłoby zupełnie wystarczające, gdyż zawierają one bardzo bogaty materiał eksperymentalny. Doktorantka zdecydowała się również na ogólne omówienie zawartości dwóch manuskryptów przesłanych do recenzji, co choć nie było konieczne, może świadczyć o chęci przedstawienia pełnego obrazu prowadzonych badań jednak bez poparcia w postaci danych eksperymentalnych zmieszczonych w rozprawie doktorskiej. Jeden z manuskryptów oznaczony w pracy numerem 7 został już przyjęty do druku i opublikowany.

W kolejnej części autoreferatu znalazła się część eksperymentalna (rozdz. 3), w której Doktorantka ograniczyła się do wymienienia przeprowadzonych typów badań. Następnie został zamieszczony rozdział zatytułowany „Wyniki i dyskusja” (rozdz. 4), w którym Doktorantka podjęła próbę zebrania wszystkich otrzymanych danych zamieszczonych w artykułach (opublikowanych i w recenzji) w sposób zbiorczy i schematyczny, co czytelnikowi ułatwia spojrzenie na publikacje stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej jako spójnego tematycznie dzieła. Schematycznie zostały przedstawione badane związki, kluczowe elementy ich rentgenowskiej analizy strukturalnej, a następnie zostały przedstawione dla każdego z badanych związków właściwości fluorescencyjne w roztworze i ciele stałym (rozdz. 4.1). Kolejna część dotyczyła otrzymywania cienkich warstw oraz ich właściwości emisyjnych (rozdz. 4.2). W Tabeli 1 zamieszczonej w autoreferacie zostały zestawione właściwości fluorescencyjne cienkich warstw. W związku z tym chciałabym zapytać, czy Tabela 1 rzeczywiście pozwala na bezpośrednie porównanie właściwości fluorescencyjnych otrzymanych materiałów? Jeśli tak, proszę o komentarz, który z materiałów wykazuje najlepsze właściwości i może rokować jako najbardziej obiecujący w dalszych zastosowaniach. Kolejne dwa podrozdziały (rozdz. 4.3 i 4.4) dotyczą wyłącznie zagadnień badawczych poruszanych w pracach, które w momencie składania doktoratu nie były opublikowane a ich manuskrypty nie są włączone do rozprawy doktorskiej. Prawdopodobnie z chęci ukazania jak najszerszego zakresu prowadzonych badań, Doktorantka zdecydowała się również na uwzględnienie najważniejszych wniosków z dwóch manuskryptów, z których jeden już został opublikowany. Proszę Doktorantkę, aby podczas obrony dokładnie opisała sposób tworzenia diod OLED. Proszę również o komentarz do badań dotyczących oznaczania jonów cynku i magnezu:

1. Dlaczego jako rozpuszczalnik w testach sensorów w roztworze wybrano DMSO?



2. Czy miareczkowanie jonami cynku lub magnezu było wykonywane wielokrotnie dla tego samego kompozytu, a jeśli tak to czy na tej podstawie ustalano zakres liniowości działania sensora?
3. Czy obliczano wartości selektywności (S) względem innych jonów? Jeśli tak, proszę o podanie tych wartości.

W kolejnych rozdziałach autoreferatu Doktorantka przedstawiła zebrane wnioski dla wszystkich badanych układów (rozdz. 5) oraz wskazała swoje najważniejsze osiągnięcia wynikające z podjętych badań (rozdz. 6). Warto podkreślić, że Doktorantka wykazuje dużą dynamiką rozwoju naukowego, posiada liczne pomysły badawcze, które z zaangażowaniem realizuje i chętnie dzieli się ich wynikami. Efektem tej aktywności jest kolejny rozdział autoreferatu zatytułowany „*Perspektywy - rozwój badań*” (rozdz. 7), w którym zaprezentowała najnowsze rezultaty swoich prac, ukazując ambitną i obiecującą perspektywę dalszego rozwoju badań. Autoreferat kończy obszerna bibliografia, obejmująca 140 pozycji.

Doktorantka w autoreferacie posługuje się pojęciami takimi jak fluorescencja, luminescencja, fotoluminescencja oraz elektroluminescencja. We wprowadzeniu zabrakło wyjaśnienia tych pojęć oraz wskazania ich wzajemnych powiązań, o co chciałabym poprosić Doktorantkę podczas obrony rozprawy doktorskiej.

Podczas redagowania autoreferatu wkradło się kilka nieścisłości dotyczących numeracji publikacji dla przedstawianych zagadnień, a także niefortunnych sformułowań, takich jak „właściwości sensoryczne” czy „pod refluxem”, które stanowią kalki z języka angielskiego i w języku polskim mają odmienne znaczenie.

Prace stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej są dostępne i opublikowane w dobrych oraz bardzo dobrych czasopismach, a więc zostały już ocenione pod względem merytorycznym. Pozwolę sobie zatem skupić się na analizie wkładu Doktorantki, krótkim omówieniu tematyki każdej z publikacji oraz ewentualnych pytaniach i niejasnościach, które mogą wymagać komentarza od Doktorantki.

- Praca pt. „*New dinuclear zinc(II) complexes with Schiff bases obtained from o-phenylenediamine and their application as fluorescent materials in spin coating deposition*”, opublikowana w *RSC Advances* (2021, 11, 24515; IF = 4,6) liczy 11 stron, dodatkowo na stronie wydawnictwa dostępny jest również 18-stronicowy suplement. Doktorantka jest drugim współautorem i zgodnie z załączonymi oświadczeniami o współautorstwie jest ona współautorką koncepcji badań, przeprowadziła syntezy badanych związków, ich charakterystykę z wykorzystaniem spektroskopii IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-Vis i fluorescencyjnej, analizy elementarnej i TG-DTA, mikroskopii AFM i SEM-EDS jak również opracowała



warunki depozycji cienkich warstw (spin-coating); brała udział w redagowaniu manuskryptu.

Praca ta obejmuje syntezę dwóch makrocyclicznych kompleksów cynku zawierających po dwa jony metalu w swojej strukturze. Doktorantka otrzymała kryształy syntetyzowanych związków, co pozwoliło na dokładną analizę ich struktury krystalicznej. Związki wykazywały fluorescencję zarówno w roztworze jak i w ciele stałym, głównie w zakresie zielonym, z stosunkowo wysokimi wydajnościami kwantowymi fluorescencji. Czyni je to obiecującymi kandydatami do zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych. Dodatkowo wykazano, że cienkie warstwy tych kompleksów naniesione na podłoże krzemowe metodą spin-coating, są jednorodne, cienkie i gładkie, a przy tym zachowują właściwości fluorescencyjne. Otrzymane materiały zostały scharakteryzowane z wykorzystaniem takich technik jak SEM/EDS i AFM. Utworzone materiały mogą znaleźć zastosowanie w konstrukcji urządzeń OLED. Artykuł został już 13 razy cytowany (w tym 2 autocytowania), co uważam za znaczący sukces.

- Praca pt. „*Experimental and Theoretical Studies of the Optical Properties of the Schiff Bases and Their Materials Obtained from o-Phenylenediamine*” opublikowana w *Molecules* (2022, 27, 7396, IF = 3, 2) liczy 19 stron, dodatkowo na stronie wydawnictwa dostępny jest również 15-stronicowy suplement. Doktorantka jest drugim współautorem oraz autorem korespondencyjnym wspólnie z prof. Barwiołek. Zgodnie z załączonymi oświadczeniami o współautorstwie wykonała ona znaczną część badań a ich zakres jest tożsamy co w pracy opublikowanej w *RSC Advances*.

W pracy tej otrzymano analogiczne układy makrocycliczne [2+2] jak te opisane w artykule opublikowanej w *RSC Advances*, jednak tym razem nie zawierały one skoordynowanych jonów cynku. Doktorantka z sukcesem otrzymała kryształy, co umożliwiło przeprowadzenie badań krystalograficznych. Zakres przeprowadzonych analiz obejmował charakterystykę właściwości fluorescencyjnych w roztworze, ciele stałym oraz cienkich filmów otrzymanych metodą spin-coating, jak również termicznego osadzania z fazy gazowej. Otrzymane materiały zostały scharakteryzowane z wykorzystaniem SEM/EDS i AFM. W artykule zabrakło mi jednak dyskusji, w której Doktorantka odniosłaby się do wpływu koordynacji jonów cynku przez układy makrocycliczne na ich właściwości, czyli porównania do badań umieszczonych w *RSC Advances*. Proszę o poruszenie tego zagadnienia na obronie. Artykuł został cytowany pięć razy (w tym 2 autocytowania), co należy uznać za dobry wynik.

- Praca „*Optical properties of the p-alkylated 2,6-bis(benzimidazol)phenoles obtained from o-phenylenediamine and their sensitive behavior towards zinc(II) ions*” opublikowana w *Polyhedron* (2022, 224, 116004, IF = 2,6) liczy 15 stron, dodatkowo na stronie wydawnictwa dostępny jest również 23-stronicowy suplement. Doktorantka jest drugim współautorem i zgodnie z załączonymi oświadczeniami o



współautorstwie wykonała ona znaczną część badań a ich zakres jest tożsamy co w poprzednich dwóch pracach jak również dodatkowo wspólnie z jednym ze współautorów wykonała i opisała analizę powierzchni Hirszfelda.

W niniejszej pracy Doktorantka skoncentrowała się na wyizolowaniu związków benzimidazolowych, oznaczonych w artykule jako L1 i L2, a w autoreferacie jako L1B i L2B, otrzymanych w warunkach syntezy zbliżonych do tych, w których uzyskano związki makrocycliczne typu [2+2] opisane w pracy zamieszczonej w *Molecules*. Doktorantka z sukcesem otrzymała kryształy, co umożliwiało przeprowadzenie badań krystalograficznych. Zakres przeprowadzonych analiz obejmował charakterystykę właściwości fluorescencyjnych w roztworze, ciele stałym oraz cienkich filmów otrzymanych metodą spin-coating. Podobnie jak w poprzednich pracach, materiały zostały scharakteryzowane pod kątem morfologii, składu oraz chropowatości powierzchni. W niniejszej publikacji dużo uwagi poświęcono dyskusji dotyczącej wpływu tautometrii ketonowo-enolowej na widma emisyjne rejestrowane w różnych rozpuszczalnikach. W celu wyjaśnienia obserwowanych zmian posłużono się obliczeniami DFT. Badano również możliwość wykorzystania tych związków jako fluorescencyjnych sensorów jonów cynku. W pracy pojawia się stwierdzenie „*the preliminary studies of the emission properties of L1 and L2 showed that they can be applicable as sensitive fluorescent Zn²⁺ ions sensors*”. Czy nie jest ono przedwczesne? Czy sprawdzano wpływ innych jonów metali na właściwości fluorescencyjne badanych związków? Czy Doktorantka mogłaby porównać właściwości emisyjne związków L1 i L2 z ich odpowiednikami makrocyclicznymi po utworzeniu cienkich warstw.

- Praca „*New Dinuclear Macrocyclic Copper(II) Complexes as Potentially Fluorescent and Magnetic Materials*” *International Journal of Molecular Science* (2023, 24, 3017, IF = 4,9) liczy 24 stron, dodatkowo na stronie wydawnictwa dostępny jest również 10-stronicowy suplement. Doktorantka jest drugim współautorem i zgodnie z załączonymi oświadczeniami o współautorstwie wykonała ona znaczną część badań a ich zakres jest tożsamy co w artykule 1 i 2, przy czym w tej pracy nie wykonywano badań z wykorzystaniem spektroskopii NMR.

Praca ta obejmuje syntezę dwóch makrocyclicznych kompleksów miedzi zawierających po dwa jony metalu w swojej strukturze. Doktorantka otrzymała kryształy syntetyzowanych związków, co pozwoliło na dokładną analizę ich struktury krystalicznej. Związki scharakteryzowano metodami spektroskopowymi, wspartymi obliczeniami DFT. Wykonano również badania magnetyczne, które wykazały silne antyferromagnetyczne sprzężenie Cu(II)-Cu(II). Oba kompleksy miedzi wykazywały emisję fluorescencji w zakresie niebieskim, jednak ze względu na obecność jonów miedzi wydajności kwantowe fluorescencji były stosunkowo niskie. Cienkie warstwy nanoszono metodą spin-coating, jak również termicznego osadzania z fazy gazowej, przy czym druga technika prowadziła do uzyskania grubszych warstw. Miało to bezpośredni wpływ na obserwowaną emisję fluorescencji. Dla kompleksu, w którym w



ligandzie wprowadzono podstawnik tert-butyłowy, zaobserwowano niższą intensywność fluorescencji w cienkich warstwach. Proszę Doktorantkę o komentarz czy wprowadzenie jonów miedzi do układu wpłynęło korzystnie na jego właściwości oraz czy jon miedzi odgrywa w tym przypadku istotną rolę?

- Praca „*The optical properties of 3+3 macrocyclic Schiff base thin material obtained by the Molecular Beam Epitaxy method*” *Spectrochimica acta part a-molecular and biomolecular spectroscopy* (2025, 326, 125229, IF = 4,6) liczy 10 stron, dodatkowo na stronie wydawnictwa dostępny jest również 8-stronicowy suplement. Doktorantka jest pierwszym współautorem publikacji. Zgodnie z załączonymi oświadczeniami o współautorstwie Doktorantka wykonała znaczącą część badań, których zakres odpowiada pracom przedstawionym w pracy pierwszej i drugiej. Dodatkowo, wspólnie z jednym ze współautorów, przygotowała opis krystalograficzny ligandów wraz z rysunkami i pisała oraz redagowała manuskrypt.

W pracy tej została przedstawiona synteza dwóch układów makrocyklicznych [3+3], będących enancjomerami. Dla enancjomery o konfiguracji 1*S*,2*S* Doktorantka uzyskała kryształy, które pozwoliły na analizę strukturalną tego związku. Oba enancjomery wykazywały zielono-żółtą emisję fluorescencji, zarówno w roztworze, jak i ciele stałym. W Tabeli S2 suplementu do artykułu zamieszczono dane fotofizyczne dla obu enancjomerów. Proszę Doktorantkę o wyjaśnienie, co oznaczają skróty *A* oraz *C* i jakie konkretne dane zostały tam zaprezentowane. W pracy tej skoncentrowano się na określeniu właściwości luminescencyjnych cienkich warstw otrzymanych metodą termicznego osadzania z fazy gazowej, gdyż warstwy uzyskane techniką spin-coating okazały się zbyt cienkie. Dodatkowo, do analizy właściwości luminescencyjnych związków i uzyskanych cienkich warstw, oprócz klasycznego źródła promieniowania, wykorzystano promieniowanie synchrotronowe. Proszę Doktorantkę o omówienie podczas obrony korzyści płynących z zastosowania promieniowania synchrotronowego w tego typu badaniach. Czy rysunki oznaczone numerami 7–12 w artykule przedstawiają dane znormalizowane? Jeśli tak, to czy na ich podstawie można wyciągnąć wnioski dotyczące potencjalnej użyteczności badanych układów w proponowanych zastosowaniach? Zwracam również uwagę, że w artykule nie znalazłam opisu procesu tworzenia cienkich warstw metodą *Molecular Beam Epitaxy*, mimo że sugeruje to tytuł pracy. Proszę Doktorantkę o szczegółowe omówienie tego sposobu wytworzenia warstw.

Podczas lektury tych pięciu artykułów nasunęło mi się pytanie, czy dla badanych związków oraz otrzymanych warstw przeprowadzono badania fotostabilności?

Podsumowując, przedstawiony zbiór pięciu publikacji stanowi spójny i wartościowy dorobek naukowy, koncentrujący się na syntezie nowych materiałów. Prace te obejmują zarówno etap syntezy i charakterystyki ligandów, jak i ich kompleksowanie z jonami metali - cynku lub



miedzi - oraz analizę wpływu obecności metalu na właściwości fluorescencyjne otrzymanych układów. Autorce udało się zgromadzić obszerny zestaw danych eksperymentalnych, których analiza i interpretacja zostały przeprowadzone na wysokim poziomie merytorycznym. W pracach tych został zaprezentowany bogaty zestaw metod badawczych, a Doktorantka sprawie posługuje się większością zastosowanych w tych pracach technik. Na szczególne uznanie zasługuje fakt, że Doktorantka z powodzeniem otrzymała czyste związki oraz ich kryształy, co umożliwiło dokładną charakterystykę strukturalną. Istotnym osiągnięciem jest również publikacja wyników badań w renomowanych czasopismach naukowych oraz ich prezentacja na licznych konferencjach krajowych i międzynarodowych. Warto podkreślić, że wcześniejsze prace zyskały uznanie środowiska naukowego i były wielokrotnie cytowane. Dodatkowym atutem jest skuteczne pozyskanie przez Doktorantkę finansowania na realizację badań w ramach licznych grantów dla doktorantów, w tym również grantu umożliwiającego przeprowadzenie pomiarów z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego na synchrotronie BESSY w Niemczech. W autoreferacie Doktorantka umieściła sporo dodatkowych danych co świadczy o jej ogromnym zaangażowaniu w pracę naukową.

Ja niżej podpisana stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Dominiki Jankowskiej stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, potwierdzając wiedzę oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych przez Doktorantkę, zatem spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art.13 *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz.U. nr 65 poz. 595 z późn. zmianami). Wnoszę więc do Rady Dyscypliny Nauki Chemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o dopuszczenie Pani mgr Dominiki Jankowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, z uwagi na wysoką wartość merytoryczną uzyskanych wyników, omówioną przeze mnie we wcześniejszej części recenzji oraz ich opublikowanie w uznanych czasopismach, stawiam wniosek do Wysokiej Rady o wyróżnienie rozprawy.

Katarzyna Brudel

