



Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Zakład Fotochemii i Spektroskopii
Prof. dr hab. Robert Kołos

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Tel. +(48 22) 343 32 18
Fax +(48 22) 343 33 33
E-mail: rkolos@ichf.edu.pl

Warszawa, 22 czerwca 2022 r.

Recenzja osiągnięcia naukowego

„Projektowanie i teoretyczna charakterystyka barwników wykazujących
wewnętrzne przeniesienie ładunku” oraz całokształtu aktywności naukowej

dr Anny Darii Kaczmarek-Kędziera

w postępowaniu habilitacyjnym prowadzonym przez
Wydział Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu

1. Podstawa przygotowania recenzji

Podstawą formalną jest decyzja Rady Doskonałości Naukowej dotycząca wyznaczenia mnie jako recenzenta w postępowaniu habilitacyjnym wszczętym 18 grudnia 2021 r. w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne. Uchwałą Rady Wydziału Chemii UMK zostałem 13 kwietnia 2022 r. powołany w skład komisji habilitacyjnej. Podstawą prawną niniejszej oceny osiągnięć naukowych Habilitantki jest art. 221 ust. 8 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2021 r., poz. 478), a w zakresie kryteriów branych pod uwagę przy ocenie – art. 219 ust. 1 w/w ustawy. Dokumentację i materiały dotyczące przedmiotowego postępowania tj. *Autoreferat* wprowadzający w cykl prac stanowiących zgłoszone osiągnięcie naukowe wraz z informacjami opisującymi dorobek badawczy, dydaktyczny i organizacyjny dr A. Kaczmarek-Kędziera otrzymałem 15 maja b.r.

2. Sylwetka naukowa i zawodowa Habilitantki

Dr Anna Kaczmarek-Kędziera jest od 2005 r. (z przerwą na staż podoktorski w Ruhr-Universität Bochum) zatrudniona w Katedrze Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu – obecnie jako adiunkt. Także na Wydziale Chemii UMK, pod kierunkiem profesora Andrzeja Sadleja, zrealizowała licencjat (rok 2000), magisterium (2001), a w latach 2001-2005 przygotowała rozprawę doktorską „Błąd superpozycji bazy w teorii oddziaływań międzymolekularnych” Obecnie oceniany cykl prac wskazuje, że dr Kaczmarek Kędziera pozostaje w znacznym stopniu wierna swoim ówczesnym zainteresowaniom oddziaływaniami między-molekularnymi.

3. Ocena przedstawionego osiągnięcia naukowego (rozprawy habilitacyjnej)

Recenzowanym osiągnięciem jest cykl tematycznie spójnych, oryginalnych publikacji z lat 2011-2021 omówionych w Autoreferacie jako pozycje H1-H12. Dr Anna Kaczmarek-Kędziera jest autorką korespondencyjną artykułów H1-H5 oraz H7-H9; z wyjątkiem H9, są to publikacje wieloautorskie, a współautorzy złożyli oświadczenia wskazujące na wiodącą rolę Habilitantki. W przypadku artykułów H10-H12 główna rola przypada dr hab. Beacie Derkowskiej-Zielińskiej. Z oświadczenia dr hab. Derkowskiej-Zielińskiej wynika jednak, że Habilitantce należy przypisać pełne autorstwo części teoretycznej tych prac. Podobnie, oświadczenie dr. hab. Borysa Ośmiałowskiego wskazuje, że dr Kaczmarek-Kędziera samodzielnie przeprowadziła badania kwantowochemiczne opisane w publikacji H6. Większość (9) prac składających się na recenzowane osiągnięcie została opublikowana niedawno (2019-2021), czym tłumacząc ich skromny udział w sumarycznej liczbie cytowań dorobku naukowego Habilitantki.

W artykule H1 omówiony został wpływ obecności i rodzaju pierścienia heterocyklicznego zawierającego azot na 1- i 2-fotonową absorpcję barwników skwarynowych. Stwierdzono m.in., że wzrost liczby atomów azotu w pierścieniu skutkuje zwiększeniem (w Autoreferacie jest pomyłka, zapisano: „zmniejszeniem”) długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji cząsteczki; w tym samym kierunku, choć silniej, działa zwiększanie rozmiarów szkieletu π -elektronowego. Projektowanie chromoforów absorbujących w czerwonym zakresie widma jest korzystne np. dla zastosowań biomedycznych. Wyniki obliczeń (DFT, MP2) dla skwaryn zawarte są także w publikacjach H2-H5. Habilitantka badała naturę oddziaływania międzycząsteczkowego w dimerach bis(N,N-dimetyloamino)skwaryny (DMASQ) – ujawniając duży wkład dyspersyjny. Interesująco skonfrontowała również eksperymentalne pomiary fotostabilności DMASQ w rozmaitych rozpuszczalnikach z przewidywaniami teoretycznymi (szkoda, że czytelność Rys. 2.12 w Autoreferacie jest jeszcze gorsza niż jego pierwowzoru w pracy H3). Podała opis oligomerów DMASQ oraz 2,4-bis(aminofenyl)skwaryny obejmujący obliczenia wertykalnych przejść elektronowych (ze wzrostem rozmiarów, aż do heksamery, obserwowała zwiększającą się intensywność absorpcji oraz przesunięcia batochromowe). Publikacja H5 to rezultat teoretycznych (w tym również CCSD(T)) badań wpływu kompleksowania DMASQ lub odpowiedniej tioskwaryny z cząsteczkami N,N'-difenyloamocznika lub N,N'-difenyliotiomocznika na właściwości fotofizyczne, w szczególności absorpcję elektronową. Ważnym wynikiem było przewidzenie wpływu tworzonych wiązań wodorowych na energie stanów wzbudzonych tioskwaryny (singletowego i trypletowego). Stwarza to szansę wykorzystywania słabych oddziaływań międzycząsteczkowych do projektowania np. układów fluorofofor-rozpuszczalnik wykazujących fluorescencję typu E. Podzielałam opinię samej Habilitantki, że artykuły H1 i H5, ilustrujące rozmaite możliwości dostrajania właściwości optycznych barwników, to najciekawsze elementy przedstawionego cyklu publikacji.

Prace H6-H8 dotyczą barwników difluoroborowych. Dr Kaczmarek-Kędziera badała równowagi tautomeryczne określające trwałość, reaktywność i drogi fragmentacji wybranych cząsteczek fenacyloheterocyklicznych stanowiących prekursory w preparatywnej syntezie tych barwników (H6). Wyniki przedstawione w artykule H7 – poświęconym kwantowochemicznemu (DFT) i doświadczalnemu badaniom fotodegradacji

barwnika BODIPY modyfikowanego przez obecność grupy ftalimidowej lub atomów jodu – być może przyczynią się do szerszego stosowania podobnych związków w terapii fotodynamicznej. W pracy H8 Habilitantka zoptymalizowała na poziomie DFT struktury dimerów BODIPY, przedstawiła analizę wkładów do energii oddziaływania cząsteczek w dimerach, a także podała przewidywane widma absorpcji UV/Vis.

Ważną składową osiągnięcia habilitacyjnego jest monoautorski artykuł H9 prezentujący teoretyczne widma absorpcji elektronowej dla modelowych układów hybrydowych typu adsorbent-uczulacz. Nitroanilina umieszczana była wewnątrz struktur cylindrycznych lub elipsoidalnych (nanorurka węglowa albo z azotku boru, fulleren C₉₂). Zamknięcie molekuli w takich klatkach skutkuje zmniejszeniem odstępów energetycznych HOMO-LUMO. Wynikiem o potencjalnym znaczeniu aplikacyjnym jest przewidzenie – dla *p*-nitroaniliny w nanorurce z BN – przejścia elektronowego w niebieskim zakresie widma, gdzie nie absorbują ani sama nanorurka ani swobodna cząsteczka.

Badania opisane jako H10-H12, w których Habilitantka odpowiedzialna była za obliczenia kwantowochemiczne, zmierzają wyraźnie w kierunku zastosowań praktycznych i – podobnie jak H3, H6 oraz H7 – ilustrują Jej współpracę z eksperymentatorami. Pozycje H10 i H11 dotyczą właściwości optycznych heterocyklicznych barwników azowych. Stwierdzono m.in., że przez podstawienia (-Br, -CH₃, -OCH₃) grup bocznych możliwe jest wzmocnienie o rząd wielkości przekrojów czynnych na absorpcję 2-fotonową. Podobnie jak w badaniach poświęconych skwarynom (H1), teoretyczne oszacowanie przesunięć solwatochromowych wymagało wyjścia poza ciągły model rozpuszczalnika tj. zastosowanie schematu hybrydowego z kilkoma cząsteczkami rozpuszczalnika uwzględnianymi w sposób jawny. Do publikacji H11 – poświęconej wykorzystaniu odpowiednio podstawionych heterocyklicznych barwników azowych w ogniach fotowoltaicznych – Habilitantka wniosła obliczenia geometrii izomerów E i Z oraz wartości przerw energetycznych HOMO-LUMO. Porównywała również energię akceptora elektronów w takich ogniach (barwnik azowy) z energią donora (poli(3-oktylotiofeno-2,5-diyl, czyli „P3OT”, reprezentowany przez odpowiedni heksamer). O ile obliczenia te nie wskazały wyraźnego związku teoretycznie przewidzianych parametrów molekularnych z doświadczalnie wyznaczanymi właściwościami ogni, o tyle bardziej obiecujące było zestawienie eksperymentu z teorią w projekcie poświęconym serii polimerów metakrylowych modyfikowanych pochodnymi piperazyny (H12). Autorzy wskazali tu na pewną korelację przewidzianych widm absorpcji elektronowej ze zmierzonymi wartościami przerwy energetycznej.

Przedstawiony jako osiągnięcie habilitacyjne cykl 12 artykułów naukowych „Projektowanie i teoretyczna charakterystyka barwników wykazujących wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku” jest w mojej ocenie tematycznie spójny i stanowi znaczny wkład w rozwój dyscypliny naukowej, co wyczerpuje warunek określony w art. 219 ust. 1 pkt 2. ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*.

4. Ocena całokształtu aktywności naukowej oraz współpracy naukowej realizowanej przez Habilitantkę.

Przed doktoratem obecna Habilitantka była współautorką dwóch artykułów dotyczących metodyki obliczania oddziaływań międzycząsteczkowych oraz dwóch związanych z

tematyką stażu w Jackson State University (zespół prof. Jerzego Leszczyńskiego). Po doktoracie zajmowała się m.in.:

- kwantowochemicznym opisem nanostruktur węglowych – współpraca z prof. J. Leszczyńskim i z prof. A. Terzykiem (UMK),
- badaniem wpływu słabych międzycząsteczkowych oddziaływań na właściwości elektryczne układów modelowych – współpraca z prof. W. Bartkowiakiem (Politechnika Wrocławska),
- zastosowaniami technik dynamiki kwantowej – staż podoktorski w Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Ruhr-Universität Bochum pod opieką prof. D. Marxa; 3 publikacje, w tym *Science* i *JACS*,
- właściwościami kompleksów metali przejściowych – współpraca w ramach trzech wydziałów UMK,
- obliczeniami stałych ekranowania NMR hydratowanych metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych – współpraca z Politechniką Słowacką w Bratysławie,
- modelowaniem reaktywności i właściwości optycznych cząsteczek stosowanych w syntezie organicznej – współpraca z dr Martą Ziegler-Borowską, UMK,
- projektowaniem materiałów na bazie biopolimerów (do stosowania jako sorbenty w oczyszczaniu ścieków) – projekt OPUS kierowany przez Habilitantkę.

Na całkowity dorobek publikacyjny dr Anny Kaczmarek-Kędziera składa się autorstwo bądź współautorstwo 55 artykułów z listy JCR (w tym 12 przedstawionych jako osiągnięcie habilitacyjne, 3 monooautorskich), jednego rozdziału monografii naukowej oraz jednego podręcznika akademickiego. Wymienione artykuły są dobrze cytowane – sumarycznie ponad tysiąc razy (bez autocytowań) wg stanu z końca 2021 roku – generując indeks Hirscha 17. Powyższe wskaźniki scjentometryczne uznaję za wysokie, jak na procedurę habilitacyjną.

Ponadto, Habilitantka prezentowała 65 komunikatów konferencyjnych (9 przed doktoratem).

Jej publikacje wskazują na udaną współpracę naukową – zwłaszcza w ramach Wydziału Chemii oraz Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki macierzystej uczelni (UMK). Co warto podkreślić, współpraca ta obejmowała zarówno partnerów zajmujących się teorią jak i eksperymentem. Dorobek naukowy Habilitantki dobrze świadczy także o Jej zdolności nawiązywania kontaktów z ośrodkami zagranicznymi; owe kontakty zaowocowały już, jak oceniam, dziesięcioma publikacjami. Najważniejsze zagraniczne ośrodki, w których dr Kaczmarek-Kędziera prowadziła badania naukowe, to Jackson State University (w sumie 28 miesięcy) i Ruhr-Universität Bochum (jako post-doc, 15 miesięcy).

Habilitantka potrafi zdobywać środki na badania: kierowała projektami OPUS/NCN (2015-2019) oraz Iuventus+/MNiSW (2013-2016), jest również członkiem *Management Committee* projektu COST *Molecular Dynamics in the Gas Phase* (2019-2023).

Podsumowując, pozytywnie oceniam dorobek naukowy dr Anny Kaczmarek-Kędziera niezależny od zgłoszonego osiągnięcia habilitacyjnego, a także Jej współpracę poza macierzystą jednostką, w tym z partnerami zagranicznymi, o której mowa w art. 219 ust. 1 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*.

5. Osiągnięcia dydaktyczne i organizacyjne

Osiągnięcia te, wyraźnie ponadprzeciętne, zasługują na skrótowe wymienienie. Poczynając od 2003 roku Habilitantka jest aktywnym nauczycielem akademickim UMK, o dorobku dydaktycznym, na który składają się regularne kursowe zajęcia (wykłady, ćwiczenia rachunkowe, pracownie, laboratoria) m.in. z chemii ogólnej, chemii leków, chemii teoretycznej, bioinformatyki, matematyki, a także warsztaty z chemii medycznej, zajęcia doszkalcające dla nauczycieli chemii szkół podstawowych i średnich, zajęcia przygotowujące do startu w olimpiadzie chemicznej, organizacja i prowadzenie kursów doszkalcających w zakresie nauczania i stosowania metod chemii obliczeniowej. Należy podkreślić prowadzenie przez dr Annę Kaczmarek-Kędziera zajęć dydaktycznych również poza Polską (2003-2007, Jackson State University, USA: ćwiczenia oraz wykłady z chemii kwantowej i obliczeniowej, warsztaty z modelowania biomolekuł).

Habilitantka była promotorem pomocniczym 2 doktoratów oraz opiekunem 1 pracy magisterskiej i 1 licencjackiej. Kierowała również 2 stażami doktorantów z zewnętrznej uczelni.

Od 2021 roku jest pełnomocnikiem Dziekana Wydziału Chemii UMK do spraw związanych z realizacją programu Erasmus+.

6. Konkluzja końcowa

Stwierdzam, że przedstawione do recenzji osiągnięcie, a także całokształt aktywności naukowej, w tym współpraca międzynarodowa dr Anny Kaczmarek-Kędziera spełniają zarówno formalne jak i zwyczajowe warunki nadania stopnia doktora habilitowanego.

Rekomenduję nadanie Pani doktor Annie Kaczmarek-Kędziera stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, dyscyplinie nauki chemiczne.



Prof. dr hab. Robert Kotos