

Łódź, 05.XII.2025



UNIWERSYTET ŁÓDZKI
Wydział Chemii
KATEDRA CHEMII ORGANICZNEJ I STOSOWANEJ
ul. Tamka 12, 91-403 Łódź
tel./faks (0-48-42) 665-51-62

Dr hab. Michał Rachwański, Prof. UŁ
Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii
Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej
Ul. Tamka 12, 91-403 Łódź

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ ZATYTUŁOWANEJ

Synteza i badanie właściwości fosforo-podstawionych acenów

złożonej przez mgr Łucję **Knopik** w celu uzyskania
stopnia naukowego doktora nauk chemicznych

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska zawiera wyniki szeroko zakrojonych badań eksperymentalnych wykonanych przez Panią mgr Łucję Knopik w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi, pod opieką naukową prof. dr. hab. Piotra Bałczewskiego jako promotora oraz dr. Marka Koprowskiego jako promotora pomocniczego. Praca wpisuje się w nowoczesny i bardzo dynamicznie rozwijający się obszar chemii organicznych luminoforów oraz fosforoorganicznych pochodnych acenów, które znajdują zastosowanie m.in. w materiałach OLED, OFET, czujnikach fotochemicznych oraz potencjalnie w związkach koordynacyjnych lantanowców. Tematyka rozprawy – opracowanie nowej reakcji cyklizacji fosfo-Friedela-Craftsa-Bradshera prowadzącej do wysoko podstawionych 10-(hetero)acenofosfonianów, a następnie szczegółowe zbadanie ich właściwości – jest niezwykle aktualna, wartościowa naukowo i wykazuje duży potencjał aplikacyjny. Synteza oraz badanie różnych własności połączeń poli(hetero)cyklicznych od wielu lat

stanowi kierunek badań prowadzonych z dużym powodzeniem w grupie naukowej Profesora Bałczewskiego. Ich wyrazem jest niekwestionowany autorytet naukowy ich lidera w dziedzinie związków heteroorganicznych, uznawany nie tylko w Polsce ale i na świecie. Tematyka recenzowanej pracy w znacznej mierze wpisuje się w ten ogólny kierunek badawczy.

Recenzowana praca obejmuje 209 stron maszynopisu, podzielonego zgodnie z przyjętymi zwyczajami na trzy podstawowe rozdziały: część literaturową (43 strony), omówienie wyników badań własnych (65 stron), część eksperymentalną (72 strony). Te trzy zasadnicze części, których wzajemne proporcje należy uznać za właściwe, poprzedzone są jednostronicowym streszczeniem w języku polskim i angielskim nakreślającym główne cele pracy, spisem treści oraz wykazem własnego dorobku naukowego. W pracy zacytowano 119 artykułów, szkoda, że Autorka nie zamieściła zestawienia odnośników w stopkach poszczególnych stron, na których były cytowane, co w dużej mierze ułatwia śledzenie tekstu.

Na wstępie Autorka przedstawia wspomniany wcześniej cel pracy oraz uzasadnia sens jego realizacji. W przekonujący i logiczny sposób wskazuje celowość poszukiwania nowych i wydajnych metod syntezy wielokrotnie podstawionych hetero(acenów) z podstawnikiem dialkoksyfosforylowym. W świetle powyżej przedstawionych zamierzeń badawczych, logiczna wydaje się merytoryczna zawartość części literaturowej. Została ona podzielona na trzy podrozdziały, które wzajemnie łączą ze sobą badania prowadzone przez Autorkę (ostatni z podrozdziałów powinien być raczej zanumerowany jako 2.3). Część literaturowa została opracowana bardzo starannie i szczegółowo. Autorka przedstawia w niej aktualny stan wiedzy o (hetero)acenach i acenofosfonianach, dostępne metody syntezy tych układów – w tym przegląd reakcji Michaelisa–Arbuzowa, Hirao, procesów fotokatalitycznych i metod metaloorganicznych, a także zastosowania acenofosfonianów w materiałach funkcjonalnych, elektronice organicznej i chemii koordynacyjnej.

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że Autorka wykorzystuje bardzo rozproszoną literaturę dotyczącą fosforoorganicznych pochodnych acenów oraz w sposób dojrzały identyfikuje luki badawcze, stanowiące punkt wyjścia do własnych badań.

Literatura została opracowana z dużą swobodą i dojrzałością chemiczną; sporadyczne drobne literówki nie wpływają na jej ogólną, wysoką jakość. Z obowiązku recenzenta i aby udowodnić, iż czytałem rozprawę, wskazuję również na niezręczne

sformułowania, takie jak „substrat wyjściowy” na str. 30 i „silny fotokatalizator” na str. 39.

W rozdziale drugim Autorka przedstawiła i omówiła wyniki swoich prac eksperymentalnych. Rozdział ten stanowi najważniejszą część rozprawy doktorskiej. Przedstawione tam wyniki są obszerne, logicznie uporządkowane i stoją na bardzo wysokim poziomie. Najważniejsze osiągnięcia Doktorantki obejmują: 1) Opracowanie nowej reakcji cyklizacji fosfo-Friedela-Craftsa-Bradshera. Autorka po raz pierwszy wykazała, że diarylometanofosfoniany dialkilu mogą ulegać intramolekularnej cyklizacji do wysoko podstawionych 10-(hetero)acenofosfonianów z bardzo wysokimi wydajnościami (70–97%). Metoda ta pozwoliła na otrzymanie 17 nowych związków, w łagodnych warunkach i co istotne, umożliwiła otrzymywanie układów z termicznie i fotochemicznie wrażliwymi podstawnikami. Opracowana reakcja stanowi istotny wkład w rozwój chemii fosforoorganicznej acenów; 2) Synteza i funkcjonalizacja pochodnych acenofosfonianowych. Mgr Knopik z powodzeniem przeprowadziła monodealkilowanie (z użyciem LiBr), transestryfikację i hydrolizę do kwasów acenofosfonowych, syntezę ditioestrów metodą quasi-jednonaczyniową, próby sprzęgania Sonogashiry oraz próby tworzenia kompleksów z lantanowcami; 3) Kompleksowe badania fotofizyczne, takie jak widma UV-Vis, fotoluminescencja, kwantowa wydajność fluorescencji (osiągająca do 99,2%), analiza przesunięć Stokesa (do 8088 cm^{-1}), obliczenia DFT i TD-DFT oraz analiza IFCT.

Interpretacja danych jest dojrzała, a wnioski – trafne i wartościowe. Część eksperymentalna została przygotowana wzorowo: metody opisano bardzo szczegółowo, dane spektroskopowe są kompletne, a procedury tak precyzyjne, że ich powtórzenie nie budzi żadnych wątpliwości. Autorka wykazała się dużą biegłością w pracy laboratoryjnej, metodycznej i analitycznej. Na szczególną pochwałę zasługuje opis widm jądrowego rezonansu magnetycznego, na który zwracam szczególną uwagę w recenzowanych opracowaniach, tym razem nie byłem w stanie dostawić tam choćby przecinka. Pod względem redakcyjnym i edytorskim praca przygotowana została starannie. Rolą Recenzenta jest jednak wskazanie zauważonych niedociągnięć nawet mało znaczących. Podobnie jak w każdej tak rozbudowanej pracy, można znaleźć pojedyncze drobne potknięcia redakcyjne (literówki, niejednolitości formatowania), które jednak nie wpływają w najmniejszym stopniu na bardzo wysoką wartość merytoryczną dysertacji.

Mgr Łucja Knopik jest współautorką pięciu publikacji, w tym pracy w Angewandte Chemie International Edition (2025) oraz współtwórczynią patentu krajowego, co znacząco przekracza typowe wymagania stawiane doktorantom. Ponadto prezentowała wyniki badań na licznych konferencjach krajowych i międzynarodowych, a część wyników była przedmiotem wykładów w prestiżowych ośrodkach akademickich w Japonii.

Konkludując, pragnę podkreślić, że mgr Łucja Knopik zrealizowała ambitny, nowatorski i wartościowy projekt badawczy, który wnosi istotny wkład do chemii fosforoorganicznych pochodnych acenów oraz materiałów fluorescencyjnych. Uzyskane wyniki są liczne, spójne i bardzo wysokiej jakości. Doktorantka udowodniła, że: potrafi prowadzić samodzielne badania naukowe, biegle posługuje się nowoczesnymi metodami syntezy i analizy i posiada szeroką wiedzę z zakresu chemii organicznej, fotochemii oraz modelowania teoretycznego.

Stwierdzam więc, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia wymagania określone w obowiązującej Ustawie o Stopniu i Tytule Naukowym w części dotyczącej uzyskania stopnia naukowego doktora i z pełnym przekonaniem wnoszę do Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi o dopuszczenie mgr Łucji Knopik do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, mając na uwadze wysoki poziom naukowy oraz jakość dysertacji i dorobek naukowy Doktorantki, wnoszę o wyróżnienie pracy.

Michał Rachwałski