

Prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec
Emerytowany profesor
Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach

Ocena pracy doktorskiej Pani mgr Łucji Weroniki Knopik pt.: "Synteza i badanie właściwości fosforo-podstawionych acenów"

Dysertacja Pani mgr Łucji Weroniki Knopik zawiera wszystkie niezbędne elementy (patrząc zarówno od strony formalnej jak i merytorycznej), jest podzielona na rozdziały, które będę kolejno komentować. Praca była finansowana w ramach projektu badawczego NCN OPUS 17 nr 2019/33/B/ST4/02843, pt.: „Reakcja *fosfo*-Friedela-Craftsa-Bradshera – nowy członek heteroatomowej rodziny” co znacząco podnosi jej ocenę bowiem pomysł na doktorat został już (wysoko) oceniony przez ekspertów NCN. Ponadto Autorka informuje czytającego, iż praca doktorska została wykonana w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi przy dodatkowym wsparciu Szkoły Doktorskiej BioMedChem.

Streszczenia - po polsku i po angielsku

Na początku mamy streszczenia po polsku i po angielsku - bardzo dobrze napisane, bo pokazujące jasno cele pracy, stan wiedzy oraz sukcesy i trudności, a nawet pewne niepowodzenia. Te ostatnie wcale nie obniżają wartości pracy, przeciwnie pokazują, iż wyzwanie było duże i zgodnie z logiką nauki nie wszystko udało się zrealizować. Już ze streszczenia czytający dowiaduje się, iż (hetero)acenofosfoniany, szczególnie wielopodstawione, będące obiektem badań Doktorantki, są mało poznane, a ich właściwości jako nanomateriałów jeszcze mniej. Uwaga natury technicznej: określenie ...fosfoniany dialkilu nie jest prawidłowe - powinno być ...fosfoniany dialkylowe (nie istnieje dialkil - jako podstawnik, grupa funkcyjna, bo byłby to R-R czyli węglowodór). Co oczywiste, wersja angielska streszczenia nie zawiera tych niezbyt prawidłowych nazw. Tak, wiem, czy raczej nabyłem wiedzę, iż określenia takie, jak fosforyn trimetylu, malonian dietylu, a więc także fosfonian dietylu, są zalecane. Ale mnie to nie przekonuje, bo to zalecenie, więc coś, czego sami Autorzy (tychże zaleceń) nie są na 100% pewni. Finalnie to i tak taka trochę sofistyka z mojej strony doktorat jest świetny i to jest ponad wszystko.

Wykaz skrótów

Niektóre z używanych przez Doktorantkę skróty nie są - wg mojej oceny - poprawne, np.:

ACN - acetonitryl to MeCN;

Anth - pierścień antracenu; nie istnieje taki skrót;

Naph - jak wyżej;

Wedle mojej wiedzy nie można tworzyć skrótów w sposób dowolny. Jednakże moje uwagi w tym punkcie mają rzecz jasna charakter drugorzędny, tj. pozostają bez wpływu na ocenę pracy - bardzo wysoką, co rozwijam i uzasadniam w dalszej części recenzji.

Dorobek naukowy

Od str. 13 poczynając, Autorka przedstawia swój dorobek naukowy. Krótki komentarz - jest to dorobek imponujący, brawo Pani Magister! Po pierwsze - udział w grantie OPUS jako

Wykonawczyni; kierownikiem był Promotor. Po drugie - pięć, w tym kluczowa w Angew. Chem. Int. Ed., komentarz jak wyżej. Patent - jeden, dobrze! Wystąpienia konferencyjne, krajowe i zagraniczne, w tym wykłady, komunikaty i postery - imponująca lista. Staż naukowy - Japonia, znów ocena celująca. Podsumowując: gratuluję osiągnięć naukowych Pani Magister.

1. Wstęp i cel pracy

W tym krótkim, ale bardzo dobrze napisanym fragmencie dysertacji Autorka informuje czytającego, iż zakres badań wynikał z dogłębnej analizy stanu wiedzy odnośnie do (hetero)acenofosfonianów dialkilu (wg mnie dialkilowych), tj. (hetero)naftaleno- oraz (hetero)antracenofosfonianów. Podoba mi się także to, iż cele i założenia dysertacji zostały pokazane w formie graficznej - czytający od razu widzi i rozumie problem - bo ma przed oczyma wzory chemiczne. Ponieważ znane są proste układy, postanowiono opracować metody syntezy wielopodstawionych układów - z myślą, iż wielopodstawienie stworzy zupełnie nowe możliwości gdy chodzi o projektowanie czy wręcz strojenie właściwości (fotofizycznych głównie) nowych układów. Cel trudny, ale faktycznie jego osiągnięcie oznacza postęp w tym obszarze chemii organicznej. Dlatego zapewne, pozwolę sobie tak napisać, eksperci NCN wysoko ocenili projekt, co finalnie skutkowało jego finansowaniem (OPUS-17). Co ważne, celem pracy było także pokazanie potencjału aplikacyjnego zaprojektowanych związków - przede wszystkim w organicznej elektronice.

2. Część literaturowa

Bardzo ładnie napisana, komunikatywnie, z wieloma schematami, rysunkami, ... mogę tylko pochwalić Autorkę. Na ponad 40 stronach Doktorantka opisała stan wiedzy odnośnie do wszystkich wątków swojej pracy: metod otrzymywania acenofosfonianów, w tym pochodnych heterocyklicznych (wszystkie możliwe sposoby), wykorzystanie oraz właściwości acenofosfonianów i ich pochodnych (w tym w organicznej elektronice i terapiach fotodynamicznych). By choć trochę pokaprysić napiszę, iż struktura kompleksu na rys. 15 nie jest najlepiej przedstawiona; mam na myśli stereochemię tego związku. Z kolei na rys. 37 wolałbym zobaczyć struktury przestrzenne klastrów nie zaś jedynie wzory sumaryczne - no chyba, że sami autorzy publikacji ograniczyli się do takich wzorów. Ale wtedy powstaje pytanie: a skąd wiedzą, że to były klastry? Podsumowując: znakomicie napisana część dysertacji - zarówno od strony merytorycznej, naukowej, jak i graficznej i językowej. Co najważniejsze, stan wiedzy w tej części pracy pokazuje, iż obrane cele doktoratu są jak najbardziej zasadne: synteza wielopodstawionych acenofosfonianów oraz przede wszystkim opracowanie nowych metod syntezy tych mało lub prawie nieznanymi związków.

3. Badania własne

Kolejne ponad 60 stron to opis badań własnych Doktorantki. Ten kluczowy rozdział dysertacji zaczyna się od podrozdziału 3.1. zatytułowanego: "Nowa metoda syntezy wielokrotnie podstawionych 10-(hetero)acenofosfonianów". Doktorantka krok po kroku, czy podrozdział po podrozdziale omawia poszczególne etapy trudnej, kilkietapowej syntezy wiodącej ku oczekiwany acenofosfonianom. Bibliotekę tychże przedstawia na rysunku 8, którego zawartość niewątpliwie robi wrażenie. Chodzi mi przede wszystkim o zróżnicowanie strukturalne otrzymanych wielopodstawionych układów karbo- i heterocyklicznych. To zróżnicowanie strukturalne jest szczególnie ważne i cenne i świadczy o znaczeniu opracowanej drogi syntetycznej. Pewne zdziwienie wywołuje brak wyjaśnienia, czym jest podstawnik X (schemat 43 i szereg innych wzorów ogólnych), oraz czym są i w jakich pozycjach występują podstawniki R, R1, R2 - nie

bardzo rozumiem, dlaczego Autorka pominęła te ważne wyjaśnienia? Problem ten, tzn. brak wyjaśnień, czym są te tajemnicze podstawniki, przewija się przez całą część badawczą, co nie ułatwia czytającemu analizy tego, co ogląda. A wg. mnie to jest proste, by rzecz wyjaśnić - np. tak (dla związków ze schematu 66): $X = H$, metylenodioksy, F , F_3C , Br (w różnych pozycjach, gdy X nie jest H); R = zawsze trzy grupy metoksy w pozycjach 2, 3 i 4. I jeszcze o nazewnictwie: na str. 174, w części eksperymentalnej mamyantracen-9-ylo.... - więc 9 czy 10 to pozycje dla grupy pochodzącej od kwasu fosforowego? czy fosfonowego? No dobrze, pewnie takie są zasady lub zalecenia lub też są to nazwy stworzone przez AI, lub ... myślę, że Pani Magister będzie wyrozumiała dla mnie, że nie wszystkie nazwy mi się podobają.

Gdy chodzi o mechanizm pokazany na str. 81, na schemacie 47, to mam następujące uwagi: a) czy to propozycja Autorki dysertacji, czy też literaturowa lub mieszana? b) niektóre strzałki nie są właściwie skierowane; c) nie jest konieczne generowanie karbokationu - wystarczy protonowanie i atak nukleofilowy; d) niektóre produkty pośrednie nie są przedstawione we właściwych konformacjach, tzn. dopiero po obrocie wokół wiązania C-C możliwa jest reakcja. I jeszcze kilka uwag: a) określenie "post-syntetyczne modyfikacje" - Hmm, tzn. jakie? niechemiczne??? Nie polecam stosowania takich neologizmów. Należy napisać, iż po skonstruowaniu na drodze chemicznej struktury bazowej, ta ostatnia może być poddana dalszym modyfikacjom, dalszym transformacjom, bez ingerencji w niepożądanym miejscach. I znów diarylometofosfonian dialkilu - dialkil to byłby po prostu alkan; chodzi o pochodną dialkilową.

Komentarz odnośnie do obecności trzech, sąsiadujących ze sobą grup metoksy w strukturach kluczowych produktów. Rozumiem, że to efekt dostępności substratu, bo z punktu widzenia stereoelektronowego to nie bardzo ma sens. Otóż stałe sigma Hammetta MeO to $-0,27$ (sigma-para), $-0,78$ (sigma-para-plus) oraz $+0,12$ (sigma meta). Zważywszy na strukturę acenu zawierającego te podstawniki, ich efekt elektronowy jest bądź to praktycznie niwelowany, bądź to znacznie ograniczony. Dodatkowo nic nie zyskuje się na rozpuszczalności. Czy nie lepiej byłoby dać grupę mezytylową lub (lepiej) 2,4,6-trialkoksyfenylową (alkil to np. 2-etyloheksyl) zamiast środkowej grupy MeO , a z pozostałych zrezygnować? To rzecz jasna taka igraszka myślowa, nie ocena pracy, ale może się przyda - na przyszłość!?

Podrozdział 3.6 jest poświęcony próbom syntezy kompleksów lantanowców z monoestrami oraz kwasami 10-antracenofosfonowymi, które to kompleksy miałyby niezwykle właściwości fotofizyczne: wąskie pasma emisji, duże przesunięcia Stokesa oraz czyste barwy. Próby syntezy połączeń Lantanowiec $3+$ z estrami oraz kwasami nie zakończyły się powodzeniem. Wg mnie nie mogło być inaczej ponieważ: jony Lantanowiec $3+$ to twarde kationy, silnie solwatowane w roztworach wodnych, więc oddziaływania, które miałyby prowadzić do trwałych adduktów z w/w estrami są mało prawdopodobne. Z kolei kwasom, które mogłyby tworzyć sole analogiczne do wyjściowych brakuje grup solubilizujących. Grupy metoksy zmniejszają rozpuszczalność, a dopiero grupy alkoksylowe z długimi, koniecznymi rozgałęzionymi, najlepiej w formę jaskółczego ogona, grupy alkoksylowe zapewniają rozpuszczalność w cieczach organicznych. No cóż, to doprawdy małe niepowodzenie, Pani Magister, bez wpływu na ocenę znakomitych osiągnięć w innych obszarach planu badawczego.

W podrozdziale 3.7, zatytułowanym "Właściwości fotofizyczne otrzymanych P(IV)-podstawionych (hetero)acenów", Doktorantka przedstawiła wyniki obszernych badań nad właściwościami absorbcyjnymi, emisyjnymi - ogólnie fotofizycznymi, a także wyniki obliczeń DFT dla wybranej grupy otrzymanych uprzednio związków. I znów muszę (i chcę) napisać - brawo Pani Magister - te właściwości są bardzo atrakcyjne z punktu widzenia organicznej elektroniki. Co ważne udało się także - co pokazały wyniki obliczeń DFT - zdywersyfikować położenie orbitali

granicznych oraz szerokość przerwy energetycznej. Zatem istnieje możliwość dostrojenia np. szerokości przerwy do konkretnych zastosowań. Ponadto - i to także jest kluczowe - badane pochodne wykazują odpowiednią stabilność termiczną (podrozdział 3.8). Jest jeszcze kilka podrozdziałów w części dotyczącej badań własnych, które przeanalizowałem, ale zdecydowałem, iż nie będę ich komentować (szczegółowo). Poza stwierdzeniem, że są bardzo dobrze napisane, pokazują, iż Autorka ogarnia (to takie modne dziś określenie) całą złożoność i wielowymiarowość zrealizowanych przez siebie badań.

Generalnie, gdy chodzi o badania własne Doktorantki, czyli o esencję doktoratu, to jestem pod wrażeniem: a) ogromu pracy, uzyskanych wyników, sposobu ich przedstawienia; b) innowacyjności zrealizowanych badań - co jest bardzo trudne do uzyskania.

4. Podsumowanie

Zgodnie z tytułem podrozdział ten stanowi podsumowanie osiągnięć dysertacji - niewątpliwie godnych najwyższego uznania. Co do tekstu nie mam większych uwag, natomiast brak mi rysunków, wzorów, schematów reakcji - trudno doprawdy ogarnąć te dwie strony bez szukania wspomnianej grafiki we wcześniejszych elementach pracy. Wiem, to byłyby dwie dodatkowe strony, ale tylko dwie - a ileż ulgi i satysfakcji dla recenzenta! No i znów te dialkile "10-(hetero)acenofosfonianów dialkilu" - proszę je usunąć z pamięci. Jednak proszę też o znaczny dystans do takich uwag - o co już wcześniej prosiłem. Zdanie: "Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność, szczególnie kwasów **196**, oraz silną tendencję do agregacji cząsteczek, badania nie doprowadziły do" zmieniłbym na: "Ze względu na silną tendencję do agregacji cząsteczek, szczególnie kwasów **196**, co skutkowało ograniczoną rozpuszczalnością, badania nie doprowadziły do ,,,". Bo to agregacja skutkuje brakiem rozpuszczalności.

Kolejny cytat i mój komentarz: "Prowadzono badania nad funkcjonalizacją pochodnej 7-bromo antracenu **194f**, która nie zawierała grupy CHO w pierścieniu. Jednak zarówno w reakcji sprzęgania Sonogashiry, jak i Suzuki-Miyaura, nie uzyskano oczekiwanych produktów. Otrzymany wynik może świadczyć o tym, że wprowadzenie grupy CHO aktywuje reakcję sprzęgania". Otóż to jest pewne, że tak właśnie jest: EWG obecne - czy to w etynyloarenie, czy to w bromku arylowym sprzyjają sprzęganiu - patrz publikacja z J. Org. Chem., 2012, 77, 2798. Co ciekawe korzystny wpływ EWG na szybkość reakcji jest bardziej wyraźny, gdy są te podstawniki obecne w aryloacetylenie niż w bromku arylowym. Niewątpliwie duże wrażenie robią właściwości fotofizyczne otrzymanych pochodnych.... tego przecież nie można było (w pełni) zaplanować czy też przewidzieć. I to kolejny, duży sukces Doktorantki.

5. Część eksperymentalna

Bardzo profesjonalnie zrobiona: nienaganna interpretacja widm NMR, jasne opisy procedur syntetycznych, ale.... nie widzę "obrazków", czyli wydruków widm ^1H i ^{13}C NMR. Wiem, w publikacjach są wszystkie, ale w samej pracy przynajmniej kilka wybranych można było/należało zamieścić. Ale nie ma bezwzględnego wymogu - bo wszystko co trzeba jest w Supplementary Information do znakomitej pracy z 2025 w Angew. Chem. Int. Ed. Ta część pracy doktorskiej jest znakomita, jak napisałem w poprzednim zdaniu - pokazuje najwyższe kompetencje Doktorantki w syntezie organicznej. Także pomiary fotofizyczne są wykonane wzorowo i pokazują bardzo ciekawe właściwości optyczne otrzymanych związków. Dodam jeszcze, że analiza tej części pracy uzmysławia też ogrom pracy eksperymentalnej wykonanej przez Doktorantkę - byłem pod wrażeniem analizując strona po stronie tę część dysertacji.

6. Bibliografia

Spis cytowanej literatury zawiera 119 pozycji, w tym 23 z ostatnich pięciu lat, także prace z 2025 są cytowane. Nie jest to liczba imponująca - mam na myśli liczbę cytowanych prac - ale wydaje się być wystarczająca. Ponadto fakt, iż wyniki badań zostały opublikowane w tak prestiżowym czasopiśmie jak Angew. Chem. Int. Ed. oraz, że Promotor uzyskał finansowanie grantu OPUS, jednoznacznie udowadnia, iż stan wiedzy został przedstawiony bardzo rzetelnie i wyczerpująco.

Podsumowanie recenzji:

Podsumowując, praca doktorska Pani mgr Łucji Weroniki Knopik spełnia wszystkie ustawowe, a także zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Badania były finansowane w ramach projektu OPUS (tytuł projektu zamieszczono na początku dysertacji), a więc projekt uzyskał bardzo dobre opinie od Ekspertów i finansowanie przez NCN - co jest sporym osiągnięciem, zważywszy na niskie współczynniki sukcesu (polska nauka ma z tym problem od kilku lat). Dorobek naukowy Doktorantki jest bardzo dobry, wręcz znakomity - mam na myśli liczbę publikacji i prestiż naukowy czasopism, w których p. Knopik publikowała jako współautorka. Także staż naukowy, patent, liczne wystąpienia konferencyjne - wszystko to zasługuje na najwyższe uznanie. Moje uwagi krytyczne, pytania i sugestie naukowe zawarte w recenzji są jedynie elementem dyskusji nad dysertacją, nie umniejszają osiągnięć Autorki.

Konkluzja:

Wnioskuje do Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi, o nadanie Pani mgr Łucji Weronice Knopik stopnia doktora nauk chemicznych.

Stanisław Krompiec

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Łucji Weroniki Knopik

Mając na względzie ponadprzeciętne osiągnięcia Autorki ocenianej dysertacji wnioskuje o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr Łucji Weroniki Knopik. Te ponadprzeciętne osiągnięcia to: a) opracowanie nowej metody syntezy acenofosfonianów; b) publikacja wyników dysertacji w renomowanym Angew. Chem. Int. Ed. (2025); c) współautorstwo kilku innych bardzo dobrych publikacji; d) patent dotyczący rozwiązania wchodzącego w skład pracy; e) szereg wystąpień naukowych w ośrodkach zagranicznych oraz staż naukowy w Japonii. Zważywszy na bardzo wysokie wymagania redakcji wspomnianego Angew. Chem. Int. Ed., czuję się zwolniony z konieczności szerszego uzasadnienia wniosku o wyróżnienie pracy. Również fakt, iż wyniki pracy były kluczowe dla realizacji projektu NCN potwierdzają bardzo wysoką ocenę zrealizowanego już planu badań przez ekspertów, którzy analizowali i komentowali wspomniany grant (a tym samym niniejszy doktorat).

Stanisław Krompiec