



Politechnika Łódzka

Katedra Fizyki Molekularnej

Prof. dr hab. Jacek Ulański

Łódź, 25.01.2026

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Łucji Knopik pt.: „Synteza i badanie właściwości fosforo-podstawionych acenów.”

Recenzja została przygotowana na zlecenie Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi. Promotorem pracy jest prof. dr hab. Piotr Bałczewski, a promotorem pomocniczym dr Marek Koprowski. Pani mgr inż. Łucja Knopik ubiega się o stopień doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauk chemicznych.

Pani Łucja Knopik była doktorantką w Szkole Doktorskiej BioMedChem, realizowała swoje badania w CBMiM PAN i była wykonawcą w projekcie badawczym NCN OPUS 17 nr 2019/33/B/ST4/02843, pt.: „Reakcja fosfo-Friedela-Craftsa-Bradshera – nowy członek heteroatomowej rodziny”, którego kierownikiem był prof. Piotr Bałczewski.

Recenzowana praca doktorska liczy 209 stron, ma układ typowy dla rozpraw doktorskich i zawiera streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz dorobku naukowego Doktorantki, wstęp, część literaturową, opis badań własnych zakończony podsumowaniem, część eksperymentalną oraz spis cytowanej literatury liczący 119 pozycji. Warto podkreślić, że rozprawa jest napisane poprawnie pod względem językowym i semantycznym, co niestety nie jest w ostatnich latach regułą, tekst czyta się z przyjemnością i zaciekawieniem.

Streszczenia są bardzo zwięzłe, ale zawierają najważniejsze informacje dotyczące celu badań i uzyskanych wyników. Z wykazu dorobku naukowego wynika, że Pani Łucja Knopik jest współautorką 5 publikacji w czasopismach z listy JCR, jednego patentu oraz kilkunastu komunikatów i plakatów



Katedra Fizyki Molekularnej

ul. Żeromskiego 114, 90-543 Łódź, budynek A34, IV piętro

tel.: 42 631 32 05

mail: w3k31@adm.p.lodz.pl

Adres do korespondencji:

ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź



prezentowanych na konferencjach polskich i międzynarodowych. Warto podkreślić jest także to, że Doktorantka wykorzystała staż w Japonii i swoje wyniki przedstawiła na wykładzie wygłoszonym na seminariach w siedmiu uczelniach japońskich.

Cel badań został przedstawiony we wstępie z uzasadnieniem odwołującym się do stanu wiedzy zaprezentowanego w następnym rozdziale, czyli w części literaturowej; taka kolejność nie utrudnia jednak śledzenia toku rozumowania Autorki. Tematyka badań dotyczących *fosforo*-podstawionych acenów jest bardzo interesująca ze względu na niezwykle właściwości, szczególnie fotofizyczne, tej klasy materiałów, które mogą być teoretycznie szeroko modyfikowane poprzez różnorodne podstawienia pierścienia aromatycznego w acenach. Wybór aktualnej i ważnej tematyki doktoratów realizowanych w zespole profesora Piotra Bałczewskiego jest normą, ale Pani Łucja Knopik niewątpliwie wniosła istotny wkład w sprecyzowanie celów i metodyki badań. Doktorantka wykazała, że opisane w literaturze związki mają niski stopień podstawienia, a znane procedury syntezy mają ograniczenia, np. wymagają prowadzenie reakcji w wysokich temperaturach, co uniemożliwia stosowanie jako podstawników związków niestabilnych termicznie. Analiza stanu wiedzy doprowadziła Doktorantkę do sformułowania jako głównego celu badań opracowanie nowej metody syntezy wielopodstawionych acenów, a następnie jej wykorzystanie do wytworzenia kilku serii nieznanych do tej pory związków oraz zbadanie ich właściwości.

W rozdziale pt. „Część literaturowa” przedstawione są systematycznie, w ośmiu podrozdziałach, znane z literatury różne procedury stosowane do otrzymywania (hetero)acenofosfonianów; w ostatnim podrozdziale opisane są właściwości wybranych związków i przykłady ich wykorzystania, m.in. w elektronice molekularnej i w procedurach biomedycznych. Ten rozdział zasługuje na wysoką ocenę, gdyż Doktorantka nie wylicza po prostu metod syntezy opisanych w poszczególnych publikacjach i nie stosuje seryjnych cytowań odnośników, ale dokonuje analizy tych metod ze wskazaniem ich zalet i ograniczeń, co sprawia, że ten rozdział ma charakter twórczy.

Część literaturowa dysertacji zyskałaby jeszcze na wartości jako materiał dydaktyczny, gdyby w spisie literatury były podane tytuły publikacji, jednak ta uwaga nie umniejsza istotnej wartości tej części rozprawy doktorskiej, która dokumentuje nie tylko głęboką znajomość Doktorantki stanu wiedzy, ale także zdolność do krytycznej oceny opublikowanych prac i formułowania nowych, istotnych celów badawczych.

Najważniejszą częścią pracy doktorskiej jest rozdział nr 3 przedstawiający na 65 stronach badania własne Doktorantki i związany z nim 4-stronicowy rozdział nr 4 zawierający podsumowanie wyników badań. Rozdziały te zostały opracowane bardzo starannie, kolejne etapy prowadzonych badań są szczegółowo opisane i dobrze udokumentowane, a znaczenie i wysoka wartość naukowa uzyskanych wyników jest klarownie przedstawiona w trzynastu punktach w podsumowaniu.

Nie znalazłem w tej części rozprawy zagadnień wymagających dodatkowych wyjaśnień, dlatego w swojej recenzji skoncentruję się na wskazaniu najcenniejszych w mojej opinii wyników uzyskanych przez Doktorantkę.

Niewątpliwie najważniejszym osiągnięciem Pani Łucji Knopik jest opracowanie nowatorskiej, pięcioetapowej procedury syntezy wielokrotnie podstawionych 10-(hetero)acenofosfonianów. Ta metoda jest istotnym wkładem do stanu wiedzy; oryginalność procedury zaproponowanej przez Doktorantkę polega na wykorzystaniu do konstrukcji (hetero)acenów substratów z podstawnikami dobranymi pod kątem planowanych zastosowań gotowego produktu. Umożliwia to wytworzenie złożonych układów aromatycznych, w szczególności wielokrotnie podstawionych związków z podstawnikami o zróżnicowanym charakterze elektronowym, których nie udawało się zsyntetyzować znanymi wcześniej metodami. Otwiera to nową ścieżkę inżynierii molekularnej pozwalającą na projektowanie i syntezę związków o pożądanych właściwościach fotofizycznych.

Bardzo istotnym elementem procedury syntezy zaproponowanej przez Panią Łucję Knopik jest opracowanie nowej reakcji cyklizacji *fosfo*-Friedela-Craftsa-Bradshera i wykazanie, że można ją wykorzystać jako nowe narzędzie do syntezy szeregu grup fluoroforów nieznanych dotąd w literaturze. Co ważne,

nowa metoda syntezy charakteryzuje się wysoką wydajnością, a ponadto łagodnymi warunkami prowadzenia reakcji, co korzystnie odróżnia ją od metod opisanych w literaturze.

W rozprawie doktorskiej przedstawiono syntezę bardzo wielu nowych *fosforo*-podstawionych acenów i opisano ich strukturę oraz właściwości, przede wszystkim fotofizyczne i termiczne. Wiele uzyskanych związków wykazuje bardzo interesujące właściwości: wysoką wydajność kwantową fotoluminescencji i szerokie przesunięcie Stokesa. Dla szeregu tych związków przeprowadzono analizę związku tych właściwości z ich budową chemiczną, do czego wykorzystano także obliczenia kwantowo-chemiczne. Stworzona bogata biblioteka zupełnie nowych i dobrze scharakteryzowanych *fosforo*-podstawionych acenów jest niewątpliwie bardzo przydatna przy planowaniu nowych syntez i dalszych badań tej rodziny fluoroforów.

Należy podkreślić, że wysoka wydajność fotoluminescencji wielu uzyskanych związków, w tym 10-antracenofosfonianów dietylu i ich ditiopochodnych, oraz dobra stabilność termiczna niektórych z nich otwiera szerokie perspektywy dla ich zastosowań praktycznych.

Wysoko cenię także to, że Pani Łucja Knopik opisała w rozprawie próby syntez pewnych nowych układów, które nie zakończyły się powodzeniem i przedstawiła hipotezy wyjaśniające przyczyny tych niepowodzeń. Nie musiała tego robić, gdyż miała zgromadzone wystarczająco dużo wyników badań zakończonych sukcesem. W mojej opinii to jest także istotny wkład do naszego stanu wiedzy, gdyż takie informacje są cenne dla badaczy zajmujących się syntezą takich materiałów.

Rozdział 5 - Część eksperymentalna - liczy 71 stron i zawiera opis stosowanych technik, procedur otrzymywania związków i szczegółowe wyniki charakterystyki ich struktur i właściwości. Oczywiście te wszystkie wyniki muszą być udostępnione, zastanawiam się jednak czy np. danych liczbowym z widm NMR nie można było umieścić w repozytorium. To pozwoliłoby zmniejszyć objętość tej części rozprawy pewnie o trzydzieści parę stron i jednocześnie zwiększyć jej przejrzystość, nie ograniczając możliwości weryfikacji uzyskanych wyników doświadczalnych. To jest jednak uwaga skierowana nie do Doktorantki,

tylko do Promotora czy raczej do Rady Naukowej CBMiM PAN. Natomiast podkreślić trzeba staranność z jaką zostały opisane wszystkie procedury i uzyskane wyniki.

Przedstawiona powyżej recenzja upoważnia mnie do stwierdzenia, że praca doktorska mgr inż. Łucji Knopik pt.: „Synteza i badanie właściwości fosforopodstawionych acenów” spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2023 r. poz. 742) i do zgłoszenia wniosku o dopuszczenie mgr inż. Łucji Knopik do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wnioskuje również o uznanie tej pracy doktorskiej za wyróżniającą. Wniosek ten wynika z mojej wysokiej oceny jej wartości naukowej; praca zawiera istotne elementy nowości – opracowanie nowej, efektywnej procedury syntezy wielopodstawionych acenów, co pozwoliło na otrzymanie wielu nieznanych do tej pory związków. Na podkreślenie zasługuje też imponująca ilość przeprowadzonych syntez i staranność z jaką scharakteryzowano struktury i właściwości otrzymanych związków, z których wiele wykazuje bardzo ciekawe właściwości, m.in. bardzo wysoką wydajność kwantową fotoluminescencji i dobrą stabilność termiczną.

Prof. dr hab. Jacek Ulański