



Warszawa, 22.11.2025

Recenzja Rozprawy Doktorskiej mgr Patrycji Filipek

*Nowe nanografeny na potrzeby nowoczesnych technologii; synteza
(elektro)chemiczna i badania właściwości*

Rozprawa Doktorska Pani Patrycji Filipek dotyczy nanografenów, i została wykonana pod połączoną opieką prof. dr. hab. inż. Stanisława Krompca i dr. hab. Michała Filapka na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach.

Praca składa się ze 181 stron, i skomponowana jest klasycznie, w powszechnie przyjęty sposób, rozpoczynając się (poza streszczeniem, po polsku i angielsku, oraz listą skrótów) od rozdziału „Cel i zakres pracy”, po której następuje „Część literaturowa”, „Badania własne” itd.

Cel pracy podany jest bardzo precyzyjnie, i widać, że Doktorantka nie miała trudności z jego zdefiniowaniem. Co ciekawe, sporo miejsca poświęcono opisowi pt. „1.1. Perspektywy wykorzystania wyników pracy”, co pokazuje szerszą perspektywę, w której Doktorantka widzi swoje badania. Z kolei „1.2. Zakres badań” stanowi syntetyczne podsumowanie planowanych kroków badawczych.

W Części literaturowej, która liczy 37 stron możemy zapoznać się ogólnie ze znaczeniem molekularnych nanografenów w kontraście do bardziej popularnych grafenów. Doktorantka rezolutnie wprowadza w tym momencie rozróżnienie dwóch podstawowych strategii syntezy tych układów: „top-down” oraz „bottom-up”, przedstawiając wady i zalety obu z nich. Następnie omówione jest tzw. pierścieniowe rozszerzenie π (APEX, z ang. *annulative π -extension*) substratów aromatycznych jako uprzywilejowana metoda w syntezie policyklicznych arenów i nanografenów. W kolejnych podpunktach (2.3.1 do 2.3.4.2) rozdziału 2.3 omówiono kolejne klasy związków (jak perylenodiimidy, cis-DBPDI) i metody syntetyczne oparte o cykloaddycję (acetylenów, arynów itd.). W kolejnym, bogatym w treść, ale nierozwlekłym rozdziale (2.4.), Doktorantka przedstawia „Inne strategie w syntezie funkcjonalizowanych nanografenów molekularnych (FMN)” oraz następnie (2.5.) wprowadza podstawy i wybrane przykłady zastosowania syntezy elektrochemicznej, która to obecnie (to już moja opinia, a nie Doktorantki) odkrywana jest na nowo. Końcowe rozdziały „Części literaturowej” Doktorantka — słusznie — poświęciła metodom fizykochemicznym i analitycznym używanym w badaniu tego typu związków (w tym spektroelektrochemii). Ostatni rozdział „2.8. DAC i DAC-Cl: stan wiedzy o mechanizmach tych reakcji” wprowadza krótko w mechanizmy reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera, tej klasycznej, jak i połączonej z następczą cykloaromatyzacją.



Wszystko to czytało mi się z dużą przyjemnością. Doktorantka używa klarownego, precyzyjnego języka, rysunki są czytelne i estetyczne. Jedynie, co mógłbym w tym miejscu skrytykować, to może zbyt przesadnie częste użycie skrótów w tytułach rozdziałów i w podpisach pod rysunkami. Oczywiście jest, że dla Doktorantki – ekspertki w tej tematyce – wszystkie te skróty są jak najbliżsi przyjaciele, ale dla czytelnika niezaangażowanego tak głęboko w tę tematykę nie są one tak oczywiste, i trzeba sięgać do spisu skrótów.

Po lekturze części literaturowej czytelnik jest gotowy aby zapoznać się z opisem „Badan własnych”, który poprzedzony jest krótkim wstępem.

W części tej przedstawione są badania własne, które daje się pogrupować w następujące bloki tematyczne:

- a) obliczenia DFT energii aktywacji DAC acetylenów do wnęki perylenu (ja bym je określił jako wstępne – pozwalające przewidzieć *a priori* reaktywności wybranych substratów, co było moim zdaniem bardzo dobrym pomysłem).
- b) blok poświęcony syntezie cis-DBPDI oraz jego π -ekspansji (w tekście pracy zdarza się znaleźć formę „pi ekspansji” – dopisek recenzenta)
- c) opisem badań spektroskopowych otrzymanych FMN
- d) badań elektrochemicznych zsyntezowanych FMN

Przedstawione w recenzowanej dysertacji „wstępne” obliczenia DFT energii aktywacji DAC acetylenów do wnęki perylenu i jego pochodnych, zostały przeprowadzone przez prof. Piotra Lodowskiego, co otwarcie przyznaje sama Doktorantka (taka współpraca z teoretykiem jest w pełni zrozumiała). Za to wyciągnięcie przydatnych wniosków było już zdecydowanie po stronie Pani Patrycji. Wyniki obliczeń pokazują, wg Niej, że należy oczekiwać znacznie większej reaktywności cis-DBPDI niż PDI, co powinno przełożyć się na obniżenie temperatury cykloadycji, zwiększenie konwersji dienu oraz ograniczenie reakcji niepożądanych, np. polimeryzacji dienofila. Doktorantka kończy ten rozdział konkluzją, że „wyniki obliczeń DFT okazały się wręcz fundamentalne dla planowania eksperymentów, tj. dla wyboru dienofili oraz planowania warunków reakcji.” Muszę napisać, że podoba mi się takie zastosowanie współczesnych narzędzi obliczeniowych w projektowaniu (warunków) reakcji chemicznych. Na tym rola obliczeń się nie skończyła, gdyż DFT pozwoliło na wizualizację i porównanie energii orbitali granicznych w otrzymanych produktach (te obliczenia wykonała – jak rozumiem – Doktorantka) oraz wyznaczenia barier rotacji podstawników w produktach DAC diaryloacetylenów do wnęki cis-DBPDI (obliczenia wykonane ponownie przez Prof. Lodowskiego).

W kolejnych podrozdziałach Doktorantka opisała szczegółowo przeprowadzone badania, które wykonała pod własnym dyktando, z wyjątkiem trzech pierwszych etapów w otrzymywaniu cis-DBPDI w dużej skali (50-100 g), które zostały opracowane



i wykonane w firmie Syntal-Chemicals Sp. z o.o. Jest to kolejny aspekt Doktoratu, który mi się podoba – praktyczność, aplikacyjność i umiejętność współpracy z firmą prywatną są godne pochwały.

Kluczowy etap syntezy cis-DBPDI, tj. dimeryzację antracenoimidu Pani Patrycja zrealizowała w wariacie chemicznym oraz elektrochemicznym (dimeryzacja elektrochemiczna antracenoimidu nie jest znana w literaturze). Opracowane zoptymalizowane metody syntezy cis-DBPDI zostały zgłoszone jako wynalazki do UPRP (wraz z firmą Syntal-Chemicals Sp. z o.o). Innowacyjność metody chemicznej polegała na użyciu eteru koronowego, 18-korony-6. Wg Doktorantki synteza staje się przez to bardziej ekologiczna i – co szczególnie ważne – wydzielanie produktu jest wtedy znacznie łatwiejsze.

Następnie przeprowadzono reakcje DAC wybranych (stabilnych termicznie) diaryloacetylenów do wnętrza cis-DBPDI, co stanowi w pełni nowy element chemii tej pochodnej PDI. Obliczenia DFT sugerują, że niektóre produkty π -ekspansji cis-DBPDI są układami typu donor-akceptor, co może mieć znaczenie dla ich zastosowania jako materiałów dla organicznej elektroniki. Co ciekawe, w przypadku acetylenodikarboksylanu, otrzymany cykloaddukt nie ulegał odwodornieniu, co jest dosyć nietypowe i także może prowadzić do uzyskania korzystnych właściwości. Podobny schemat addycji DAC wykonano dla benzynu, także obserwując w pewnych przypadkach brak dehydroaromatyzacji otrzymanego cykloadduktu. Dodatkowo, Doktorantka zsyntezowała dwie unikatowe pochodne cis-DBPDI w reakcjach typu domino DAC-CI.

Dla wszystkich uzyskanych związków przeprowadzono badania elektrochemiczne mające na celu wyznaczenie ich potencjałów utleniania i redukcji, które to następnie posłużyły do obliczenia wartości IP (potencjał jonizacji) i EA (powinowactwo elektronowe) oraz przerw energetycznych, a dla wybranych pochodnych także badania spektroelektrochemiczne. Dla wszystkich uzyskanych związków przeprowadzono pomiary spektroskopowe w celu określenia maksimum pasma absorpcji i emisji.

Opracowanie tak ogromnej ilości danych pomiarowych, oraz wyciągnięcie z nich prawidłowych wniosków (i wytycznych dla przyszłych badań) było z pewnością ogromnym zadaniem – z którego Doktorantka wywiązała się celująco.

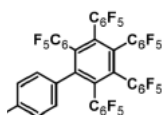
Chcę w tym miejscu podkreślić mój podziw dla zdolności Doktorantki na polu syntezy organicznej. W pracy podanych jest wiele przykładów pokazujących wysokie umiejętności i intuicję chemiczną Pani Patrycji.

Podsumowując tę część, która liczy ponad siedemdziesiąt stron, jestem pełen uznania dla wiedzy, intuicji, sumienności i pracowitości Doktorantki. Badania, które wykonała są nowatorskie i ważne z praktycznego punktu widzenia (o czym świadczą zgłoszenia patentowe, których Pani Patrycja jest współautorką). Opis jest sporządzony poprawnym, naukowym stylem, a schematy są bogato ilustrowane zdjęciami i reprodukcjami widm i wykresów.



Także „Część doświadczalna” zasługuje na najwyższe pochwały. Opisy są szczegółowe, pozwalające na ich powtórzenie, a związki otrzymane przez Doktorantkę posiadają wszelkie niezbędne analizy. Swoją drogą, w przypadku jonizacji elektronami (EI) wydaje mi się, że zjonizowana molekula to kationorodnik ($M^{+\bullet}$), a nie jak napisano, kation (M^+)? Jest to niestety błąd, który powtarza się ostatnio bardzo często w pracach dyplomowych i doktorskich. Na szczęście Profesor Witold Danikiewicz z Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk przygotowuje doskonały internetowy kurs analizy związków organicznych, gdzie metoda EI będzie poprawnie omówiona.

Skoro już o tej pomyłce mówimy, to zazwyczaj w swoich recenzjach żartuję, że jeśli Recenzent nie znajdzie w Rozprawie jakichś mniejszych lub większych błędów to znaczy, że nie wykonał dobrze swojej pracy. Aby tej tradycji stało się zadość, chciałem wskazać kilka słabszych punktów Pracy. Na przykład, w „Wykazie skrótów” nie ma potrzeby wyjaśniać znaczenia wzorów chemicznych jak CF_3COOH lub CH_3NO_2 , czy wręcz $AlCl_3$, $FeCl_3$ i CsF , gdyż jest to oczywiste. Rysunek 6 ma elementy opisów po angielsku, a przecież rozprawa jest w języku polskim. Gdy przeanalizujemy reakcję (b) na Schemacie 12 zdziwimy się, że jeśli użyto tylko „bezwodnika maleinowego”, to skąd w produkcie wziął się podstawnik *N*-PEG zakończony *O*-allilem? Na Schemacie 31 jest



chyba błąd w strukturze produktu, a przynajmniej tak mówi moja (ograniczona) wiedza chemiczna z cykloaddycji — w każdym z nowo utworzonych benzenów powinny być cztery fragmenty C_6F_5 a nie pięć? Zgadza się że „wynik” [reakcji] może być „zaskakujący” ale czy wynik może być też „w pełni innowacyjny” (str. 36)? Trochę mnie to połączenie razi. Podobnie jak niefortunny skrót od „czterokrotnie” w zdaniu „W tej 4-tero krotnie powiększonej skali”. Na stronie 63, zamiast „w diglyme” chyba powinno być „w diglimie”, a na stronie 76 znajduje się zabawny lapsus „rozpuszczalnik w formie ciała stałego jest lepszy” — istotnie eter difenylowy w temperaturze pokojowej jest ciałem stałym, ale w temperaturze prowadzenia reakcji ($230^\circ C$)¹ raczej jest już cieczą. Cemu w opisach widm użyto „ $cdcl_3$ ” a nie „ $CDCl_3$ ”? Jak widać, nie są to pomyłki dużego kalibru, i wymieniam je jedynie dla porządku. Czasem, ale bardzo rzadko zdarzają się też drobne błędy stylistyczne, czy kolokwializmy, ale nie będę ich tu wypominał.

Zamiast tego, jako były uczestnik kursu składu komputerowego podzielę się pewną sztuczką: gdy decydujemy się na wyrównanie tekstu na stronie do obu marginesów, ale nie włączymy dzielenia wyrazów (a nawet jeśli włączymy, to w ułomnym programie jakim jest MS Word może to nie wystarczyć), to aby uniknąć nieestetycznych dużych odstępów pomiędzy wyrazami w wierszu („dziur”) — szczególnie w przypadku długich nazw IUPAC — trzeba wymusić dzielenie takich „słów” wstawiając za pomocą kombinacji klawiszy [Ctrl]+[-] *kod opcjonalnego podziału wyrazu* (nie należy tego łałowac, dając go wystarczająco gęsto zapewnimy, że długie nazwy chemiczne będą ład-

1 Przy okazji: brawo za poprawny wg polskiej normy zapis „ $230^\circ C$ ” — bez spacji pomiędzy wartością liczbową a znakiem stopnia.



nie się łamały). Tak samo, warto odróżniać — jakże piękne w polskiej tradycji typograficznej² — znaki myślnika. W tekście składanym w języku polskim znak pisarski myślnika powinien być reprezentowany przez jeden z dwóch znaków typograficznych: pauzę (długości pełnego firetu) lub półpauzę (o długości połowy firetu), ale nie przez dywiz („-”). Niezależnie, nie warto mylić owego dywizu i minusa matematycznego (Unicode № 2212, „-”). Nawet w MS Word można te znaki łatwo wprowadzić i odróżnić od siebie. Uwagi te oczywiście nie wpływają na merytoryczną ocenę pracy.

Ważnym elementem Rozprawy są „Wnioski i podsumowanie” opisane w wielu podpunktach aż na 7 stronach. W podsumowaniu tym omówiono kluczowe sukcesy Pracy, skromnie ale zdecydowanie (ze szczerem, naturalnym dla młodej badaczki entuzjazmem) podkreślając ich innowacyjność. Bez wątpienia Doktorantce udało się zrealizować założony cel pracy i osiągnąć bardzo wartościowe wyniki.

Następnie Doktorantka wymienia swój Dorobek naukowy, na który składa się siedem publikacji oraz sześć zgłoszeń patentowych (oraz jeden patent już przyznany), konferencje, udział w projektach badawczych, itp.

Spis cytowanej literatury liczy 206 pozycji, jest wyczerpujący, i w większości obejmuje najnowszy okres w literaturze.

* * *

Biorąc pod uwagę całość Rozprawy, pragnę stwierdzić, że mamy tu przypadek bardzo bogatej i kompletnej rozprawy doktorskiej. Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymagania określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2023 poz. 742 z późn. zm.). Dlatego też, wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Patrycji Filipek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo, ze względu na nowatorstwo badań, ciekawe strukturalnie produkty przeprowadzonych reakcji, wcześniej elegancko wymodelowanych metodami komputerowymi, i ważne zastosowania praktyczne otrzymanych związków, liczne zgłoszenia patentowe, współpracę z firmą nad skalowaniem kluczowego substratu w skali gramowej, oraz ponadprzeciętną jakość samej Rozprawy wnioskuję o jej wyróżnienie.



Prof. dr hab. inż. Karol Grela, MAE

² Wystarczy spojrzeć na książki wydane w Polsce przed i niedługo po wojnie.