

Gliwice, 20.10.2025.

Recenzja pracy doktorskiej mgr Patrycji Filipek

Praca doktorska mgr Patrycji Filipek zatytułowana „Nowe nanografeny na potrzeby nowoczesnych technologii; synteza (elektro)chemiczna i badania właściwości” została zrealizowana w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Promotorami pracy są prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec oraz dr hab. Michał Filapek. Niniejszym przedstawiam ocenę tej pracy z uwagi na powołanie mnie przez Radę Naukową Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego na recenzenta w dniu 30 września 2025 r.

Ocena merytoryczna pracy

Od czasu wyizolowania i identyfikacji grafenu w 2004 roku przez Geima i Novoselova prowadzone są liczne badania nad jego modyfikacjami oraz właściwościami fizykochemicznymi otrzymywanych pochodnych. Celem tych prac jest nie tylko pogłębienie wiedzy o strukturze i właściwościach grafenu, lecz przede wszystkim opracowanie jego praktycznych zastosowań.

Rozprawa doktorska mgr Filipek doskonale wpisuje się w ten niezwykle atrakcyjny nurt badań, podejmując z powodzeniem wyzwanie syntezy fragmentów grafenu metodą „bottom-up”, szczegółowo omówioną w części literaturowej. Strategia ta opiera się na π -rozszerzaniu struktury trzech skumulowanych pierścieni antracenu. Co istotne, otrzymane pochodne przewyższają typowy dla skumulowanych układów aromatycznych problem ograniczonej rozpuszczalności. Dobór grup funkcyjnych został starannie przemyślany – zarówno pod kątem zaplanowanych etapów syntezy, jak i ze względu na możliwość izolacji, oczyszczenia oraz przeprowadzenia szerokiej charakterystyki uzyskanych produktów.

Zakres przeprowadzonych badań jest bardzo szeroki. Doktorantka umiejętnie łączy różne aspekty chemii organicznej i teoretycznej: od projektowania cząsteczek nanografenów na podstawie obliczeń DFT, które umożliwiły określenie warunków rozbudowy struktury, po wykorzystanie wyników tych obliczeń do wstępnego oszacowania względnej reaktywności i stabilności otrzymywanych układów. Za szczególnie cenne należy uznać świadome wykorzystanie rezultatów obliczeń do planowania reakcji.

Wykazano, że reakcje Dielsa–Aldera (DAC) wymagają temperatur co najmniej 220 °C, a odniesienie tych warunków do zjawisk konkurencyjnych, takich jak polimeryzacja czy rozkład substratów, pozwoliło trafnie ocenić względną reaktywność i wyznaczyć kierunki dalszych badań. Wyniki obliczeń DFT stanowiły również podstawę do modyfikacji warunków doświadczalnych oraz do korelacji budowy z właściwościami spektroskopowymi.

Charakterystyka uzyskanych związków, obejmująca m.in. pomiary CV, DPV, widma absorpcyjne i emisyjne UV–Vis, spektroelektrochemię oraz analizy termogravimetryczne (TGA), w połączeniu z danymi teoretycznymi, dostarczyła cennej wiedzy o ich właściwościach elektronowych i optycznych. Wyniki te stanowią solidną podstawę do projektowania nowych, strukturalnie pokrewnych związków o określonych parametrach fizykochemicznych.

Dominującą część pracy stanowi synteza organiczna, obejmująca reakcje Dielsa–Aldera w warunkach termicznych, którym w niektórych przypadkach towarzyszyła cykloizomeryzacja (DAC–CI). Należy podkreślić, że prace te miały charakter żmudny i wymagający dużego doświadczenia syntetycznego. Dzięki bardzo dobremu przygotowaniu doktorantki oraz wykorzystaniu dorobku zespołu kierowanego przez prof. Krompca uzyskano ponad dziesięć nowych związków, które zostały wydzielone, oczyszczone i kompleksowo scharakteryzowane.

Pracowitości Doktorantki sprzyjały również podstawy teoretyczne, które opisała w rozdziale literaturowym w sposób bardzo zachęcający, np. na str. 22:

„Warto wspomnieć, że cykloaddycja Dielsa–Aldera do perylenu i jego pochodnych w obszarze zatokowym należy do **jednoetapowych** reakcji APEX i reprezentuje **maksymalną wydajność syntezy** dla konstrukcji WWA o rozszerzonym układzie π -elektronowym, w tym funkcjonalizowanych.”

Przeprowadzone testy stabilności termicznej (str. 58) pozwoliły określić zakres temperatur możliwych do zastosowania w reakcjach. Nie jest dla mnie jednak w pełni jasny wniosek nr 2:

„Spośród acetylenów oraz butadiynów wszystkie były termicznie stabilne. Co więcej, analiza NMR pokazała, iż w temperaturze 230 °C wszystkie acetyleny i butadiyny ulegały stopniowej oligomeryzacji względnie polimeryzacji.”

Powstaje zatem pytanie, czy obserwowana polimeryzacja stanowi realne zagrożenie dla stabilności badanych układów, czy też zachodzi jedynie w niewielkim stopniu, nie stanowiąc istotnej przeszkody w prowadzeniu reakcji w takich warunkach. Warto również doprecyzować, czy proces ten może być odwracalny i stanowić jedynie ścieżkę boczną, spowalniającą główny przebieg procesu.

Atrakcyjności badań dodają barwy otrzymywanych związków, co Doktorantka umiejętnie podkreśliła w prezentacji wyników (np. schematy 52 i 61 oraz zdjęcia 1 i 4).

Jest to aspekt szczególnie interesujący, ponieważ barwy związków chemicznych od zawsze stanowią fascynujący element badań chemicznych, również dla mnie. Sugeruję, aby w opisie tego typu ilustracji dodać informację o rodzaju oświetlenia (np. światło białe) oraz o charakterze obserwowanego zjawiska. Przykładowo, na schemacie 62 widoczna jest prawdopodobnie silna fluorescencja, jednak brak jest stosownego komentarza.

W odniesieniu do syntezy DBPDI, nie znalazłem w pracy komentarza wyjaśniającego, w jakim stopniu rozdział izomerów cis i trans był skuteczny. Autorka wspomina (str. 74) o publikacji wyników dotyczących izomeru trans w czasopiśmie *Molecules*. Zasadne wydaje się więc pytanie, czy możliwe było całkowite wydzielenie czystego izomeru trans. Proszę o doprecyzowanie tego zagadnienia.

Szczegółowa analiza widm NMR, w tym dwuwymiarowych (COSY, HMQC, HSQC i HMBC), została przeprowadzona bardzo starannie. Pojawia się jednak pytanie, dlaczego przy dostępności sekwencji HSQC zastosowano również technikę HMQC, która zazwyczaj dostarcza mniej jednoznacznych informacji. Czy w przypadku badanych próbek widma HMQC wniosły porównywalną lub nawet wyższą wartość analityczną niż HSQC?

Opis widm NMR w części eksperymentalnej nie jest w pełni zgodny z teorią, gdyż wzajemne stałe sprzężenia różnią się od oczekiwanych. W przypadku układów aromatycznych opis ten opiera się raczej na przypisaniu sygnałów do poszczególnych jąder, co samo w sobie jest dużym osiągnięciem, jednak nie obejmuje szczegółowej analizy charakteru sprzężeń (np. sprzężeń wyższego rzędu). Należy jednak podkreślić, że zarejestrowane widma potwierdzają wysoką czystość otrzymanych związków, a ich jakość jest bardzo dobra, co pozwala jednoznacznie zweryfikować strukturę produktów. Rozdział 3.7 opisuje próby nieudane, które – z naukowego punktu widzenia – mają dużą wartość, mimo że często nie są doceniane we współczesnej polityce publikacyjnej. Bardzo pozytywnie oceniam fakt, że opis tych doświadczeń został uzupełniony o wnioski, ponieważ stanowią one ważną wskazówkę dla dalszych kierunków badań.

Dalsze komentarze. Na str. 21 Doktorantka pisze:

„Kontynuując analizę stanu wiedzy chciałabym zwrócić uwagę, że rdzenie PDI z pierścieniem azobenzenowym efektywnie koordynują jony Ru i Ir, a powstałe kompleksy wykazują nowe i interesujące właściwości optyczne [54].” Publikacja nr 54 (*Macromolecules*, 2017) dotyczy syntezy i badania właściwości optycznych pochodnych PDI, jednak nie opisuje kompleksów z jonami Ru i Ir. Proszę o wyjaśnienie tej rozbieżności.

Choć mechanizm cykloaddycji Dielsa–Aldera został omówiony w kontekście aktualnego stanu wiedzy, odczuwam pewien niedosyt w zakresie przedstawienia aspektów stereochemicznych tego procesu. Wydaje się, że ich szersze omówienie mogłoby stanowić cenne wprowadzenie do interpretacji wyników uzyskanych w badaniach własnych. Brak ten jest częściowo zrekompensowany opisem mechanizmów w rozdziale 3.9, jednak również tam zagadnienia stereochemiczne nie zostały bezpośrednio wyeksponowane.

Widmo ^1H NMR związku 1 (str. 67) jest zgodne z oczekiwaną strukturą, jednak wśród wymienionych sygnałów znajduje się sygnał o przesunięciu 5,25 ppm, opisany jako singlet, którego pochodzenie nie jest oczywiste. Na samym widmie sygnał ten jest również widoczny, lecz nieopisany. Przypuszczam, że może on odpowiadać resztkowemu CH_2Cl_2 pozostałemu po oczyszczaniu na kolumnie chromatograficznej. Warto rozważyć, w jakim stopniu obecność śladowych ilości tego rozpuszczalnika mogła wpłynąć na uzyskaną wydajność reakcji (73%). Jeśli istnieje alternatywne wyjaśnienie pochodzenia tego sygnału, proszę o jego przedstawienie.

Wstęp i sposób uporządkowania treści pracy robią bardzo dobre wrażenie i świadczą o przemyślanej koncepcji oraz trosce Autorki o czytelność przekazu. Potwierdzają one również dojrzałość naukową Doktorantki oraz jej świadomość roli, jaką pełni sposób prezentacji wyników badań w pracy doktorskiej.

Podsumowując, praca doktorska mgr Filipek wpisuje się w aktualne nurty badawcze, realizując nowatorską syntezę fragmentów grafenu metodą „bottom-up” poprzez π -rozszerzenie antracenu. Przedstawione podstawy teoretyczne oraz rozpoznanie z pomocą obliczeń kwantowo-chemicznych stanowią doskonałe punkty wyjścia do zaprojektowania i realizacji ścieżek syntetycznych, wydzielenie nowych związków oraz ich kompleksową charakterystykę fizykochemiczną. Uzyskane wyniki mają znaczący potencjał aplikacyjny i stanowią cenną podstawę do dalszego projektowania funkcjonalnych nanostruktur węglowych.

Ocena strony formalnej i edytorskiej pracy

Praca została napisana poprawnym, zrozumiałym, a zarazem fachowym językiem. Czyta się ją lekko i z zainteresowaniem. Dysertacja ma klasyczny układ, obejmujący część literaturową, badawczą oraz eksperymentalną, uzupełnione spisem skrótów, spisem treści, załącznikami w postaci widm NMR oraz obszernym wykazem literatury zawierającym ponad 200 pozycji. Na uwagę zasługuje bardzo użyteczna lista z numeracją związków, choć dla czytelnika niezwiązanego bezpośrednio z tematyką wskazane byłoby zamieszczenie przy niej struktur chemicznych. Spis skrótów mógłby zostać uproszczony – zawiera bowiem również powszechnie znane związki chemiczne (np. CsF , AlCl_3 , CF_3COOH) oraz jednostki fizyczne (np. Pa – Pascal), które nie wymagają objaśnienia. Wskazane byłoby również uporządkowanie skrótów w kolejności alfabetycznej.

Pozytywnie oceniam sposób narracji zastosowany przez Doktorantkę – prowadzi ona wewnętrzny dialog z czytelnikiem, co stanowi ciekawe odejście od klasycznego, monotonnego stylu naukowego. Przykładowo, na stronie 19 pojawia się refleksyjny komentarz: „W niniejszym podrozdziale przedstawiłam, w formie skrótowej, stan wiedzy odnośnie do znaczenia perylenodiimidów w różnych obszarach nauki i technologii. Dlaczego skrótowej? Bo to ogrom wiedzy i wręcz nieskończenie wiele zastosowań – stąd tysiące publikacji, patentów, wiele książek.” Podobne fragmenty znajdują się m.in. na stronach 27 i 46, gdzie autorka wnikliwie prowadzi czytelnika przez tok rozważań, niejako uprzedzając pytania potencjalnych recenzentów.

W pracy widoczna jest autentyczna fascynacja Doktorantki podejmowanym tematem, co przejawia się w entuzjastycznych sformułowaniach, np. na stronie 20: „Atrakcyjność perylenu i jego pochodnych [...] jest niemal **nieograniczona**.” Choć należy zauważyć, że przy obecnym stanie wiedzy chemicznej – kiedy szacuje się, iż poznano zaledwie około 1% możliwych związków niskocząsteczkowych – podobne stwierdzenie mogłoby odnosić się do wielu innych klas związków.

W tekście można znaleźć kilka drobnych błędów i niedociągnięć, które wymieniam poniżej. Ich liczba nie jest jednak duża i nie wpływa istotnie na odbiór pracy ani jej wartość merytoryczną. Wskazuję je jedynie z myślą o przyszłych publikacjach Doktorantki, aby zwróciła większą uwagę na aspekty redakcyjne i prezentacyjne swoich opracowań naukowych.

Niestylistyczne zdania:

Np. str. 16 „Taka unikalna struktura **obdarzyła** grafen również różnymi właściwościami chemicznymi i fizycznymi”.

Str. 26: „Ta ‘prawdziwa’ struktura, oddająca rzeczywistą budowę molekuly ‘na start’ **pochodzą** z niniejszej dysertacji”.

Str. 43 „Rzeczywiście, **złożoność** reakcji sprzęgania dehydrogenacyjnego jest ściśle związana z faktem, że w niektórych przypadkach działa ona z oszałamiającą wydajnością, ale w innych zawodzi” Może raczej nieprzewidywalność? Złożoność, prowadząca do bliżej nieokreślonej liczby czynników, wpływających nieoczekiwanie na proces?

Str. 92 „Użycie tego rodzaju mieszaniny było konieczne z uwagi na fakt, że **jako czynnik generujący benzyn był fluorek cezu**”.

Zbyt potoczne:

Str. 17 „Jednak jak wszystko tak i w tym przypadku taka struktura grafenu przynosi wiele plusów, ale generuje również minusy. Minusem w tym przypadku jest zerowa przerwa energetyczna co ogranicza zastosowanie grafenu w kontekście optoelektroniki.” To są cechy, mogą być one mało korzystne w określonych zastosowaniach. Plusy, jako cechy wartościowe w konkretnym aspekcie.

Stosowanie żargonu:

Str. 86 „Węgle z grup karbonylowych...”

Drobne błędy edycyjne:

- str. 24 : „Także ze względu na moją pracę, a ściślej, ze względu na **strukture** i izomerię cis-DBPDI przedstawiam poniższą pochodną PDI – rysunek 5 [70].”

- str. 29: „Cykloadycja bezwodnika **malinowego**...”

- str. 42 „Reakcja Scholl’a” - niepoprawny zapis odmiany nazwisk obcych, choć niekonsekwentny, bo niżej już jest poprawny zapis „Rolanda Scholla”.

Niedbałość o interpunkcję, np. str. 44 „Historia tej reakcji sięga już 1866 roku, kiedy to Bertholet opisał po raz pierwszy zastosowanie termicznej **cyklotrimeryzacji w efekcie** czego z acetylenu uzyskano benzen” i np. str. 60: „Ponadto diglym miesza się z wodą oraz rozpuszczalnikami **organicznymi co pozwala** na jego łatwą eliminację po zakończeniu procesu.” Kropka na końcu tytułu podrozdziału 3.5.

Str. 51 „Zatem związki te muszą być wszechstronnie **scharakteryzowane** by można było planować obszary ich zastosowań.”

Str. 62 „W tej **4-tero krotnie** powiększonej skali”

Tytuł rozdziału 3.4 „Synteza pochodnych cis-DBPDI w **reakcja** cykloaddycji Dielsa-Aldera...”

Niepoprawny zapis wartości i jednostek i brak konsekwencji w tym zapisie, np. str. 52 „Otóż bisanten jest trwały termicznie do ponad **200°C**, natomiast jego analog, poszerzony o jeden motyw bifenylowy ma czas półtrwania w temperaturze pokojowej ok. **3h**”.

Nie do końca jest dla mnie jasne kryterium rozróżnienia pomiędzy rysunkami a schematami. Na przykład Rysunek 7 przedstawia struktury chemiczne – wzory dienofili, podczas gdy Schemat 9, zawierający znacznie bogatsze elementy graficzne wykraczające poza sam wzór chemiczny, został jednak nazwany schematem. Przyznam, że próbowałem dociec logiki tego podziału, traktując to z przymrużeniem oka jako swoisty test na spostrzegawczość (lub inteligencję recenzenta), ale niestety muszę stwierdzić, że tego egzaminu nie zdałem.

Ocena dorobku naukowego

Doktorantka w swoim dorobku naukowym prezentuje imponujące osiągnięcia: **sześć publikacji w czasopismach z listy JCR, sześć zgłoszeń patentowych**, w tym jeden **już przyznany patent**, pięć wystąpień posterowych oraz jedno wystąpienie ustne na konferencjach naukowych. Dodatkowo **uczestniczyła w realizacji dwóch projektów badawczych finansowanych przez NCN oraz uzyskała stypendium przyznawane 10% najlepszych doktorantów szkół doktorskich**. Ten bogaty dorobek świadczy o wysokim poziomie zaangażowania i konsekwencji Doktorantki w upowszechnianiu wyników swoich badań. Świadomość znaczenia prezentacji osiągnięć naukowych dowodzi dojrzałości Młodej Badaczki i stanowi solidny fundament dla jej dalszego rozwoju zawodowego — zarówno w środowisku akademickim, jak i poza nim. Na szczególne uznanie zasługuje liczba zgłoszeń patentowych oraz rola pierwszego autora w czterech publikacjach, co potwierdza zarówno samodzielność, jak i nowatorski charakter prowadzonych badań, a także umiejętność efektywnej współpracy w zespole naukowym.

Podsumowanie i rekomendacja

Praca doktorska mgr Patrycji Filipek zawiera istotne elementy nowości naukowej, polegające na opracowaniu syntezy, otrzymaniu oraz pełnej charakterystyce ponad dziesięciu nowych pochodnych perylenu. Badania te, poprzedzone gruntownym i rzetelnym przedstawieniem stanu wiedzy, zostały oparte na obliczeniach DFT oraz na bogatym doświadczeniu zespołu badawczego pod kierunkiem prof. Krompca. Wyniki pracy stanowią ważny wkład w zrozumienie korelacji pomiędzy budową a właściwościami fizykochemicznymi pochodnych perylenu. Dysertacja została przygotowana w klasycznej formie rozprawy naukowej, a uzyskane wyniki znalazły odzwierciedlenie w recenzowanych publikacjach naukowych oraz zgłoszeniach patentowych w Urzędzie Patentowym RP.

Stwierdzam, że przedłożona praca doktorska spełnia wymagania określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1668), i wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr Patrycji Filipek do publicznej obrony pracy doktorskiej oraz o dalsze procedowanie przewodu doktorskiego.

Wniosek o wyróżnienie

Realizacja **ambitnego zadania badawczego**, obejmującego syntezę nowych związków organicznych o złożonej strukturze, ich identyfikację i charakteryzację z wykorzystaniem zaawansowanych metod (elektro)spektroskopowych oraz umiejętne zastosowanie wyników obliczeń DFT, stanowi **wyróżniający się aspekt naukowy pracy doktorskiej mgr Patrycji Filipek**. Na szczególne uznanie zasługuje również **imponujący dorobek naukowy**, obejmujący **sześć publikacji**, z których w **czterech Doktorantka jest pierwszym autorem**, oraz **liczne zgłoszenia patentowe**. Tak bogaty i dojrzały dorobek stanowi **ponadprzeciętne osiągnięcie badawcze**, w pełni uzasadniające **wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Patrycji Filipek przez Radę Naukową Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego**.

