

prof. dr hab. Sławomir Szafert
Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych
slawomir.szafert@uwr.edu.pl
tel: +48 71 375 71 22
www: <http://zbl.chem.uni.wroc.pl/>

Wrocław, 19-11-2025

prof. dr hab. Sławomir Szafert

tel: +48 (71) 375 71 22

e-mail: slawomir.szafert@uwr.edu.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Patrycji Filipek

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

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska p. mgr Patrycji Filipek zatytułowana „**Nowe nanografeny na potrzeby nowoczesnych technologii; synteza (elektro)chemiczna i badania właściwości**” została wykonana pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Stanisława Krompca (promotor) oraz dr. hab. Michała Filapka (promotor pomocniczy) na Wydziale Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

Rozprawa jest dopuszczoną przez ustawę (art. 187 punkt 3. ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce) pracą pisemną opisującą oryginalne wyniki badań dotyczące jednego obszaru badawczego i rozwiązującą - jak chce ustawa - istotny problem naukowy.

Praca, co w sposób oczywisty wynika z jej tytułu, dotyczy syntezy i charakterystyki organicznych związków z grupy policyklicznych węglowodorów aromatycznych, które są dziś bardzo atrakcyjnymi obiektami badań ze względu na ich potencjał aplikacyjny i bardzo interesujące właściwości, szczególnie w obszarze fotofizyki. Badania nad tego typu układami, choć prowadzone od wielu lat w licznych grupach badawczych oraz przedsiębiorstwach komercyjnych na całym świecie, cieszą się niezmiennie ogromnym zainteresowaniem nie tylko z punktu widzenia wspomnianych wyżej możliwości aplikacyjnych, ale także z punktu widzenia badań podstawowych.



prof. dr hab. Sławomir Szafert
Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych
slawomir.szafert@uwr.edu.pl
tel: +48 71 375 71 22
www: <http://zbl.chem.uni.wroc.pl/>

Opisane w rozprawie badania doskonale wpisują się w ogólne trendy tych badań jak również w tematykę badawczą od lat uprawianą w zespole prof. dr. hab. inż. Stanisława Krompca, którego dorobek w obszarze badań nad układami PAH (ang. *polycyclic aromatic hydrocarbons*) w tym nad ich właściwościami i reaktywnością jest, w mojej opinii, znaczący i dostrzegany w literaturze naukowej. Opisane w rozprawie badania istotnie rozbudowują te dokonania i prezentują nowe, ważne naukowo wyniki, gdyż - do czego będę odnosił się w dalszej części recenzji - dotyczą problemów mechanistycznych, pozwalających zrozumieć naturę reaktywności badanych układów, a co za tym idzie, i co najistotniejsze, przewidywać możliwość powstania (lub nie) projektowanych architektur molekularnych. Dla nas, syntetyków, są to zagadnienia o kluczowym znaczeniu, bo pozwalają oszczędzać czas i odczynniki, a co za tym idzie, kluczowe z punktu widzenia uprawiania współczesnej nauki i nie występujące w nadmiarze w polskim systemie nauki, pieniądze. Warto dodać, że wysoka wartość naukowa prowadzonych w zespole prof. S. Krompca prac badawczych jest potwierdzona szeregiem prac naukowych opublikowanych w prestiżowych czasopismach i dobrze cytowanych.

Przedstawiona mi do oceny rozprawa autorstwa p. mgr Patrycji Filipek napisana jest - o czym już wspomniałem - w klasycznej formie i składa się zasadniczo z siedmiu części tj. (1) celu i zakresu pracy, (2) części literaturowej, (3) opisu badań własnych i ich dyskusji podzielonej na szereg podrozdziałów opisujących poszczególne elementy przeprowadzonych badań, (4) części eksperymentalnej, (5) wniosków i podsumowania, (6) dorobku naukowego oraz (7) bibliografii. Praca zaopatrzona jest ponadto w stronę tytułową, stronę zawierającą podziękowania, stronę opisującą źródła finansowania badań, spis treści, polsko i anglojęzyczne streszczenia, wykaz skrótów (może niepotrzebnie umieszczono tutaj oczywiste dość wzory niektórych odczynników) oraz wykaz skrótów nazw używanych związków, choć nie do końca są to skróty. Rozprawa ma logiczną konstrukcję, a podział materiału badawczego na podrozdziały jest jasny i bardzo czytelny.



OCENA „TECHNICZNEJ STRONY” PRACY

Rozprawa jest w mojej opinii napisana poprawną polszczyzną i zawiera niewielką ilość błędów językowych oraz literowych (np. „niedobry energii” zamiast „niedobory energii” - str. 7, 2-ga linia od góry; braki superskryptów w części eksperymentalnej np. „cdcl₃” zamiast „cdcl₃” – np. str. 140, 7-ma linia od dołu -, choć zastanawiam się, czy nie była to swego rodzaju innowacja autorki; wyrażenie „ilość odpadów”, a powinno być raczej „ilość produktów ubocznych” - str. 65, 2-ga linia od góry-, etc.) to jednak nie są to błędy istotne tj. zmieniające merytoryczne znaczenie tekstu i ponadto naprawdę nieliczne. Autorka nie uniknęła także sformułowań kolokwialnych, ale takie błędy są normalne we wszystkich rozprawach doktorskich i wynikają po prostu z faktu, że podczas rozmów prowadzonych latami w czasie trwania prac laboratoryjnych używamy sformułowań zwyczajowych, które następnie w sposób niejako automatyczny przenikają do tekstu pisanego. Dość ciekawym rysem pracy jest to, że autorka często opisuje głębiej (ponadstandardowo) wewnętrzne motywacje stojące za podejmowanymi działaniami badawczymi, co – przyznaję szczerze – bardzo mi się podobało, bo często nasze (chemików) teksty są skonstruowane bardzo „technicznie”, a przecież pracując nad zagadnieniami badawczymi kierują nami, a przynajmniej powinny kierować, także emocje.

Część anglojęzyczna jest w mojej opinii napisana poprawnie, choć - co oczywiste - nie czuję się ekspertem na tym polu. Część graficzna rozprawy, znowu wyłącznie w mojej, subiektywnej ocenie, jest wykonana na dobrym poziomie to znaczy rysunki są klarowne, czytelne (część ma być może zbyt małe litery, choć to może mój wzrok jest już za słaby) i spełniają swoją funkcję tzn. pomagają czytającemu zrozumieć sens i znaczenie związanych z nimi paragrafów. Zdarzały się tu drobne błędy jak np. w przypadku Schematu 62, gdzie jako substraty reakcji pokazano 1,4-dijodo i 1,4-dibromobutadieny, choć powinny to być odpowiednio *p*-podstawione *bis*-arylobutadieny.



prof. dr hab. Sławomir Szafert
Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych
slawomir.szafert@uwroc.edu.pl
tel: +48 71 375 71 22
www: <http://zbl.chem.uni.wroc.pl/>

OCENA „MERYTORYCZNEJ STRONY” PRACY

Cel i założenia pracy są według mnie bardzo jasno sformułowane i zostały zaopatrzone w bardzo sensowne uzasadnienie, co do perspektyw wykorzystania docelowych produktów. Jest to ważne dlatego, że planowane do otrzymania związki nie zostały wybrane przypadkowo, a ich otrzymanie miało konkretny cel tj. uzyskanie pochodnych o określonych właściwościach fizykochemicznych do celów ich późniejszych, potencjalnych zastosowań np. w organicznej elektronice. Ten fragment pracy został także zaopatrzony w opis zakresu planowanych badań, ocena których sprawia, że ma się pewność tego iż badania zostały gruntownie przemyślane.

Nie mam żadnych zastrzeżeń do części literaturowej rozprawy. Jest oczywiste, nawet dla ludzi niebezpośrednio zajmujących się pracami nad układami PAH, że aktualna wiedza na temat tego typu związków jest ogromna i trudno opisać w dysertacji nawet najbardziej istotne informacje z tego obszaru. Autorka, jak mi się wydaje, całkiem dobrze sobie z tym poradziła. Podane zostały według mnie najistotniejsze informacje dotyczące struktur i otrzymywania różnych, bliskich tym docelowym dla doktorantki, nanografenów. Zaprezentowany wstęp jest zwięzły, co mi się podoba, bo pisanie bardzo obszernych wstępów nie ma wielkiego sensu, gdyż zwykle szereg informacji nie jest wówczas związanych z tematem rozprawy i ma znamiona tzw. *beefing up-u*, czyli wprowadzania do rozprawy nieistotnych treści mających na celu jej nadmierne i niepotrzebne rozbudowanie. Tutaj wstęp jest skonsolidowany do opisu zagadnień bezpośrednio związanych z tematyką prac badawczych, a ponadto zawiera liczne i dobrze umiejscowione oraz aktualne odnośniki literaturowe (156 z 206 wszystkich zamieszczonych w pracy), które każdemu zainteresowanemu czytelnikowi dają dodatkową możliwość głębszego wnikięcia w dowolne zagadnienie poruszane w rozprawie. Całość tego rozdziału stanowi więc znakomite wprowadzenie w tematykę badań, których dotyczy cała rozprawa i w zasadzie wszystko, co omówiono później w części dyskusyjnej zostało tutaj odpowiednio zaanonso-
wane.



prof. dr hab. Sławomir Szafert

Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych

slawomir.szafert@uwroc.edu.pl

tel: +48 71 375 71 22

www: <http://zbl.chem.uni.wroc.pl/>

Część rozprawy prezentująca badania własne jest podzielona na jedenaście głównych podrozdziałów, z których każdy opisuje konkretny, zamknięty niejako obszar badań. Szalenie doceniam podrozdział 3.7 opisujący nieudane próby cykloaddycji Dielsa-Aldera oraz cykload-dycji Dielsa-Aldera cykloizomeryzacji. Tutaj przejawia się wyższość pracy opisowej nad tzw. zszywkami, które są wygodne, ale nie zawsze w tym wypadku dane jest recenzentowi ocenić trud włożony w projekt, gdyż prace zwykle opisują udane eksperymenty, podczas gdy wszyscy wiemy, że w pracy syntetycznej prób nieudanych jest zwykle wielokrotnie więcej niż tych udanych i te też są - przynajmniej z mojego punktu widzenia - ważne.

Drugi z podrozdziałów syntetycznych (pierwszy to krótki wstęp do opisu badań własnych) prezentuje wyniki prac teoretycznych wykonanych we współpracy, z których wynikają - dające się zrewidować eksperymentalnie - bardzo użyteczne (jak się potem okazało) „wytyczne syntetyczne”. Badania teoretyczne pozwoliły przewidzieć, które reakcje cykloaddycji Dielsa-Aldera w konkretnej, zatokowej pozycji mają szanse na realizację dla konkretnych substratów tu: alkinu i aromatycznego układu policyklicznego. To bardzo wartościowe wyniki, szczególnie, że okazały się bardzo – kolokwialnie rzecz ujmując – w punkt tzn. bardzo dobrze przewidziały możliwość zajścia tych przekształceń, co dowiedziono eksperymentalnie, weryfikując tym samym wyniki uzyskane obliczeniowo. Teoretyczne wyznaczenie odpowiednich energii/barier energetycznych, które przeliczono na warunki temperaturowe przemian, pozwoliły uniknąć użycia do reakcji substratów, które nie miały szans przetrwania w warunkach koniecznych do zajścia zaprojektowanych reakcji. To oszczędność nie tylko pieniędzy (zawsze istotne w dzisiejszej nauce, o czym już pisałem), ale - co ważniejsze - czasu badacza.

Kolejny z podrozdziałów (trzeci) opisuje prace nad syntezą kluczowego dla projektu substratu jakim był *cis*-dibenzoperylenodiimid (*cis*-DBPDI). Prace prowadzono w oparciu o komercyjnie dostępny prekursor tj. N-(2-etyloheksylo)-antraceno-1,2-karboksyimid, który modyfikowano do docelowego produktu w oparciu o przepis literaturowy. Ten okazał się jednak



mało efektywny, w wyniku czego opracowano alternatywną metodę, która po optymalizacji okazała się znacznie skuteczniejsza i pozwoliła otrzymywać izomer *cis*-DBPDI w znacznym, 9-krotnym nadmiarze w stosunku do *trans*-DBPDI oraz z lepszą wydajnością wynoszącą 18% oczekiwanego izomeru. Niestety próby syntezy *cis*-DBPDI na większą skalę nie powiodły się (szkoda, przyspieszyłoby to realizację projektu). Szalenie interesujące, co zauważa także doktorantka, była udana próba elektrosyntezy tego substratu. Przeprowadzone prace pokazały, że jest to jak najbardziej realne i dowiedziono, że *cis*-DBPDI można otrzymać tą metodą z całkiem imponującą wydajnością sięgającą 16% (ten wynik został opublikowany i stanowił podstawę zgłoszenia patentowego). W tym aspekcie interesujące jest dla mnie, czy zaobserwowano tworzenie się produktu całkowicie sprzężonego tj. również na pozostałych pierścieniach fenylo- wych (wiem, że nie był on celem). Produkt *cis*-DBPDI jest w istocie helicenem i „wolne” pier- ścienie fenyłowe muszą się od siebie odchyłać. W zasadzie frapujące jest dlaczego produkt *cis* przeważa nad produktem *trans*, który wydaje się być uprzywilejowany sterycznie. Czy znane jest wytłumaczenie tego faktu? Warto dodać, że otrzymany produkt (oraz jego prekursor) zo- stały bardzo solidnie scharakteryzowane za pomocą metod NMR-owskich (w tym dwuwymia- rowych) i nie ma najmniejszych wątpliwości, co do założonej, końcowej struktury otrzymanego związku.

Podrozdział czwarty opisuje reakcje cykloaddycji Dielsa-Aldera przeprowadzone z wy- korzystaniem *cis*-DBPDI oraz szeregu alkinyłowych dienofili. To bardzo ciekawe badania, które pokazują „łatwą” ścieżkę do otrzymania bardzo interesującej rodziny PAH o zaprojekto- wanych właściwościach. Badania te bardzo ładnie pokazują, że wcześniej opisane w rozprawie (podrozdział drugi) prace teoretyczne doskonale przewidywały zachowanie substratów i powsta- nie (lub nie) odpowiednich produktów. Muszę przyznać, że to wynik dość imponujący i zachę- cający do szerszego „kopiowania” takiego podejścia, choć rozumiemy, że reakcja Dielsa-Al- dera jest dość dobrze poznanym przekształceniem i być może praca teoretyczna jest tu trochę

bardziej oczywista. Bardzo interesującym wynikiem jest otrzymanie pochodnych zawierających fragment cykloheksadienowy (produkt nieodwodniony), który był także zaskoczeniem dla doktorantki. W tym miejscu rodzi się pytanie, czy próbowano otrzymać produkt aromatyczny przez np. podniesienie temperatury reakcji? Interesujący jest także produkt powstały w wyniku 4+2 cykloaddycji pomiędzy *cis*-DBPDI oraz niesymetrycznym dienofilem jakim był fenylopropiolan metylu (błędny wzór na Schemacie 60). Zważywszy na fakt, że jak już wspomniałem, otrzymana pochodna wydaje się być helicenem, można spodziewać się tutaj mieszaniny enancjomerów. Czy były prowadzone jakieś prace analityczne w tym kierunku? Znowu należy podkreślić, że wszystkie produkty zostały bardzo solidnie scharakteryzowane za pomocą metod spektroskopowych.

Podrozdział piąty kontynuuje prace opisane w podrozdziale trzecim przy wykorzystaniu pochodnych butadienowych. W tym przypadku zaobserwowano zajście nie tylko 2+4 cykloaddycji Dielsa-Aldera, ale także następczej cykloizomeryzacji. To tandemowe przekształcenie było jak dotąd bardzo rzadko opisywane w literaturze (zidentyfikowano dwa przykłady), zatem zaprezentowane prace należy uznać za pionierskie. Także i tutaj zaobserwowano zajście przekształcenia skutkującego produktem posiadającym fragment cykloheksadienowy. Oprócz pytania, które już zadałem tj. czy można było uzyskać produkt w pełni aromatyczny, to zastanowiło mnie tutaj także to, że doktorantka zauważyła całkowitą konwersję *cis*-DBPDI. Czy próbowano zidentyfikować inne produkty powstałe z tego substratu?

Szósty podrozdział to badania cykloaddycji generowanych *in situ* aryarów do *cis*-DBPDI. Wydawać by się mogło, że to bardziej „standardowe” przekształcenie, ale okazało się, że także i tutaj otrzymano produkt nie w pełni aromatyczny, co dowiedziono za pomocą bardzo wnikliwej analizy widm NMR.

W podrozdziale siódmym opisano szereg eksperymentów, które wykonano, a które nie prowadziły do otrzymania oczekiwanych pochodnych. W niektórych przypadkach jak np. w

przypadku terminalnego acetyleny lub bardzo rozbudowanych sterycznie dienofili można było antycypować taki rezultat, ale w niektórych przypadkach mogło to być zaskoczeniem. Pokazano także wyniki eksperymentów prowadzonych pod zmniejszonym ciśnieniem, które – gdyby okazały się skuteczne – mogły znacząco poszerzyć bazę potencjalnych substratów z uwagi na zastosowanie niższej temperatury reakcji. W większości (o ile nie wszystkie) próby te zakończyły się niepowodzeniem. Szkoda.

Podrozdziały ósmy, dziewiąty i dziesiąty dotyczą kolejno badań bariery rotacji sąsiadujących podstawników dla wybranych pochodnych *cis*-DBPDI (p. 8), które wynoszą od 1.3 do 18.6 kcal/mol; propozycji mechanizmu reakcji (p. 9) oraz obliczeń DFT (p. 10). Wszystkie przedstawione wyniki powstały na bazie logicznie zaprojektowanych eksperymentów lub poczynionych założeń, a rezultaty i interpretacje są w mojej opinii bez zarzutu (zaproponowany mechanizm jest intuicyjnie poprawny).

Podrozdział jedenasty to obszerny fragment dotyczący wyników badań fizykochemicznych. Dla otrzymanych π -rozszerzonych pochodnych *cis*-DBPDI wykonano zaawansowane badania fotofizyczne (optyczne) oraz elektrochemiczne. To interesujący i przynoszący szereg istotnych danych fragment, gdyż pokazuje zmiany właściwości poszczególnych pochodnych w zależności od struktury dienofila. Wyniki te są też bardzo użyteczne w tym sensie, że nie zmieniano struktury fragmentu molekuly pochodzącej – oczywiście – od *cis*-DBPDI, a jedynie fragment prowadzący do π -rozszerzenia, dzięki czemu można zmiany elektronowe skorelować z tym fragmentem molekuly i łatwiej wtedy zaprojektować dalsze pochodne o już założonych właściwościach. Jak pokazały badania, wielkości przerw energetycznych wyznaczone metodami optycznymi dobrze korelowały z tymi wyznaczonymi za pomocą woltamperometrii (drobny wyjątek to związek 5; czy zastanawiano się dlaczego tak jest?) i nieźle korelowały z wartościami wyznaczonymi teoretycznie. Wartości wydajności kwantowej są dość rozrzucone za co może odpowiadać szereg efektów i nie jest to zapewne wynik zaskakujący.



Część eksperymentalna praca nie budzi moich wątpliwości, choć odnoszę wrażenie, że w niektórych przypadkach (przyznaję, że wszystkich nie analizowałem) zlokalizowano zbyt wiele sygnałów. Na przykład w widmie ^{13}C NMR związku opisanego w podrozdziale 4.5.3. zlokalizowano 51 sygnałów podczas gdy, cząsteczka powinna mieć ich mniej (chyba, że źle liczę lub czegoś nie zrozumiałem lub nie wziąłem pod uwagę). Proszę o krótki komentarz. Wydaje mi się także, że dokładność podawanych pozycji (do 2. miejsca) dla widm węglowych jest niekonieczna.

Podsumowując, w wyniku przeprowadzonych prac badawczych otrzymano bogatą rodzinę nowych, bardzo ciekawych strukturalnie pochodnych *cis*-DBPDI, które otrzymano w wyniku procesów π -rozszerzenia. Procesy te prowadzono (1) w oparciu o reakcje Dielsa-Aldera przy wykorzystaniu szeregu pochodnych acetylenowych, (2) addycji Dielsa-Aldera przy użyciu *in situ* generowanego benzynu oraz (3) w oparciu o reakcje Dielsa-Aldera z jednoczesną cykloizomeryzacją przy wykorzystaniu związków butadiynowych. Badania eksperymentalne zostały poprzedzone „diagnozą” teoretyczną, która pozwoliła wytypować możliwe do zrealizowania procesy, co zostało potwierdzone eksperymentalnie. Opracowano także, bardzo ciekawą, elektrochemiczną syntezę wyjściowego *cis*-DBPDI oraz otrzymano nowe pochodne zawierające fragment niearomatyczny.

Na koniec należy dodać, że opisane w rozprawie wyniki zostały już opublikowane w sześciu pracach naukowych, które ukazały się w czasopismach o zasięgu międzynarodowym (*Chemistry – A European Journal*, *Molecules*, *Energies*, *Materials*) w latach 2022-2025. Ponadto doktorantka jest współautorką sześciu krajowych zgłoszeń patentowych oraz jednego patentu. Warte podkreślenia są także (1) aktywność doktorantki w prezentowaniu wyników swoich prac badawczych (5 prezentacji posterowych oraz jedno wystąpienie ustne) oraz (2) uczestnictwo w realizacji projektów badawczych (dwa granty OPUS).

Konkludując ostatecznie, stwierdzam, że w mojej opinii recenzowana rozprawa p. mgr



prof. dr hab. Sławomir Szafert

Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych

slawomir.szafert@uwr.edu.pl

tel: +48 71 375 71 22

www: <http://zbl.chem.uni.wroc.pl/>

Patrycji Filipek spełnia wszystkie zwyczajowe i ustawowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Postawione cele pracy zostały bez wątpienia osiągnięte i wnoszę o dopuszczenie p. mgr Patrycji Filipek do dalszych etapów przewodu doktorskiego, a promotorowi, promotorowi pomocniczemu i autorce rozprawy serdecznie gratuluję uzyskanych wyników. Jednocześnie, podkreślając raz jeszcze osiągnięcia kandydatki, pragnę złożyć wniosek - i robię to z czystym sumieniem - o wyróżnienie przedstawionej mi do oceny rozprawy. Uzasadniając swój wniosek chciałbym przede wszystkim zwrócić uwagę na (1) wybór ambitnej tematyki dotyczącej nowych procesów (tu w szczególności mam na myśli kaskadę Diels-Alder/cykloizomeryzacja), (2) jakość prac badawczych i (3) doniosłość osiągniętych rezultatów. Przeprowadzone prace zostały w mojej opinii wykonane nad wyraz rzetelnie i zaowocowały bardzo ważnymi rezultatami tj. opracowaniem metod syntezy bardzo interesujących π -rozszerzonych układów na bazie *cis*-DBPDI, ale – co oczywiste – ta metodologia może być wykorzystana do szeregu innych prekursorów nanografenów. Bardzo ważna i mająca praktyczne zastosowanie ma tu wykorzystana w badaniach p. mgr P. Filipek korelacja badań teoretycznych i eksperymentalnych, która w tym podejściu okazała się wysoce efektywna. Bardzo ważne i ciekawe są także niektóre z otrzymanych pochodnych, w szczególności pochodne niezaromatyzowane, co – jak podkreślono w pracy – jest nietypowe i z pewnością ten aspekt pracy może być kontynuowany, co jest w mojej opinii bardzo ważne tzn. aby kreować nowe tematyki, które często są pochodną zaawansowanych badań.

Z poważaniem,

prof. dr hab. Sławomir Szafert