

# CENTRUM BADAŃ MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH

POLSKA AKADEMIA NAUK  
Dział Chemii Organicznej  
90-363 Łódź, Sienkiewicza 112

Tel.: (+48-42) 680-32-34

Fax: (+48-42) 684-71-26

E-mail: [draj@cbmm.lodz.pl](mailto:draj@cbmm.lodz.pl)

Prof. dr hab. Józef Drabowicz

## UNIwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy

**im. JANA DŁUGOSZA**

Katedra Chemii Organicznej

Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

e-mail: [j.drabowicz@ajd.czyst.pl](mailto:j.drabowicz@ajd.czyst.pl)

---

Łódź 12.04.2019

### OCENA

*rozprawy doktorskiej mgr Rafała Flamholca*

*pt. „Synteza i badania fotofizyczne nowych fluoroforów pirenowych”*

*Promotor: prof. dr hab. Janusz Zakrzewski*

Rosnące w ostatnich latach zainteresowanie związkami organicznymi wykazującymi właściwości luminescencyjne wynika między innymi z konieczności ich wykorzystania przy wytwarzaniu licznych urządzeń optoelektronicznych (między innymi diod elektroluminescencyjnych) oraz z funkcji jaką pełnią tego typu połączenia w badaniach z zakresu biologii i medycyny (głównie jako tzw. znaczników luminescencyjnych). Z tego powodu badania metodologiczne ukierunkowane na syntezy nowych związków organicznych obdarzonych tymi właściwościami i określeniem ich struktury molekularnej i fotofizycznych parametrów są rozwijane bardzo szeroko i konsekwentnie zarówno w laboratoriach akademickich jak i przemysłowych ośrodkach badawczo-rozwojowych. Do tego nurtu prac metodologicznych, istotnych z punktu widzenia zadań jakie stoją aktualnie przed syntezą organiczną i fizyczną chemią organiczną należą badania opisane w recenzowanej rozprawie doktorskiej Pana mgr Rafała Flamholca. Stanowią one jednocześnie kolejny fragment, uprawianej od wielu lat, i z wielkim powodzeniem w zespole promotora rozprawy Pana prof. Janusza Zakrzewskiego interdyscyplinarnej, i realizowanej niejednokrotnie we współpracy międzynarodowej, tematyki związanej z syntezą, badaniami strukturalnymi i fotofizycznymi nowych pochodnych pirenowych.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została przygotowana w alternatywnej formule którą dopuszcza nowelizowana Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595). Zgodnie z tą nowelizacją ogłoszoną w dnia 2 grudnia 2014 r. ( Dz. U. RP z dnia 22 grudnia 2014, pozycja 1852) rozprawa doktorska może mieć formę (cytat fragmentu ustępu 2 Art. 13) *„spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopismach naukowych, określonych przez ministra właściwego do spraw nauki na podstawie przepisów dotyczących finansowania nauki, jeżeli odpowiada warunkom określonym w ust. 1.”*

Dlatego recenzowana rozprawa doktorska to staranie przygotowany wydruk komputerowy zawierający dwa podstawowe fragmenty. Pierwszy z nich to kopie 3 wieloautorskich publikacji współautorstwa Doktoranta oraz „Załączników-Oświadczeń” ich Współautorów [Promotora, dr Anny Wrony-Piotrowicz, dr hab. prof. UŁ Damiana Płużaka (z macierzystej Katedry), dr Anny Makal i prof. Krzysztofa Woźniaka (z Wydział Chemii UW) oraz profesorów . Keitaro Nakatani i Remi Metivier oraz dr Arnaund Brosseau (Ecole normale superieure Paris-Saclay, Francja). (warto dodać, że dwie pierwsze publikacje powstały w wyniku międzynarodowej współpracy z zespołem francuskim w ramach realizacji grantu NCN z serii „Harmonia”). Do opracowania zostały również włączone kopie wymaganych przez redakcje „Supporting Information” dołączonych do trzech publikacji oryginalnych oraz kopie widm  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ - NMR zsyntetyzowanych związków. Drugim podstawowym fragmentem jest liczący 30 stron „Autoreferat” poprzedzony listą trzech publikacji stanowiących merytoryczną podstawę rozprawy oraz liczącym nieco ponad 111/2 strony druku tekstem zatytułowanym „Cel i Streszczenie Rozprawy Doktorskiej” (w wersjach: polskiej i angielskiej). Doktorant w telegraficznym skrócie omówił w tym tekście znaczenie pirenu i jego pochodnych, określił tematykę rozprawy (3 zdania) oraz ją streścił .

W „Autoreferacie” Pan mgr Flamhole omówił w sposób klarowny najistotniejsze wyniki badań opisanych w 3 publikacjach stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej (str. od 6 do 35). Ten fragment opracowania kończy się niespełna jednostronicowym „Podsumowaniem” i liczącym 51 pozycji spisem „Literatury cytowanej”. Na kolejnych stronach przedstawiony został: „Dorobek naukowy” Doktoranta. Jest to lista 3 wspomnianych już publikacji i 9 prezentacji konferencyjnych których mgr Flamhole jest autorem lub współautorem (2 komunikaty i 9 posterów)], informacja o uczestnictwie w realizacji 1 grantu NCN, otrzymanych stypendiach (2 pozycje) oraz innych aktywnościach związanych z uczestnictwem w Wydziałowym Studium Doktoranckim.

Alternatywna formuła rozprawy wymaga od recenzującego odpowiedzi na pytanie czy przygotowane opracowanie uzasadnia wydanie jednoznacznej opinii, że komentowane w niej wyniki badań eksperymentalnych i teoretycznych obliczeń, opisane uprzednio w trzech wieloautorskich publikacjach oryginalnych świadczą, że Doktorant zrealizował pod opieką Promotora (i tutaj cytuję ustęp 1 Art. 13 zmodyfikowanej ustawy) „*oryginalne rozwiązanie problemu naukowego* oraz wykazał (i tu kolejny cytat)... *ogólną wiedzę teoretyczną w danej dyscyplinie naukowej* oraz *umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej*”.

Na pozytywną odpowiedź w pierwszej kwestii (wystarczająca oryginalność rozwiązywanego problem naukowego) pozwala mi fakt opublikowania wyników zrealizowanych eksperymentów syntetycznych, ustaleń strukturalnych oraz eksperymentalnych pomiarów parametrów fotofizycznych uzupełnionych serią obliczeń teoretycznych w formie 3 publikacji oryginalnych w cieszących się wysoką renomą środowiska czasopismach chemicznych jakimi są *RSC Advances*, *Photochemical and Photobiological Sciences* oraz *Dyes and Pigments*. Taki charakter mają między innymi rezultaty diskutowanych badań nad :

- a) syntezą pirazolilowych pochodnych pirenu
- b) katalizowanym octanem palladu(II) regioselektywnym *orto*-alkenyłowaniem pierscianienia benzenowego pirazolilowej pochodnej **2a** w reakcji z akrylanem *n*-butylu
- c) syntezą pirazolo-4-karboaldehydu **4** i jego wykorzystanie do syntezy donoroakceptorowych pirazoliowych pochodnych pirenu **5a-e** w reakcjach kondensacji aldolowej i Knoevenagela

Wystarczającą oryginalnością naukową charakteryzują się również wyniki pomiarów fotofizycznych zsyntetyzowanych fluoroforów, analizy których wykazały między innymi, że oprócz emisji pochodzącej ze stanów lokalnie wzbudzonych obserwowana jest emisja ze stanów wzbudzonych typu ICT (intramolecular charge transfer) oraz obliczenia struktury elektronowej oraz elektronowych widm absorpcyjnych wybranych związków metodą (TD)DFT.

Zapoznanie się z “Autoreferatem” oraz sposobem przygotowania “Supporting Information” do 3 publikacji stanowiących merytoryczną podstawę rozprawy doktorskiej pozwala na stwierdzenie, że Doktorant posiada “ogólną wiedzę teoretyczną” w zakresie chemii organicznej o czym świadczy umiejętna prezentacja eksperymentalnych i obliczeniowych elementów opisanego w publikacjach oryginalnych programu badawczego z zakresu syntezy, określania struktury i parametrów fotofizycznych nowych pochodnych pirenowych przy wykorzystaniu dostępnych technik spektralno-analitycznych. Zapoznanie się z „Oświadczeniami” Współautorów

publikacji oryginalnych, w tym Promotora rozprawy, pozwala natomiast na wyrażenie opinii, że Doktorant posiada w wystarczającym zakresie (cytat z Ustawy ), „...*umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej*”. Wyrażając tą opinię, chcę zauważyć, że dwa modelowe związki z grupy ynonów pirenowych (**1c-d**) zostały otrzymane przez prof. Płużaka, natomiast Pani dr Makal w swoim oświadczeniu napisała o wykonaniu obliczeń metodami chemii kwantowej i ich interpretacji dla związków **4** oraz **5c** i **5e**, a Pani dr Wrona –Piotrowicz napisała, że jej wkład w powstanie publikacji P-3 polegał na wykonaniu widm absorpcyjnych i emisyjnych związków **5a-e**.

W trakcie lektury tekstów “Cel i streszczenie rozprawy doktorskiej” i „Autoreferatu” wchodzących w skład przygotowanego opracowania zauważyłem nieliczne nieścisłości merytoryczne i tzw. literówki. Z obowiązku recenzenta wymieniam je poniżej. Na stronach 2 i 9 Doktorant pisze o reakcji acetylenowego ketonu **1d** z fenylohydrazyną, chociaż w części eksperymentalnej publikacji P1 znajduje się informacja o reakcji z chlorowodorkiem fenylohydrazyny. Sądzę, że zwrot, „...że konformacja **1d** obserwowana w kryształach jest najbardziej wygodna energetycznie” można sformułować mniej „slangowo”. Natomiast Schemat 6 można rozbudować dodając więcej struktur rezonansowych. Zauważane literówki to : niepotrzebna litera „w” w ostatniej linii na str. 11 oraz brak litery ”j” w wyrazie „rozdzielcze” na str. 24.

Reasumując moją ocenę stwierdzam, że przedstawione do oceny opracowanie spełnia wymogi stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 (Dz.U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595) wraz ze zmianami wprowadzonymi to tej Ustawy przez Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 2 grudnia 2014 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki ( Dz. U RP z dnia 22 grudnia 2014 r. Poz. 1852) roku pracom doktorskim i wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego o dopuszczenie jej Autora, Pana mgr Rafała Flamholca do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

