

Łódź, dnia 18 maja 2026 roku

Dr hab. Anna Wrona-Piotrowicz, prof. UŁ
Katedra Chemii Organicznej
Wydział Chemii UŁ

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Kamili Marzeny Łupińskiej

**pt. „Właściwości ftoniczne małowząteczkowych związków organicznych na bazie
furanu o budowie typu donor- π -akceptor”**

wykonanej pod kierunkiem dra hab. inż. Lecha Sznitko, prof. PWr

Układy fluorescencyjne typu donor- π -akceptor (D- π -A) stanowią obecnie jedną z najbardziej intensywnie rozwijanych grup związków organicznych w chemii materiałowej i ftonice molekularnej. Szczególne zainteresowanie tymi strukturami wynika z możliwości precyzyjnego modulowania ich właściwości ftonofizycznych poprzez odpowiedni dobór fragmentów donorowych, akceptorowych oraz mostka π -sprzężonego. Taka architektura molekularna sprzyja występowaniu wewnątrzcząsteczkowego transferu ładunku (ICT), co prowadzi do uzyskania związków o wysokiej wydajności fluorescencji, dużych przesunięciach Stokesa, regulowanej długości emisji oraz wysokiej czułości na zmiany środowiska. Dzięki tym właściwościom związki D- π -A znajdują szerokie zastosowanie w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED), sensorach chemicznych i biologicznych, bioobrazowaniu, materiałach fotowoltaicznych, fototerapii oraz nowoczesnych układach optoelektronicznych.

Podjęmowanie badań nad układami D- π -A ma zatem istotne znaczenie zarówno poznawcze, jak i aplikacyjne. Możliwość racjonalnego projektowania właściwości emisyjnych i elektronowych tych związków stwarza perspektywy opracowania nowoczesnych materiałów funkcjonalnych o wysokiej wydajności, selektywności i stabilności, odpowiadających na rosnące wymagania współczesnej optoelektroniki, nanotechnologii oraz medycyny. Wszystko to sprawia, że założenia rozprawy doktorskiej określone przez mgr inż. Kamilę Łupińską oraz

podjęta praca badawcza są w pełni uzasadnione i odpowiadają światowym trendom z zakresu inżynierii materiałowej.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została opracowana w klasycznej formie. Składa się ona z następujących części: Streszczenia w języku angielskim (2 strony), Streszczenia w języku polskim (2 strony), Przedmowy (2 strony), Motywacji (3 strony), Celu badawczego (1 strona), Teoretycznego opisu zagadnień (33 strony), Badań własnych (72 strony), Podsumowania i wniosków końcowych (4 strony), Literatury obejmującej 190 pozycji (8 stron), Dorobku naukowego autora (6 stron), Suplementu zawierającego dane eksperymentalne dot. badanych związków (28 stron), łącznie 164 strony.

Na dorobek naukowy mgr inż. Kamili Łupińskiej składają się trzy publikacje naukowe w renomowanych czasopismach: *Journal of Materials Chemistry C*, **2025**, 13, 20519-20530, IF 5.1 (2024), 140 pkt. MNiSW, *ACS Omega*, **2024**, 9, 39, 40767-40782, IF 4.3 (2024), 70 pkt. MNiSW, *Journal of Materials Chemistry C*, **2023**, 11, 4937-4945, IF 5.7 (2023), 140 pkt. MNiSW. We wszystkich publikacjach Doktorantka jest pierwszym autorem oraz autorem korespondencyjnym, co świadczy o znaczącym udziale zarówno w pracach badawczych jak i przygotowaniu publikacji. Ponadto, Doktorantka jest współautorką 1 referatu konferencyjnego wygłoszonego w Istambule w 2025 roku oraz 14 wystąpień na konferencjach krajowych i zagranicznych (2 wykłady na zaproszenie, 5 prezentacji ustnych, 7 prezentacji posterowych). W trakcie realizacji rozprawy doktorskiej Doktorantka odbyła 3 staże naukowo-badawcze w École Supérieure de Lyon (Francja) oraz zrealizowała 2 staże naukowo-badawcze na Uniwersytecie Warszawskim. Pani mgr inż. Kamila Łupińska kierowała 2 projektami badawczymi: PRELUDIUM 23 finansowanym ze środków NCN oraz projektem realizowanym w ramach programu MINIGRANTY dla Doktorantów Politechniki Wrocławskiej finansowanym ze środków Politechniki Wrocławskiej. Dodatkowo, Doktorantka uczestniczyła w realizacji dwóch projektów naukowych (PRELUDIUM BIS2, NAWA PRELUDIUM BIS2). Wyżej wymienione składowe świadczą o bardzo dobrym warsztacie naukowym mgr inż. Kamili Łupińskiej, co stanowi solidną podstawę postępowania w sprawie nadania stopnia naukowego doktora toczącego się w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Cel badawczy

Na wstępie mgr inż. Kamila Łupińska wyjaśniła motywację podjęcia badań oraz jasno sformułowała główny cel doktoratu, którym było: zaprojektowanie, synteza oraz scharakteryzowanie optycznych właściwości wybranych małowcząsteczkowych związków chemicznych o ogólnej budowie molekularnej typu Donor- π -Akceptor. Ponadto, Doktorantka w ramach rozprawy doktorskiej podjęła próbę weryfikacji trzech hipotez badawczych;

- proces agregacji barwników AIE/AIEE może być wykorzystany do projektowania materiałów laserowych o zadanych właściwościach spektroskopowych/optycznych;
- podstawienie molekuł odpowiednio silnym akceptorem pozwala na uzyskanie akcji laserowej w okolicach bliskich podczerwieni (w zakresie okna biologicznego)
- zastosowanie wiązania stilbenowego w małowcząsteczkowych pochodnych furanowych może prowadzić do otrzymania wydajnych fotoprzełączników w zakresie światła widzialnego wraz z utrzymaniem zdolności do fotoluminescencji.

Teoretyczny opis zagadnień

Część literaturowa pracy stanowi doskonałe wprowadzenie w tematykę badań podjętych przez Doktorantkę. Znajduje się w niej zwięzła charakterystyka zarówno zjawisk, które były badane jak i opis budowy aparatury pomiarowej oraz charakterystyka wybranych obiektów badań. Korzystając z ponad 150 tekstów źródłowych, zarówno tych o znaczeniu historycznym jak i najnowszych publikacji, Autorka scharakteryzowała różne typy oddziaływań światła z materią, zagadnienia związane z laserami, fotochromizmem, w tym zjawiskiem izomeryzacji w wybranych układach organicznych oraz zagadnienia dotyczące budowy, właściwości i zastosowania związków typu D- π -A. Ta część pracy wskazuje zarówno na bardzo dobre przygotowanie teoretyczne Doktorantki, jak i na celowość podjęcia wybranej tematyki badawczej.

Badania własne

Badania własne stanowią najobszerniejszą i jednocześnie najważniejszą część rozprawy. Zostały one podzielone na trzy główne rozdziały (punkty 5-7). Pierwszy z nich zawiera opis metodologii badań. Doktorantka zamieściła tu informacje dotyczące zarówno przeprowadzonej syntezy barwników D- π -A (pełna charakterystyka spektroskopowa znajduje

się na końcu rozprawy) jak i metodykę pracy związaną z prowadzeniem badań fotofizycznych (pomiar absorpcji, fluorescencji, AIE, wyznaczanie wydajności kwantowej fluorescencji, pomiar czasu życia fluorescencji), badania akcji laserowej oraz zjawiska fotoizomeryzacji. W tej części znalazły się zarówno opisy zastosowanej aparatury jak i sposób przeprowadzenia eksperymentów. Zawarte informacje są szczegółowe i rzetelne, co pozwala na odtworzenie stosowanych procedur. Kolejny rozdział (punkt 6 z podpunktami) zawiera wyniki badań, które pozwoliły Doktorantce określić podstawowe parametry spektroskopowe badanych związków. W tej części Autorka podała, wyznaczone dla wszystkich związków, wartości wydajności kwantowej fluorescencji w THF-ie (odnośnik fluoresceina) i w ciele stałym (proszek), czy przesunięcia Stokesa. Dodatkowo, omówione zostały wyniki badań wpływu agregacji (układ THF-woda o zmiennej zawartości składników) oraz zamieszczona została analiza porównawcza właściwości spektroskopowych związków należących do każdej z czterech badanych grup. W ostatniej części badań własnych mgr inż. Łupińska przeprowadziła wnikliwą weryfikację postawionych hipotez badawczych. Realizacja głównego celu badawczego tj. zaprojektowanie, synteza i zbadanie właściwości optycznych wybranych związków typu D- π -A pozwoliły Doktorantce na wyciągnięcie ważnych wniosków mogących wpłynąć na racjonalne projektowanie materiałów fluorescencyjnych do optoelektroniki, bioobrazowania, zastosowań medycznych, środowiskowych, magazynowania energii i wielu innych. Doktorantka wykazała, że jednym z korzystnych czynników poprawiających właściwości optyczne materiałów organicznych jest zjawisko AIE/AIEE, które wpływa zarówno na zwiększenie odporności materiału na fotodetekcję oraz na obniżenie warunków progowych w kontekście generacji akcji laserowej. Może także wpływać korzystnie na emisję laserową wzbudzaną dwufotonowo. Przeprowadzone badania dotyczące organicznych laserów wzbudzanych dwufotonowo są dość istotne, gdyż nadal istnieje ograniczona liczba doniesień literaturowych wskazujących na bezpośrednie przełożenie struktury molekularnej cząsteczki na zdolność do 2PEL. Istotne są także wyniki badań dotyczące wpływu grupy akceptorowej na uzyskanie akcji laserowej w okolicach podczerwieni. W przypadku karbazolowych pochodnych furanów Doktorantka zarejestrowała emisję w zakresie powyżej 600 nm (okno biologiczne), co wskazuje na potencjał aplikacyjnych badanych układów w zastosowaniach biologicznych i medycznych. Równie interesujące wyniki dotyczą pochodnych trójcyjanofuranu, które wykazywały efekt fotoprzełączania przy zachowaniu właściwości emisyjnych.

Zagadnienia i pytania mogące stanowić przedmiot dyskusji podczas obrony

Przygotowana rozprawa doktorska została napisana z dużą starannością i dbałością o stronę graficzną. Wszystkie rysunki, schematy, widma i zdjęcia zamieszczone w pracy budzą moje uznanie, gdyż mimo małych rozmiarów są bardzo szczegółowe i charakteryzują się wysoką rozdzielczością, co znacząco ułatwia analizę opisywanych zjawisk oraz interpretację uzyskanych wyników. Praca nie zawiera większych uchybień redakcyjnych. Oczywiście, przy tak obszernym opracowaniu można znaleźć drobne błędy językowe, interpunkcyjne czy nieścisłości terminologiczne. Z obowiązku Recenzenta poniżej zamieściłam kilka z nich. Jednocześnie pragnę podkreślić, że nie wpływają one na moją pozytywną ocenę recenzowanej rozprawy oraz na jej wysoki poziom merytoryczny. W tym miejscu chciałabym także prosić o wyjaśnienie/ doprecyzowanie kilku zagadnień, które znalazły się w pracy.

Moje uwagi/pytania dotyczą:

1. Nieprecyzyjne sformułowania/uproszczenia np.: „(...) klasyczne rezonatory wymagają utrzymania wysokiej jakości powierzchni użytych zwierciadeł oraz ich niemal idealnego prostopadłego ustawienia (...)” str. 12 – brak wyjaśnienia względem czego ma być ustawienie prostopadłe; „(...) związki oparte na klasycznym wiązaniu węgiel-węgiel ($-C=C-$), zwanym także stilbenowym (...)” str. 23 – czy „klasyczne” wiązanie $-C=C-$ jest tożsame z wiązaniem stilbenowym?; uproszczenie - „wysoka energia trypletów” str. 43.
2. Niefortunne określenia, np.: „Izomeryzacja (...) wskutek (...) oświetlania” str. 20; „(...) wybielanie się roztworu tetracenu” str. 19.
3. Stosowanie polsko-angielskich nazw związków, tj. „związki typu aci-nitro” str. 20 w odniesieniu do tautomerów acyno-nitrowych; „triarilometanach” str. 20 zamiast triarylometanach, spiropyrazy str. 22 zamiast spiropirany.
4. Niepoprawne nazwanie grup funkcyjnych zaprojektowanych barwników, stanowiących kryterium podziału na cztery kategorie: „metoksowa pochodna” str. 40 i dalsze – powinno być metoksyłowa ($-OMe$ to metoksyl, a grupa metoksyłowa); podobnie „benzyloksowe pochodne” str. 41 i dalsze – powinno być benzyloksyłowe pochodne ($-OBn$ – grupa benzyloksyłowa). Podobnie, niepoprawnie zostały nazwane grupy alkilotiowe wymienione na str. 100.

5. Prosiłabym o wyjaśnienie jak należy rozumieć sformułowanie, że przy projektowaniu związków AIE „najpopularniejsze jest użycie niepłaskich szkieletów aromatycznych” w odniesieniu do kryteriów aromaticzności – str. 35 (tłumaczenie z ang. - odnośnik 129)?
6. W ramach badań własnych opisane zostały między innymi właściwości spektroskopowe badanych pochodnych. Każdorazowo, w przypadku ciał stałych (rozdział 6, 7) opis dotyczy proszków. W jaki sposób były przygotowane próbki do badań? Czy badane pochodne (proszki) miały postać amorficzną?
7. Przeprowadzone badania wskazują na duży potencjał aplikacyjny związków bazujących na stilbenie. Na właściwości takich związków duży wpływ ma grupa akceptorowa. Czy planuje Pani rozwinięcie tej tematyki badań, jeśli tak to w jakim kierunku?

Podsumowując, przedstawiona do oceny rozprawa doktorska stanowi oryginalne opracowanie naukowe o dużej wartości poznawczej i możliwościach aplikacyjnych. Pani mgr inż. Kamila Łupińska wykazała się dojrzałością naukową, doskonałą umiejętnością planowania i prowadzenia badań oraz, bardzo ważną w pracy naukowej, umiejętnością krytycznego myślenia szczególnie widoczną w interpretacji uzyskanych wyników. Rozprawa doktorska wnosi duży wkład w rozwój dyscypliny inżynierii materiałowej. Praca jest nowatorska, a uzyskane wyniki dają duże możliwości dalszego rozwijania podjętej tematyki badawczej.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że rozprawa doktorska autorstwa Pani mgr inż. Kamili Łupińskiej pt. „Właściwości ftoniczne małowcząsteczkowych związków organicznych na bazie furanu o budowie typu donor- π -akceptor” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2024 r., poz. 1571 z późn. zm.). W związku z powyższym zwracam się do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Kamili Łupińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego toczącego się w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską Pani mgr inż. Kamili Łupińskiej oraz analizie przeprowadzonych badań i przedstawionych wniosków wynikających z realizacji rozprawy doktorskiej stwierdzam, że praca ta wykracza poza standardowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. W mojej opinii Pani mgr Kamila Łupińska posiada bardzo dobrze rozwinięty warsztat badawczy. Potrafi w sposób niezwykle dojrzały i racjonalny stawiać cele badawcze, realizować je z dużą starannością i dociekliwością. Ponadto, Pani mgr inż. Łupińska posiada cenną umiejętność krytycznego myślenia, chęć poznawania nowych technik badawczych oraz ciągłego podnoszenia swoich kwalifikacji o czym świadczą choćby liczne staże naukowe podczas, których Doktorantka zrealizowała część badań zawartych w rozprawie doktorskiej. Biorąc pod uwagę nakład pracy badawczej, wysoki poziom metodologiczny, duży wkład w rozwój dyscypliny inżynierii materiałowej oraz potencjał aplikacyjny uzyskanych wyników wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Kamili Łupińskiej.

Dr hab. Anna Wrona-Piotrowicz, prof. UŁ