



POLITECHNIKA WARSZAWSKA  
WYDZIAŁ CHEMICZNY  
**Prof. Adam Pron**

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa  
Tel./fax: +48-222345584/ +48-22-2347271;  
e-mail: [apron@ch.pw.edu.pl](mailto:apron@ch.pw.edu.pl)



Warszawa 08. 09. 2020

**Ocena osiągnięcia naukowego, ogólnego dorobku badawczego oraz działalności  
dydaktycznej i organizacyjnej dr. Łukasza Łapoka**

(w związku z Jego przewodem habilitacyjnym prowadzonym przez Radę Dyscypliny Nauki  
Chemiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego)

**Uwagi ogólne.**

Łukasz Łapok jest absolwentem Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, gdzie w 2001 r. obronił pracę magisterską dotyczącą syntezy nowych pochodnych cyklofanów, wykonaną pod kierunkiem Piotra Kusia. Bezpośrednio po ukończeniu studiów rozpoczął studia doktoranckie na Uniwersytecie w Bremie w grupie badawczej Dietera Wöhrle – wybitnego specjalisty w dziedzinie syntezy i badań barwników, fotosensybilizatorów i innych związków fotoaktywnych. W 2006 r. Habilitant obronił pracę doktorską pt. „*Synthesis and photocatalytic properties of new water-soluble phthalocyanines and related compounds*”. Wspólnie ze swoim promotorem Łukasz Łapok opublikował siedem artykułów - ostatni pięć lat po obronie doktoratu. W latach 2006 - 2009 Kandydat odbył staż podoktorski w Instytucie Technologicznym Stanu New Jersey, w grupie Sergiu Goruna. Z tego okresu pochodzi sześć Jego publikacji o tematyce zbliżonej do tematyki doktoratu. Trzy z nich ukazały się już po powrocie Habilitanta do Polski w 2009, gdy podjął On pracę na Uniwersytecie Jagiellońskim w zespole Marii Nowakowskiej. Z zespołem tym Łapok jest związany do dziś, od 2011 r. jest zatrudniony na stanowisku adiunkta.

Kandydat jest autorem 31 artykułów naukowych dosyć spójnych tematycznie. Z wyjątkiem czterech publikacji, tzn. pracy o charakterze krystalograficznym (struktura chlorooctanu 2-[bis(4-metoksyfenylo)metylo]benzylu), pracy na temat właściwości optycznych kompleksów renu (I) oraz dwóch prac, w których opisano badania wielowarstw polielektrolitów, wszystkie pozostałe publikacje dotyczą syntezy funkcjonalnych barwników i

ich zastosowania w fotokatalizie. Publikacje te miały, jak dotąd, 358 cytowań niezależnych, należy jednak zauważyć, że ponad 30% tej liczby to cytowania jednego artykułu przeglądowego (*Journal of Porphyrines and Phthalocyanines*, 8, 1020 (2004)). Z okresu stażu podoktorskiego pochodzą dwa amerykańskie patenty Habilitanta dotyczące syntezy perfluorowanych ftalocyjanin i zastosowań cienkich warstw tych związków.

W latach 2014 - 2020 Łukasz Łapok wykonał 15 recenzji artykułów przesłanych do czasopism o obiegu międzynarodowym. Ta stosunkowo mała liczba recenzji spowodowana jest wyraźną idiosynkrazją Kandydata w stosunku do manuskryptów o małej w Jego przekonaniu wartości naukowej. Propozycji recenzowania miał On bowiem wielokrotnie więcej, ale namówienie Łapoka do zrecenzowania publikacji pochodzących z pewnego ludnego kraju leżącego na wschód od Bułgarii i Grecji, a dotyczących ftalocyjanin jest zadaniem więcej niż trudnym. W tym samym okresie Kandydat opublikował tyle samo artykułów, ile wykonał recenzji (15). Złożenie 15 manuskryptów wygenerowało konieczność wykonania co najmniej 30 recenzji, a prawdopodobnie znacznie większej ich liczby. Oznacza to, że Łapok charakteryzuje się dużym stopniem „pasożytnictwa publikacyjnego”, gdyż nie odwzajemnia pracy, którą dla Niego wykonano.

Kandydat jest aktywnym i utalentowanym dydaktykiem. Był promotorem pomocniczym dwóch doktoratów oraz wypromował sześciu magistrów i siedmiu licencjuszy. Prowadził i prowadzi autorski wykład obieralny dla studentów Wydziału Chemii UJ oraz szereg zajęć laboratoryjnych i ćwiczeń dla studentów biologii oraz studentów kierunków chemia medyczna i biotechnologia. Jego osiągnięcia organizacyjne, do których zaliczam również pozyskiwanie subwencji badawczych, są bardzo znaczące. Zatrudnienie Łukasza Łapoka na Uniwersytecie Jagiellońskim znacząco wzmocniło potencjał intelektualny Zespołu Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów, szczególnie w zakresie syntezy organicznej i elektrochemii. Stworzył On od podstaw laboratorium preparatyki organicznej pozwalające na syntezy z zastosowaniem technik wysokiej próżni oraz w polu mikrofalowym. Zbudował też stanowisko do badań elektrochemicznych.

Można więc jednoznacznie stwierdzić, iż Łukasz Łapok osiągnął duży stopień samodzielności naukowej zarówno w aspekcie intelektualnym jak i organizacyjnym, co w połączeniu z Jego niezaprzeczalnym dorobkiem badawczym w dziedzinie chemii barwników, fotochemii i fotokatalizy sprawia, że rozpoczęcie procedury habilitacyjnej jest w pełni uzasadnione.

## Opinia o przedstawionym przez Kandydata osiągnięciu naukowym

Na osiągnięcie „habilitacyjne” składa się zbiór dziewięciu bardzo spójnych tematycznie artykułów naukowych dotyczących syntezy oraz badań fotofizycznych i fotokatalitycznych trzech grup barwników: i) ftalocyjanin z podstawnikami perfluorowanymi oraz ich kompleksów z wybranymi metalami; ii) subftalocyjanin podstawionych halogenowcami oraz iii) aza-analogów 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenu (aza-BODIPY) z podstawnikami elektronodonorowymi i elektronoakceptorowymi.

Badania tej pierwszej grupy związków stanowią kontynuację prac z okresu stażu podoktorskiego, badania subftalocyjanin i pochodnych aza-BODIPY stanowią naturalną konsekwencję samodzielnego już rozwoju naukowego Habilitanta. W ramach tych badań Kandydat otrzymał kompleksy perfluorowanych ftalocyjanin z palladem i platyną nie tylko wykazujące bardzo ciekawe właściwości fotofizyczne, ale również charakteryzujące się bardzo dużą wydajnością kwantową generowania tlenu singletowego (95% w przypadku PdPcF<sub>64</sub>). Artykuł o PdPcF<sub>64</sub> i PtPcF<sub>64</sub> jest interesujący i wartościowy. Na pewną dezynwolturę Habilitanta (głównego autora) w interpretacji wyników wskazuje zdanie: *“the most striking feature of the electrochemistry of the studied compounds is their complete resistance to oxidation”*. Po pierwsze, co oznacza “całkowita odporność na utlenianie”? Czy potraktowanie tych związków roztworem „piranii”, wodą królewską, chromianką czy innym silnym utleniaczem nie spowoduje ich utlenienia degradacyjnego? Ponadto, jak można wnioskować o całkowitej odporności na utlenianie gdy elektroda polaryzowana jest zaledwie do potencjału +0.5 V względem elektrody Ag/Ag<sup>+</sup>, czyli około 0.34 V względem Fc/Fc<sup>+</sup>.

Interesujący jest również artykuł opisujący ftalocyjaniny AlPcF<sub>64</sub>, GaPcF<sub>64</sub> i InPcF<sub>64</sub>, chociaż nie mają one chyba zdolności do generowania tlenu singletowego. Habilitant zwraca natomiast uwagę na fakt, iż otrzymane związki charakteryzują się bardzo wysokim potencjałem procesu redukcji do postaci anionorodnika, co powinno czynić je doskonałymi półprzewodnikami typu n. Przewiduje zatem ich szerokie zastosowanie w elektronice organicznej. Jest to podejście trochę beztroskie, albowiem odpowiednio wysoki potencjał redukcji stanowi jedynie warunek konieczny takiego zastosowania badanych związków. Bez pomiaru efektu Halla (ewentualnie współczynnika Seebecka) oraz bez wyznaczenia ruchliwości nośników ładunku trudno mówić o nowym, obiecującym półprzewodniku typu n.

Jak już wspomniałem, drugą grupą związków badanych przez Habilitanta były heksajodo subftalocyjaniny. Podstawniki halogenowe wybrano po to, aby sprawdzić spodziewany pozytywny efekt obecności „ciężkich atomów” na właściwości fotofizyczne i

fotokatalityczne subftalocyjanin. Otrzymane związki, niespecjalnie ciekawe z punktu widzenia elektrochemii, okazały się świetnymi fotosensybilizatorami generującymi tlen singletowy z dużą wydajnością kwantową.

Jednak rdzeń osiągnięcia habilitacyjnego stanowią badania nowych pochodnych aza-BODIPY, niebędące w żadnej mierze kontynuacją prac prowadzonych podczas stażu podoktorskiego w New Jersey. Kandydat zsyntezował pochodne aza-BODIPY zawierające podstawniki elektronoakceptorowe (nitrofenylowe) jak i elektronodonorowe (trifenyl- lub dimetylofenyloaminowe). Dodatkowo otrzymał szereg pochodnych z podstawnikami bromowymi i jodowymi. Jest to w moim przekonaniu bardzo dobry kierunek badawczy, bowiem wprowadzenie podstawników donorowych powinno prowadzić do znaczącego zmniejszenia optycznej przerwy energii wzbronionych. W mniejszym stopniu efekt ten powinien występować w przypadku podstawników akceptorowych, co zresztą wyraźnie obrazują dane przedstawione w Tabeli 3 autoreferatu. Absorbory promieniowania z zakresu bliskiej podczerwieni są nadal technologicznie bardzo cennymi materiałami, nie tylko ze względu na ich użyteczność w terapii fotodynamicznej czy w barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych. Co więcej, pochodne z podstawnikami jodowymi w rdzeniu cząsteczki są bardzo obiecującymi fotosensybilizatorami, gdyż zmierzone dla nich wydajności kwantowe generowania tlenu singletowego przekraczają 80%.

Podsumowując, w ramach badań przedstawionych jako osiągnięcie habilitacyjne Łukasz Łapok zaprojektował, zsyntezował i szczegółowo zbadał właściwości spektroskopowe, fotokatalityczne, elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne szeregu nowych barwników. Wskazuje to na Jego rzadko spotykaną wszechstronność. Podczas mojej 47-letniej pracy badawczej spotkałem zaledwie kilku naukowców samodzielnie łączących przemyślaną syntezę organiczną z zaawansowanymi badaniami spektroskopowymi i spektroelektrochemicznymi.

Cechą wyróżniającą publikacji „habilitacyjnych” Kandydata jest bardzo szczegółowa identyfikacja produktów reakcji – zarówno końcowych jak i pośrednich. Stosuje On nie tylko techniki podstawowe takie jak  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR i spektrometria mas, ale również w przypadku ftalocyjanin perfluorowanych oraz pochodnych aza-BODIPY, odpowiednio  $^{19}\text{F}$  NMR i  $^{11}\text{B}$  NMR. Pewne zastrzeżenia mam do widm IR. Po pierwsze, nie wszystkie są dobrej jakości. Po drugie, w zakresie widmowym  $2000\text{ cm}^{-1}$  –  $2800\text{ cm}^{-1}$ , gdzie nie powinno być żadnych pasm, zauważyć można czasami wyraźne piki. Część z nich Habilitant przypisuje nadtonom, ale obecność pozostałych pozostawia bez komentarza. Co więcej, w widmach niektórych

związków wyraźnie widoczne są pasma pochodzące od drgań rozciągających C-H ugrupowań alifatycznych, mimo że w cząsteczce takich ugrupowań nie ma. Autor tego nie komentuje, w przeciwieństwie do widm, gdzie pasm takich należy się spodziewać. Wtedy oznacza je dorodną strzałką i odpowiednim podpisem.

Mam kilka uwag dotyczących pomiarów elektrochemicznych. Z niewiadomych dla mnie przyczyn Autor stosuje jako przeciwelektrodę drut srebrny. Jest to trochę zaskakujące, godziwi elektrochemicy zazwyczaj używają elektrody platynowej, która jest inerta. Po drugie, w podpisach rysunków przedstawiających krzywe różnicowej woltametrii pulsowej (DPV) powinno się podać następujące parametry: *modulation time*, *modulation amplitude* i *step potential*. Po trzecie, z nieznanymi mi przyczynami pokazując krzywe DPV autor ogranicza się tylko do pików katodowych (w procesie redukcji) i anodowych (w procesie utleniania). Niemożliwa jest wtedy ocena odwracalności badanego procesu redoksoowego na podstawie DPV. Nie jest to znaczący problem, jeśli równoległe pokazane są woltamogramy cykliczne, ale np. w publikacji H-3 autorzy pokazują jedynie krzywe DPV. Kolejna uwaga dotyczy wyznaczania poziomów energetycznych. W prawie każdym artykule Autor bezwstydnie oznajmia, że z pomiarów elektrochemicznych wyznacza poziomy HOMO i LUMO, w dwóch przypadkach powołując się, na dodatek, na mój artykuł (*Chemical Society Reviews* 42, 8895 (2013)). W artykule tym jest wyraźnie napisane, iż z pomiarów potencjału utleniania badanej cząsteczki do formy kationorodnika oraz redukcji do formy anionorodnika wyznaczamy, odpowiednio, potencjał jonizacji (*IP*) i powinowactwo elektronowe (*EA*), a to nie jest to samo co energia poziomów HOMO i LUMO, nawet jeśli brać pod uwagę teoremat Koopmansa. W niektórych pracach, np. w przypadku związków, które się trudno utleniają, Habilitant oblicza położenie poziomu HOMO poprzez odjęcie energii optycznej przerwy od energii poziomu LUMO. Ta procedura jest w ogólności nieprawidłowa, bo tzw. „elektrochemiczna przerwa energii wzbronionych” jest większa niż optyczna. Procedura taka daje więc wyniki przybliżone, a czasem całkowicie błędne, gdy siła oscylatora przejścia HOMO-LUMO jest zerowa i przejścia tego się spektroskopowo nie rejestruje. Nie jest to rzadki przypadek.

Przedstawione w publikacjach „habilitacyjnych” badania spektroelektrochemiczne w zakresie UV-vis są ciekawe. Skorelowanie wzrostu (lub spadku) absorbancji danego pasma z potencjałem elektrody pracującej pozwala na jego przypisanie odpowiedniemu stanowi utlenienia badanego związku (aniono- lub kationorodnik, bezspinowy dikation lub dianion, forma neutralna *etc.*) Istnienie punktów izobestycznych jednoznacznie pokazuje, że badane procesy redoksoowe nie są zaburzone przez reakcje uboczne.

Spektroelektrokrochemia UV-vis nie jest jednak bezpośrednią metodą detekcji jonorodników generowanych podczas reakcji elektrodowych. Należy więc żałować, że Habilitant nie próbował przeprowadzić badań spektroelektrochemicznych EPR, które byłyby interesującym dopełnieniem spektroelektrokrochemii UV-vis. Badania takie mają długą tradycję, również w Polsce. Wystarczy wspomnieć, że eksperymenty spektroelektrochemiczne EPR przeprowadzał już na początku lat 60 ubiegłego stulecia wybitny elektrochemik Zbigniew Galus badając utlenianie N,N'-terametylobenzydyny (*J.Phys.Chem.* 36, 2814 (1962)).

Badania spektroelektrochemiczne EPR przeprowadzić można zarówno dla roztworów jak i dla cienkich warstw. W tym pierwszym przypadku otrzymać można piękne widma o strukturze nadsubtelnej, warto więc je rejestrować, choćby dla samej ich urody. W przypadku cienkich warstw, łącząc kulometrię z ilościową spektroskopią EPR, można wyznaczyć zależność spin-ładunek i tym samym określić populacje paramagnetycznych i diamagnetycznych produktów reakcji redoksowych. Łagodnie zachęcam Kandydata do stosowania spektroelektrokrochemii EPR, gdyż Uniwersytet Jagielloński jest w całej Polsce chyba najodpowiedniejszym do podjęcia tego typu badań. Badania EPR na Wydziale Chemii UJ zainicjowała wybitna specjalistka w dziedzinie katalizy heterogenicznej Krystyna Dyrkova prawie 50 lat temu, a rozwija je z wielkimi sukcesami Zbigniew Sojka wraz ze współpracownikami. Na innych wydziałach tego uniwersytetu również pracują znakomici naukowcy specjalizujący się w EPR.

Publikacje Łukasza Łapoka przedstawione jako osiągnięcie habilitacyjne są stosunkowo rzadko cytowane (33 cytowania niezależne), mimo że od opublikowania dwóch najstarszych minęło już pięć lat, a dwóch następnych – cztery lata. Co więcej, średnia liczba cytowań Jego artykułów „habilitacyjnych” omawiających ftalocyjaniny i aza-BODIPY jest niższa nie tylko od średniej światowej dla artykułów o tej tematyce opublikowanych w latach 2016-2020, ale również od średniej polskiej. Liczba cytowań na artykuł jest wskaźnikiem, który oceniać należy z wielką ostrożnością, cytowalność nie jest bowiem prostą miarą wartości naukowej pracy, co więcej, często nie jest wcale jej miarą. Wydaje mi się, że ciekawe artykuły Habilitanta, łączące racjonalne projektowanie cząsteczek fotoaktywnych, wieloetapową ich syntezę oraz szczegółowe badania fotofizyczne i fotokatalityczne, są niedoceniane przez społeczność naukową, prawdopodobnie dlatego, iż ograniczają się jedynie do anonsowania możliwości zastosowań opracowanych sensybilizatorów, nie przedstawiając mniej lub bardziej spektakularnych przykładów ich realizacji.

### **Opinia o autoreferacie Habilitanta**

Autoreferat jest bardzo klarowny, napisany dobrą polszczyzną i starannie zredagowany. Nie jest to częste. Od uzyskania stopnia naukowego doktora habilitowanego 33 lata temu uczestniczyłem w ponad stu procedurach habilitacyjnych w Polsce i we Francji jako przewodniczący komisji lub recenzent, a także jako recenzent i uczestnik kolokwium habilitacyjnego w dawnej procedurze awansowej. To bogate doświadczenie pozwala mi bez wahania stwierdzić, że autoreferat Kandydata należy do 5% najlepiej zredagowanych. Co więcej, jest lepiej napisany niż 90% wniosków przesyłanych do Centralnej Komisji w związku z wystąpieniem o tytuł naukowy profesora. Można więc stwierdzić, że w tym zakresie Łapok osiągnął już poziom ponadprofesorski.

### **Wniosek**

W moim głębokim przekonaniu oryginalny dorobek naukowy Habilitanta, w tym zbiór publikacji przedstawionych jako osiągnięcie habilitacyjne, oraz Jego efektywna działalność dydaktyczna i organizacyjna spełniają wszystkie wymagania ustawy o stopniach i tytułach naukowych oraz stopniach i tytułach w zakresie sztuki. Kandydat jest w pełni przygotowany do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wnoszę więc o dopuszczenie dr Łukasza Łapoka do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego. Równocześnie uważam za celowe zaproszenie Habilitanta na posiedzenie Komisji w celu przedstawienia przez Niego planów przyszłej działalności badawczej i wyjaśnienia drobnych wątpliwości dotyczących stosowanych procedur eksperymentalnych.

Adam Proń