



Wrocław, 27.03.2023 r.

dr hab. Dariusz Bieńko, prof PWr

Recenzja rozprawy doktorskiej pt. "**Wpływ modyfikacji strukturalnych liganda 2,2':6'.2''-terpyridinowego na właściwości optyczne, elektrochemiczne i termiczne karbonylowych związków renu(I)**" przedstawionej przez Panią **Magdalenę Małecką** w celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych.

Praca wykonana pod kierunkiem promotora prof. dr hab. Barbary Machury oraz dr Agaty Szłap-Kuli jako promotora pomocniczego.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska koncentruje się wokół kilku celów badawczych: (1) syntezy związków koordynacyjnych renu(I), (2) zbadania wpływu modyfikacji strukturalnych badanego liganda na szereg właściwości karbonylowych związków renu(I) (2) przeprowadzenia teoretycznych obliczeń DFT dla badanych układów w celu dodatkowego potwierdzenia otrzymanych wyników eksperymentalnych.

Rozprawa doktorska liczy 184 stron (nie licząc życiorysu naukowego), a jej układ jest typowy dla pracy badawczej. Dysertacja dodatkowo została uzupełniona o wykaz stosowanych skrótów, literaturę, życiorys i dorobek naukowy Doktorantki, streszczenie w języku polskim i angielskim, co jest zgodne ze stosowną ustawą oraz obszerny aneks.

W ramach prowadzonych badań, Doktorantka przebadła pod różnymi kątami aryłowe pochodne 2,2':6'.2''-terpirydiny(Ar-terpy) oraz 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydiny (Ar-dppy), które następnie zostały użyte przez panią mgr Magdalenę Małecką do syntezy związków koordynacyjnych renu(I) o ogólnych wzorach  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Ar-terpy-}\kappa 2\text{N})]$  i  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Ar-dppy-}\kappa 2\text{N})]$ . Autorka dysertacji zaobserwowała wpływ sposobu przyłączenia tego samego podstawnika aryłowego na właściwości zmodyfikowanych związków renu(I) (np. 1-naftalenu i 2-naftalenu) spowodowane różnicami w nakładaniu orbitali pomiędzy rdzeniem a podstawnikiem i wynikającą z tego efektywnością przekazywania gęstości elektronowej pomiędzy dwoma chromoforami organicznymi. Otrzymane związki

koordynacyjne zostały scharakteryzowane przez Panią mgr Małecką za pomocą szeregu metod fizykochemicznych, wyznaczono również ich struktury molekularne. Następnie dla tak potwierdzonych struktur związków koordynacyjnych  $\text{renu(I)}$  Doktorantka przeprowadziła badania właściwości optycznych, elektrochemicznych i termicznych. Realizację powyższych celów badawczych mgr Magdalena Małecka dokonała prowadząc badania eksperymentalne z wykorzystaniem technik: NMR, IR, UV-Vis, analizy rentgenostrukturalnej oraz spektroskopii absorpcyjnej, emisyjnej, spektroskopii absorpcji przejściowej, woltamperometrii cyklicznej i pulsowej woltamperometrii różnicowej. To bardzo dużo jeśli mamy świadomość że dotyczy to Osoby, która stoi na początku swojej drogi naukowej. Dzięki tym badaniom Doktorantka mogła stwierdzić, że badane przez Nią kompleksy  $\text{renu(I)}$  wykazują geometrię odkształconego oktaedru i charakteryzują się bidentnym sposobem koordynacji liganda Ar-terpy oraz facjalną geometrią ugrupowania  $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ . Doktorantka wyciągnęła poprawne wnioski, że proces redukcji we wszystkich związkach zachodzi na szkielecie triiminowym, a zamiana rdzenia z terpy na dppy prowadzi do wzrostu wartości pików redukcji, a tym samym ułatwia redukcję związków opartych na rdzeniu dppy w porównaniu z tymi opartymi na rdzeniu terpy. W dalszym etapie Doktorantka pokusiła się o potwierdzenie obserwowanych właściwości na drodze tzw. "ścieżki teoretycznej". W tym celu przeprowadziła obliczenia kwantowo-chemiczne z zastosowaniem metody DFT przy użyciu funkcjonału PBE0. Tak szeroko przeprowadzone badania eksperymentalno- teoretyczne potwierdzają dobry warsztat Autorki i przygotowanie do pracy zwieńczonej napisaniem niniejszej dysertacji. Na szczególne wyróżnienie zasługuje także fakt, że Doktorantka dodatkowo rozszerzyła swój obszar zainteresowań o wykazanie charakteru aplikacyjnego uzyskanych przez siebie kompleksów  $\text{renu(I)}$  oceniając przydatność tych układów do potencjalnego zastosowania jako warstwy emisyjne w diodach OLED. W dalszej części przedstawionej do recenzji pracy znajduje się literatura - dobór i sposób przedstawienia jej uważam za bardzo dobry. Przegląd literaturowy zakończony jest zwięźle zdefiniowanym celem pracy. Część poświęcona dyskusji jest obszerna i ma duże walory edukacyjne, a czyta się ją łatwo, w głównej mierze dzięki jasnemu stylowi Autorki i przejrzystym, dobrze opisanym rysunkom. Przedstawia szeroki materiał badawczy, który stanowi bazę do dyskusji i formułowania wniosków końcowych. Rozdział ten robi bardzo dobre wrażenie ze względu choćby na fakt otrzymania przez Doktorantkę 10 nowych układów, które następnie zostały

dokładnie scharakteryzowane przy pomocy metod fizykochemicznych.

Z ciekawością przeczytałem pracę, do niektórych jej fragmentów wracałem, gdyż uzyskane wyniki, dyskusja i wyciągnięte wnioski nasuwały drobne pytania, komentarze, które z obowiązku Recenzenta przytaczam i zwracam się do Doktorantki o odpowiedź czy ustosunkowanie się do przytoczonych przeze mnie kilku, drobnych uwag:

1. Nie znalazłem informacji na temat przypisania pasm IR eksperymentalnych na podstawie widm obliczeniowych. Czy było wykonane takie przypisanie?
2. Doktorantka napisała, że „, struktury związków, których nie otrzymano w postaci monokryształów potwierdzono metodami IR, NMR, ...”, czym się kierowano przy analizie IR aby to stwierdzić, jakie pasma znaleziono, może przesunięcia? [tu pozwolę sobie na komentarz do tej części że przydatny byłby pomiar w FIR - może został wykonany?]
3. Na widmach eksperymentalnych IR nie zauważyłem pasm  $\nu(\text{C-H})$ . Jaki jest powód ich pominięcia?
4. Jak można krótko podsumować ogólny wpływ budowy liganda na właściwości termiczne, strukturalne i optyczne? Zabrakło mi takiego podsumowania w końcowej części dysertacji.
5. Na rysunku 44 przedstawiono zestawienie krzywych TGA, a można było dla wybranych związków (lub wszystkich) dodatkowo wprowadzić krzywe DTG, ponieważ w obecnej formie brakuje pokazania jak zostały te temp. odczytane. Prawdopodobnie Doktorantka to zrobiła, gdyż takie wnioski widzę w pracy (na podstawie pochodnej TGA), ale to nie zostało pokazane.
6. (str 43) destabilizacja poziomów HOMO I LUMO – co rozumie Pani przez ten termin (ogólnie przyjęty), jak to się objawia?
7. Czym się Pani sugerowała przy wyborze funkcjonału i bazy do obliczeń teoretycznych? Co prawda napisała Pani: “ *Dobra zgodność obliczonych długości wiązań i miar kątów związków L1A i L1B z danymi eksperymentalnymi wyznaczonymi za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej (Rysunek 57) potwierdza, że do obliczeń zastosowano prawidłowy funkcjonal, a bazy zostały dobrze dobrane*” niemniej wg mnie nie jest to wystarczające kryterium, gdyż szereg innych

funkcjonałów, a nawet obniżenie poziomu obliczeń do metod półempirycznych spowodowałyby, że otrzymalibyśmy wyniki zadowalające jeśli chodzi o długości wiązań i kąty.

Chciałbym podkreślić, że powyższe uwagi krytyczne, które wskazałem z obowiązku Recenzenta, są tak naprawdę tylko drobnymi niedociągnięciami (niedomówieniami), wśród których nie ma żadnego poważnego zarzutu merytorycznego. Rozprawa doktorska przygotowana przez mgr Magdalenę Małecką prezentuje bardzo wysoki poziom merytoryczny i naukowy.

## **PODSUMOWANIE**

Rozprawa Pani mgr Magdaleny Małeckiej to wartościowe opracowanie, które nie tylko spełnia wymagania ustawowe stawiane pracom doktorskim, ale zdecydowanie zasługuje na wyróżnienie. Rozprawa doktorska została przygotowana bardzo starannie pod względem edytorskim. Mimo że momentami trudna w odbiorze, praca jest przejrzysta, a cele badawcze zostały bardzo dobrze sformułowane. Wstęp jest obszerny, interesujący oraz zawiera wszystkie potrzebne informacje, które są niezbędne dla zrozumienia podjętej tematyki badawczej. Jeśli chodzi o część eksperymentalną, to na pochwałę zasługuje bez wątpienia ilość, złożoność i interdyscyplinarność wykonanych badań potwierdzający naukowy charakter podjętych przez Doktorantkę badań. Chciałbym również zwrócić uwagę na bardzo dobrze napisaną interpretację i dyskusję wyników, co świadczy o dojrzałości naukowej Doktorantki.

Trudność, o której piszę powyżej wynika z ogromu wyników, które Doktorantka zaprezentowała w swoim dziele, jak również w rzadko spotykanej różnorodności badań które przeprowadziła łącząc warsztat eksperymentatora z warsztatem chemika teoretyka co stanowi właściwe podejście dla każdego pracownika nauki. Imponujący jest dorobek publikacyjny Doktorantki, na dzień dzisiejszy jest to 6 publikacji o dużej rozpoznawalności o czym świadczy liczba cytowań dla 5 publikacji wynosząca 35 (dla publikacji opublikowanych w latach 2020-22). Ponadto, Doktorantka była zaangażowana w inne projekty naukowe;

1. Projekt NCN OPUS 2017/25/B/ST5/01611 "Od nowych kompleksów renu(I) z ligandamitriiminowymi do efektywniejszych materiałów foto i elektroluminescencyjnych"—wykonawca,

2. PIK – Program Nowych Interdyscyplinarnych Elementów Kształcenia na studiachdoktoranckich na kierunku chemia współfinansowanego ze środków Unii Europejskiejw ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

Podsumowując pragnę jeszcze raz podkreślić, że Doktorantka podjęła ważny i oryginalny problem badawczy, a rozprawa zawiera nowy, bogaty i wartościowy materiał eksperymentalny. Złożona więc rozprawa spełnia w pełni wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz w Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora, wnoszę o dopuszczenie Pani Magdaleny Małeckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę szeroki zakres wykonanych badań, trudność i aktualność tematu, kompleksowość badań o charakterze interdyscyplinarnym jak również wartość merytoryczną uzyskanych wyników, które w dużej części zostały opublikowane w prestiżowych czasopismach naukowych z tzw. listy filadelfijskiej wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Śląskiego o wyróżnienie recenzowanej przeze mnie rozprawy.

