

Prof. dr hab. Artur Michalak
Zakład Chemii Teoretycznej
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
tel. +48-12-686-2381
fax. +48-12-686-2750
e-mail: michalak@chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków, 25 lipca 2022 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Marzeny Leks

**zatytułowanej „*Teoretyczny opis właściwości fotochemicznych
kompleksów palladu(II) z ligandami tetrapirołowymi*”**

Wydział Chemii

Rozprawa doktorska mgr Marzeny Leks przygotowana została w Instytucie Chemii na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego. Promotorską opiekę sprawował dr hab. Piotr Lodowski, prof. UŚ.

Badania Doktorantki przeprowadzone w ramach przewodu doktorskiego dotyczą bardzo ważnej i aktualnej tematyki badawczej związanej z teoretycznym opisem własności fotochemicznych / fotofizycznych wybranych kompleksów metali przejściowych. W kontekście rosnącego wykorzystania praktycznego procesów fotochemicznych, szczegółowe poznanie mechanizmów leżących u ich podstaw jest niezwykle istotne. Przedmiotem badań mgr Marzeny Leks były kompleksy palladu(II) z ligandami korynowymi i porfirynowymi. Przeprowadzone badania dotyczyły trzech zagadnień: (i) charakterystyki struktury elektronowej stanu podstawowego oraz nisko energetycznych stanów wzbudzonych mającej na celu porównanie kompleksów palladu z ligandem korynowym i porfirynowym, (ii) propozycji szczegółowego mechanizmu procesów fotofizycznych dla kompleksu palladu z ligandem korynowym, (iii) charakterystyki mechanizmu reakcji kompleksu porfirynowego palladu z tlenem prowadzącej do generowania tlenu singletowego.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

Praca doktorska mgr Marzeny Leks przygotowana została w tradycyjnej formie rozprawy. **Prezentowane wyniki badań Doktorantki zostały w części opublikowane. Mgr Marzena Leks jest współautorką trzech publikacji w renomowanych, międzynarodowych czasopismach naukowych:** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Structural Chemistry* oraz *Dalton Transactions*. **Pierwsza z wymienionych prac** (*Electronic excited states and luminescence properties of palladium(II)corrin*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2020, 389, 112226) **związana jest bezpośrednio z badaniami prezentowanymi w recenzowanej rozprawie doktorskiej** (zagadnienia (i) oraz (ii) wymienione wcześniej), **a Doktorantka jest pierwszym autorem pracy**. Pozostałe dwie prace dotyczą innych kompleksów, ale są także związane z opisem struktury elektronowej oraz własności fotochemicznych / fotofizycznych kompleksów metali przejściowych, dodatkowo potwierdzając kompetencje Autorki w tej tematyce. **Duża część prezentowanych w rozprawie wyników badań naukowych Doktorantki przeszła zatem proces recenzji i spełniły wysokie wymagania stawiane w renomowanych czasopismach międzynarodowych, zarówno co do poziomu merytorycznego, jak i językowego oraz edytorskiego.** Część wyników badań prezentowanych w rozprawie nie została jeszcze opublikowana, ale biorąc pod uwagę wysoki poziom tych badań, można się spodziewać publikacji w najbliższym czasie. **Dorobek naukowy mgr Marzeny Leks obejmuje także prezentacje na konferencjach naukowych, zagranicznych i krajowych, co należy podkreślić - głównie w formie wystąpień ustnych;** Doktorantka jest autorką pięciu wystąpień ustnych i jednego posteru. Trzy spośród wymienionych prezentacji konferencyjnych związane są bezpośrednio z wynikami prezentowanymi w ocenianej rozprawie doktorskiej.

Tekst rozprawy doktorskiej, napisanej w języku polskim, **obejmuje łącznie 107 stron maszynopisu**. Tekst pracy podzielony jest na część wprowadzającą (*Wprowadzenie*) rozdział formułujący cele przeprowadzonych badań (*Cel pracy*), rozdział przedstawiający wybrane zagadnienia związane z zastosowaną metodologią (*Metody obliczeniowe i metodyka badań*). Główny rozdział dotyczący prezentacji wyników pracy (*Wyniki i dyskusja*) podzielony jest na trzy podrozdziały związane z trzema zagadnieniami tematycznymi rozprawy. Rozprawę kończy część związana podsumowaniem najważniejszych wyników i wniosków (*Podsumowanie*). Na zakończenie przedstawione jest podsumowanie dorobku naukowego Doktorantki oraz lista bibliograficzna (nie ujęte w spisie treści), a także spisy tablic i rysunków. Należy dodać, że w **pracy cytowane są 122 pozycje literaturowe, które stanowią głównie prace oryginalne; dobór cytowanej literatury należy uznać za właściwy**. Odstępstwem od zwyczajowo przyjętej struktury pracy doktorskiej jest **brak streszczenia w języku polskim i angielskim**.

Praca napisana jest w sposób bardzo zwięzły, starannie, poprawnym językiem. Jak to zwykle bywa w przypadku dłuższych tekstów, Autorce nie udało się uniknąć kilku drobnych,

mało znaczących usterek, których nie będę szczegółowo wymieniał. **Należy podkreślić bardzo dobrą szatę graficzną pracy oraz jakość rysunków prezentujących wyniki.**

Przejdę teraz do bardziej szczegółowego omówienia poszczególnych części pracy. Rozdział wstępny (*Wprowadzenie*, 6 stron) omawia wybrane zagadnienia dotyczące kompleksów metali przejściowych z ligandami opartymi na tetrapirołu. W rozdziale tym wydzielone są dwa podrozdziały, dotyczące kompleksów z ligandami korynowymi i porfirynowymi. Zawartość i struktura logiczna wprowadzenia w naturalny sposób prowadzi do sformułowania celów pracy w kolejnym rozdziale (*Cel pracy*, 1 strona). W rozdziale teoretycznym (*Metody obliczeniowe i metodyka badań*, 22 strony, 7 podrozdziałów) omówione są kolejno: podstawowe pojęcia związane z przybliżeniem jednoelektronowym i metodą Hartree-Focka, podstawy teorii DFT oraz metody Kohna-Shama, podstawy metody TD-DFT, metody modelowania rozpuszczalnika, podstawowe informacje na temat stałych szybkości procesów fotofizycznych, a także metody ZORA. **Dobór przez Doktorantkę omawianych zagadnień metodologicznych jest w mojej opinii właściwy.** Ostatni podrozdział przedstawia struktury badanych kompleksów palladokorony oraz palladoporfiryny oraz szczegóły obliczeniowe związane z zastosowanymi metodami teoretycznymi.

W tym miejscu należy zwrócić uwagę na pewne niespójności związane z zastosowaną metodologią. W obliczeniach dla palladokorony dla uwzględnienia rozpuszczalnika zastosowano model COSMO, natomiast w obliczeniach dla palladoporfiryny – model PCM. Nie należy się spodziewać istotnych różnic jakościowych wynikających z zastosowania różnych podejść, jednak otrzymane wyniki będą w pewnym stopniu się różnić ilościowo, co jest szczególnie istotne w kontekście porównania kompleksów z ligandem korynowym i porfirynowym. **W pracy nie są przedstawione wyniki porównujące wpływ efektów rozpuszczalnikowych dla zastosowanych dwóch modeli. Czy przeprowadzone zostało takie porównanie?**

Dla porównania wyników dwóch kompleksów może także mieć znaczenie fakt zastosowania różnych programów w obliczeniach DFT, tj. programu Turbomole dla palladokorony i Gaussian dla palladoporfiryny. Ponieważ nie zostały podane szczegóły dotyczące innych (niż baza funkcyjna oraz funkcjonal XC) parametrów obliczeń wpływających na ostateczne wartości uzyskanej energii całkowitej (np. jakość gridu do całkowania numerycznego, baz funkcyjnych do fitowania gęstości elektronowej, itd.) można się spodziewać, że zostały zastosowane wartości domyślne w każdym z programów; czy są one identyczne? Czy przeprowadzone zostało np. porównanie wyników z dwóch programów dla tego samego kompleksu? Także opis baz funkcyjnych nie jest w pełni jednoznaczny: określenie TZVP można rozumieć jako ogólny opis klasy baz funkcyjnych lub jako konkretny zbiór funkcji bazy wprowadzony przez konkretnego autora; czy w obliczeniach

dla palladoporfiryny zostały użyte te same bazy funkcyjna Ahlrichsa (ref. 92) co dla palladokorony, czy inna baza klasy TZVP?

W rozdziale 4 (*Wyniki i dyskusja*) przedstawione są uzyskane wyniki badań Doktorantki. Ta zasadnicza część pracy obejmuje 46 stron maszynopisu.

Podrozdział 4.1 przedstawia wyniki badań dotyczących struktury elektronowej palladokorony i palladoporfiryny. Dla obu kompleksów kolejno dyskutowane są tutaj: uzyskane geometrie porównane z odpowiednimi strukturami wyznaczonymi doświadczalnie, struktura elektronowa stanu podstawowego oraz niskoenergetycznych stanów wzbudzonych, energie wzbudzeń oraz widma fluorescencji i fosforescencji porównane z odpowiednimi danymi eksperymentalnymi, a także widma elektronowo-oscylacyjne. Moja drobna uwaga krytyczna co do dyskusji wyników optymalizacji geometrii w tej części pracy dotyczy braku wzmiankowania wyraźnej różnicy w obliczonej i doświadczalnej wartości kąta dwuściennego $N_1-N_2-N_3-N_4$ dla kompleksu palladokorynowego ($-4,0^\circ$ vs. -18.5°). **Do najważniejszych wyników tej części pracy zaliczyć można: (i) dostarczenie szczegółowego opisu struktury elektronowej stanu podstawowego oraz kilku stanów wzbudzonych obu kompleksów, w szczególności stwierdzenie różnic w charakterze niskoenergetycznych stanów singletowych w kompleksach palladokorynowym i palladoporfirynowym, (ii) wykazanie różnic w wynikach obliczeń z zastosowaniem funkcjonalów gradientowych (BP86) oraz hybrydowych (B3LYP, PBE0) dla kompleksu palladokorynowego dotyczących zarówno energetyki, jak i charakteru niskoenergetycznych singletowych stanów wzbudzonych, a także – dla obu kompleksów - lepszej zgodności wyników z danymi eksperymentalnymi uzyskanej dla funkcjonalu BP86.**

Podrozdział 4.2 dotyczy badań nad mechanizmem procesów luminescencji dla kompleksu palladokorony. W oparciu o analizę powierzchni energii potencjalnej dla wybranych stanów wzbudzonych oraz wyniki obliczeń sprzężenia spinowo-orbitalnego, wyznaczono wartości stałych szybkości poszczególnych etapów procesu luminescencji. **Określenie całościowego mechanizmu luminescencji tłumaczącego występowanie fluorescencji i fosforescencji stanowi najważniejszy wynik tej części pracy.**

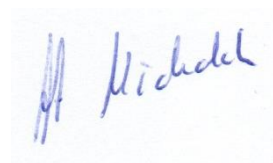
W podrozdziale 4.3 przedstawione są wyniki badań mających na celu określenie możliwości powstawania tlenu singletowego w układzie palladoporfiryna- O_2 . Przeprowadzone badania obejmowały: wyznaczenie możliwych produktów przyłączenia tlenu do pierścienia porfirynowego; rozważono 20 takich struktur, analizę struktury elektronowej preferowanych produktów przyłączenia tlenu w oparciu o analizę NBO, wyznaczenie wybranych ścieżek reakcji palladoporfiryny z O_2 prowadzących do otrzymania preferowanych produktów przyłączenia tlenu, a także określenie krzywych energii potencjalnej redysocjacji cząsteczki tlenu do różnych stanów elektronowych. **Najważniejszym wynikiem tej części pracy jest propozycja mechanizmu reakcji fotochemicznej w układzie palladoporfiryna- O_2 ,**

tłumaczącego efekt wygaszania fosforescencji palladoporfiryny w obecności tlenu molekularnego; ważnym wynikiem jest także stwierdzenie możliwości kontrolowania produkcji tlenu singletowego obecnością światła. Wyniki badań Doktorantki sugerują, że efekt wygaszania fosforescencji badanego kompleksu może być potencjalnie wykorzystany w praktyce w celu jakościowej, bądź ilościowej oceny obecności tlenu molekularnego.

Całość rozprawy kończy krótki rozdział podsumowujący (*Podsumowanie*, 4 strony), w którym Doktorantka omawia najważniejsze konkluzje wynikające z przeprowadzonych badań. Moim zdaniem, w rozdziale podsumowującym trochę brakuje nakreślenia kierunków dalszych badań oraz komentarza na temat możliwego wykorzystania wyników pracy w potencjalnych dalszych badaniach eksperymentalnych i teoretycznych.

Podsumowując, moja ocena rozprawy doktorskiej pani mgr Marzeny Leks jest zdecydowanie pozytywna. Autorka podjęła bardzo aktualną tematykę badawczą, i zademonstrowała w swojej rozprawie umiejętność prowadzenia badań naukowych na wysokim poziomie. Wyniki pracy uważam za bardzo wartościowe, ciekawe i wnoszące wkład do nauki.

Uważam zatem, że **przedstawiona rozprawa spełnia zarówno wymagania stawiane zwyczajowo pracom doktorskim, jak i obowiązujące wymagania ustawowe. W związku z tym wnioskuje o dopuszczenie pani mgr Marzeny Leks do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**



Prof. dr hab. Artur Michalak