

Toruń, dn. 30 czerwca 2022r.

prof. dr hab. Ireneusz Grabowski
Instytut Fizyki UMK
ul. Grudziądzka 5/7
87-100 Toruń
tel. (48) (56) 6113317
ig@fizyka.umk.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Marzeny Leks zatytułowanej „*Teoretyczny opis właściwości fotochemicznych kompleksów palladu(II) z ligandami tetrapirołowymi*”

Oceniana rozprawa napisana została pod kierunkiem dr hab. Piotra Lodowskiego, prof. UŚ w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Praca doktorska przedstawia wyniki badań teoretycznych, syntetycznych kompleksów jonu palladu(II) z ligandem korynowym i porfirynewym. Przedstawiono w niej charakterystykę złożonej struktury elektronowej stanu podstawowego i niskoleżących, elektronowych stanów wzbudzonych tych układów. Zaproponowano też mechanizmy procesów fotofizycznych dla badanych kompleksów obejmujących absorpcję promieniowania w zakresie światła widzialnego aż po emisję. Oszacowano także stałe fizyczne procesów fluorescencji i fosforescencji dodatkowo charakteryzując potencjalne ścieżki reakcji w układzie pallad(II)porfiryna – tlen molekularny.

Ze względu na to, że kompleksy metali przejściowych z ligandami tetrapirołu mają bardzo duże znaczenie w wielu ważnych reakcjach biochemicznych zachodzących w organizmach żywych, doświadczalne i teoretyczne badania takich kompleksów są bardzo pożądane. Dodatkowo modyfikacja strukturalna biologicznie aktywnych kompleksów tetrapirołu może potencjalnie prowadzić do uzyskiwania związków, ważnych przy tworzeniu leków, terapii fotodynamicznej, leczeniu chorób nowotworowych czy wykorzystaniu ich jako fotoindukowane czynniki w obrazowaniu medycznym. Tak więc tematyka rozprawy jest jak najbardziej aktualna a badania niezmiernie ważne i pożądane zarówno od strony poznawczej jak i potencjalnych aplikacji.



Rozprawa doktorska magister Marzeny Leks napisana została w języku polskim i liczy ponad 100 stron. Literatura jest obszerna i dobrze dobrana do prezentowanych zagadnień.

Praca rozpoczyna się krótkim wprowadzeniem do tematyki badań, uzasadniającym zarówno podjęcie badań jak i wybór odpowiednich narzędzi teoretycznych. We wprowadzeniu prezentowane są też możliwe wykorzystania aplikacyjne wyników badań. W kolejnej części sprecyzowano cel badań ich zakres. Dalsza część to rozdział zawierający opis podstawowych metod wykorzystywanych w pracy, przyjętą metodologię badań oraz podstawowe definicje i pojęcia niezbędne do zrozumienia prezentowanych w dalszej części obliczeń i wyników. Ta część pracy, zwłaszcza w opisie metod teoretycznych (HF, DFT) jest dosyć niespójna a wybór opisywanych metod i szczegółowość ich opisu sprawia wrażenie dosyć przypadkowego. Autorka nie wspomina np. o funkcjonatach hybrydowych w ramach DFT a przecież wykorzystuje je w dalszych obliczeniach. Także podrozdziały przedstawiające metodykę obliczeń dla konkretnych kompleksów mogłyby być bardziej rozbudowane. W praktyce autorka podaje tylko szczegóły techniczne np. nazwę funkcjonatu DFT czy bazy funkcyjnej wykorzystywanej w obliczeniach, bez jakiegokolwiek komentarza dotyczącego tego konkretnego wyboru. To w kontekście różnorodności dostępnych funkcjonatów w ramach DFT, ich jakości i przewidywalności, a także baz funkcyjnych wymagałoby przynajmniej krótkiego uzasadnienia. Widać to zresztą przy omawianiu wyników, gdzie np. w opisie rezultatów dotyczących struktury elektronowej kompleksu palladokorony, widać, że użyte funkcjonaty, gradientowy i hybrydowy (BP86 i B3LYP) dają jakościowo różne wyniki, widoczne w otrzymanej strukturze elektronowej dwóch najniższych stanów wzbudzonych, gdzie w szczególności otrzymujemy odwrotną kolejność energetyczną najwyższej zajętych orbitali molekularnych, co ma podstawowe znaczenie dla jakościowego opisu rozpatrywanych stanów i wzbudzeń.

Rozdział 4-ty to przedstawienie i szczegółowa analiza wyników otrzymanych w trakcie prac nad doktoratem. Rozdział ten zawiera wyniki obliczeń i ich omówienie dla syntetycznych kompleksów jonu palladu(II) z ligandem korynowym i porfirynewym w trzech głównych obszarach tematycznych: analizie i opisu struktury elektronowej stanu podstawowego i niskoleżących, elektronowych stanów wzbudzonych, mechanizmów procesów fotofizycznych dla badanych kompleksów oraz charakterystyki ścieżek reakcji w układzie pallad(II)porfiryna – tlen molekularny. Opis wyników i ich analiza jest bardzo szczegółowa i dogłębna. Trochę brakuje mi zwięzłego podsumowania w każdej z tych trzech podgrup tematycznych. Niemniej chcę podkreślić, że przyjęta w pracy metodologia i sposób przeprowadzenia obliczeń, prezentacji i analizy wyników jest poprawny pod względem merytorycznym i jakościowo bardzo wartościowy. Omawiany rozdział 4-ty jest według mnie najbardziej wartościowym elementem w całej pracy. Imponujący jest też wysiłek włożony w przygotowanie i wykonanie obliczeń a także szczegółową analizę rezultatów.

Pracę wieńczy podsumowanie pozwalające całościowo spojrzeć na najważniejsze elementy i wyniki pracy doktorskiej. Brakuje mi w nim niestety, może poza jednym wyjątkiem, szerszego spojrzenia na otrzymane wyniki, w szczególności w kontekście opisanych we wprowadzeniu potencjalnych zastosowań aplikacyjnych w medycynie czy farmakologii.

Od strony technicznej, językowej i co najważniejsze merytorycznej praca napisana jest w sposób zadowalający, choć język chwilami jest mocno specjalistyczny i pojawia się wiele niezdefiniowanych elementów czy pojęć (np. „energia kawitacji w modelu rozpuszczalnikowym”, „energia Van der Waalsa”, czy „promień van der Waalsa”). Brakuje mi też komentarza dotyczącego jakości wykorzystywanych podejść - wspomniany wyżej model rozpuszczalnikowy czy wybór konkretnych funkcjonałów metody DFT. Zdarza się też, że niektóre sformułowania użyte w pracy są niezrozumiałe lub błędne. Tutaj, dla zasady, wymienię tylko pojedyncze przykłady: str. 22 „*Energie wzbudzeń w teorii odpowiedzi charakteryzują się jako bieguny funkcji odpowiedzi*”, czy zdanie na stronie 74 „*Z uwagi na jednowyznacznikowy charakter funkcji falowej w metodzie DFT*”. Nie umniejszają one jednak jakości otrzymanych wyników i całej pracy.

W podsumowaniu pragnę stwierdzić, iż recenzowaną rozprawę dokorską mgr Marzeny Leks oceniam pozytywnie. Podjęty przez doktorantkę program badawczy dotyczy ważnej tematyki o dużym znaczeniu poznawczym i możliwościach aplikacyjnych w medycynie i farmakologii.

Mgr Marzena Leks wykazała się dużą wiedzą ogólną oraz biegłością w wykorzystaniu zaawansowanych narzędzi teoretycznych, w tym programów komputerowych, oraz przeprowadzania wnikliwej analizy i opracowania otrzymanych wyników. Świadczy to o umiejętności doktorantki do efektywnego prowadzenia pracy naukowej.

W mojej ocenie ilość i jakość otrzymanych wyników (częściowo już opublikowanych już w renomowanych czasopismach) w zupełności spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Nie mam więc wątpliwości, że rozprawa magister Marzeny Leks spełnia warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie jej autorki do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.



Ireneusz Grabowski