



Kraków, 15 lipca 2022 r.

dr hab. Renata Tokarz-Sobieraj, prof. IKiFP

Recenzja rozprawy doktorskiej
pt. „Teoretyczny opis właściwości fotochemicznych kompleksów palladu(II)
z ligandami tetrapirołowymi”
Pani mgr Marzeny Leks

Praca doktorska Pani mgr Marzeny Leks została wykonana w Instytucie Chemii Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, pod kierunkiem dr. hab. Piotra Lodowskiego, prof. UŚ. Celem recenzowanej rozprawy był opis struktury elektronowej kompleksów palladu(II) z ligandami tetrapirołowymi, w stanie podstawowym i wzbudzonym, zaproponowanie mechanizmów procesów fotochemicznych i opis oddziaływania tych kompleksów z tlenem molekularnym.

Kompleksy tetrapirołowe odgrywają bardzo ważną rolę w przyrodzie, a ich obecność umożliwia funkcjonowanie organizmów żywych. Ze względu na swoje właściwości, układy te znalazły, w ostatnim latach, liczne zastosowania w różnorodnych dziedzinach tj. medycyna, analityka chemiczna, szeroko pojęta biotechnologia, a ich zdolność do utleniania cząsteczek organicznych, w łagodnych warunkach, sprawiła, że wykorzystywane są również jako katalizatory. W tym kontekście podjęta tematyka jest jak najbardziej bieżąca i wpisuje się w aktualne trendy badawcze.

Informacje o pracy.

Przedstawiona rozprawa doktorska liczy 104 strony i można w niej wyodrębnić dwie zasadnicze części. Pierwsza, teoretyczna część rozprawy, zajmuje 33 strony, odwołuje się do 106 doniesień literaturowych i składa się: z wprowadzenia, z opisu celu pracy i przedstawienia metodyki badań. Część druga, badawcza, zajmuje kolejne 39 stron i adekwatnie do przedstawionych celów rozprawy doktorskiej jest podzielona na trzy podrozdziały obejmujące: opis struktury elektronowej kompleksów palladu(II), mechanizm zachodzących z ich udziałem procesów luminescencji i opis oddziaływania z tlenem molekularnym. Całość rozprawy zamyka czterostronicowe podsumowanie wyników przeprowadzonych badań teoretycznych, spis dorobku naukowego doktorantki, obejmujący 122 pozycje spis literatury oraz spis tablic i rysunków.



Ocena merytoryczna rozprawy.

Pierwszy rozdział to opis badanych układów, odpowiednio kompleksów palladu z ligandem korynowym i porfirynewym. W tej części pracy Autorka przedstawia budowę geometryczną kompleksów, wskazuje na możliwe modyfikacje, wymienia zastosowanie badanych układów i przedstawia mechanizmy działania w wybranych procesach. Na tle doniesień literaturowych Autorka wskazuje ewentualne braki w opisie mechanizmów procesów fotochemicznych i formułuje konieczność podjęcia dodatkowych badań.

Do tej części rozprawy mam dwie uwagi:

- *zabrakło mi odniesień do najnowszej literatury tematu, bo w rozprawie doktorskiej „najnowsze” odnośniki literaturowe (z wyjątkiem pozycji 39) pochodzą z 2017 r.;*
- *na tle kompleksów z ligandem korynowym, opis ligandów porfirynewych został przedstawiony w sposób bardzo uproszczony; Autorka nie odniosła się w ogóle do mechanizmu aktywacji tlenu na porfiryinach – a przecież w literaturze ten temat był/jest poruszany, nawet w odniesieniu do porfiryń palladowych np. w pracach: <https://doi.org/10.1039/C9PP00363K> czy *Russian Journal of Physical Chemistry* 2001, 75(11):1890-1895. Oczekuje na krótkie podsumowanie stanu wiedzy w tym temacie w trakcie odpowiedzi na uwagi recenzentów.*

Cele pracy, przedstawione w kolejnym rozdziale, zostały sformułowane bardzo konkretnie i dobrze odnoszą się do opisu wyników obliczeń, przedstawionych w dalszej części rozprawy.

W kolejnej, najobszerniejszej części przeglądu literaturowego, scharakteryzowana została metoda DFT, zarówno jej podstawy jak i elementy odnoszące się bezpośrednio do modeli teoretycznych zastosowanych w recenzowanej rozprawie doktorskiej czyli funkcjonały, modele rozpuszczalnikowe, stałe procesów fotofizycznych czy wreszcie dedykowana, do szacowania wielkości sprzężenia spinowo-orbitalnego, metoda ZORA. Rozdział wieńczy szczegółowy opis kolejnych kroków obliczeniowych zastosowanych do opisu kompleksów palladokoryny i palladoporfiryny.

Po lekturze tej części nasuwają się kolejne pytania:

- *dłaczego do opisu dwóch grup związków użyto różnych modeli rozpuszczalnika: COSMO dla kompleksów Pd(II) z koryną i PCM dla kompleksów z porfiryną?*
- *co wpłynęło na wybór funkcjonałów PBE0, B3LYP i BP86 do obliczeń?*

Część badawczą rozprawy doktorskiej Autorka rozpoczyna od opisu struktury geometrycznej obu badanych kompleksów. Poprzez analizę długości wiązań Pd-N, kątów N-Pd-N, wybranych kątów dwuściennych oraz porównanie tych danych z dostępnymi danymi eksperymentalnymi Autorka potwierdziła poprawność stosowanych modeli.



Szczegółowa analiza kolejnych stanów elektronowych, którą Pani Leks przedstawiła w dalszej części rozprawy, pozwoliła Autorce na sformułowanie ważnych wniosków, spośród których wymienić należy stwierdzenie, że wzbudzenie elektronowe w kompleksach korynowych zachodzi częściowo z metalu przejściowego na pierścień korynowy, natomiast w przypadku kompleksu porfiryнового, przejście ma miejsce tylko w obrębie liganda makrocyklicznego. Autorka tłumaczy to obecnością w pełni sprzężonego układu wiązań podwójnych w tych układach.

Moje wątpliwości budzi stwierdzenie Autorki, że opis struktury elektronowej, nisko leżących stanów wzbudzonych obu kompleksów jest niezależny od zastosowanego funkcjonatu – na jakiej podstawie został sformułowany taki wniosek?

Bardzo cennych informacji na poziomie molekularnym dostarcza nam kolejny rozdział, w którym Pani mgr Marzena Leks przedstawia obliczenia mechanizmu procesów fotochemicznych dla kompleksu palladokoryny. Pełny opis uzyskano poprzez wyznaczenie krzywych energii potencjalnej, jako funkcję wybranej współrzędnej aktywnej, dla zoptymalizowanej geometrii zarówno stanu podstawowego jak i dla wybranych stanów wzbudzonych; oceniono efektywność sprzężenia spinowo orbitalnego - jakościowo na podstawie reguł El-Sayed'a i ilościowo poprzez wyznaczenie stałych szybkości procesów emisji w metodzie ZORA. Autorka wykazała, że kompleks palladu(II) z koryną charakteryzuje się słabą fluorescencją, a w procesie luminescencji dominuje proces fosforescencji, a tym samym potwierdziła sugerowany w literaturze mechanizm procesów fotochemicznych. Za szczególnie ważny wniosek z tego etapu obliczeń, uważam stwierdzenie, że za efektywne oddziaływanie S₁/T odpowiedzialne jest odkształcenie ekwatorialnej sfery koordynacyjnej palladu, które prowadzi do sprzężenia spinowo-orbitalnego pomiędzy najniższym, singletowym stanem wzbudzonym a stanem trypletowym, co otwiera efektywną ścieżką do fosforescencji.

Szkoda, że bardzo dobre obliczenia i trafne wnioski sformułowane w tej części rozprawy, zostały przyćmione stroną edytorską m.in. nieczytelnymi rysunkami z nakładającymi się podpisami krzywych; brakiem danych liczbowych w tekście czy wreszcie jednolitym tekstem. To jednak tylko uwaga, natomiast wyjaśnienia wymaga wprowadzenie do dyskusji „dodatkowych” stanów wzbudzonych S₆, T₃, T₄ i T₇ - czym podyktowany był wybór tych stanów?

Kolejna część pracy to opis oddziaływania porfiryny palladowej z tlenem molekularnym. Badania nad tworzeniem tlenu singletowego Autorka rozpoczęła od wyznaczenia geometrii stabilnych kompleksów porfiryny z tlenem. Ich szczegółowa analiza pozwoliła na zaproponowanie możliwych ścieżek reakcji, schematów zrywania istniejących i tworzenia nowych wiązań czy wreszcie energetyki poszczególnych etapów reakcji.



Kolejnych cennych informacji dostarcza nam podrozdział opisujący tworzenie w układzie Pd(II)por+O₂ tlenu singletowego. Analiza sześciu kompleksów, różniących się stanem elektronowym i wyznaczenie dla nich krzywych energii potencjalnej, pozwoliło Autorce na przedstawienie schematycznego przebiegu reakcji fotochemicznej, w której wzbudzenie kompleksu startowego Pd(II)por-tlen molekularny, w wyniku przejścia międzysystemowego, prowadzi finalnie do utworzenia cząsteczki tlenu w stanie singletowym.

Lektura tej części rozprawy skłania do kilku pytań:

- przy omawianiu ścieżek reakcji Autorka wspomniała, że nie została wyznaczona energetyka reakcji przyłączania tlenów O1 i O2 odpowiednio do atomów węgla C4 i C1 – na czym polega problem, jakie ewentualne etapy reakcji są rozważane?
- jako efektywny kanał przejścia międzysystemowego Pani Leks wskazuje odkształcenie sfery koordynacyjnej palladu – co miałyby być źródłem tego odkształcenia w kompleksach palladu z porfiryngą?

Uwagi ogólne

Z obowiązku recenzenta, zwracam uwagę na zauważone błędy, jakie pojawiają się w rozprawie, które jednak nie mają wpływu na ocenę merytoryczną. Ich celem jest wskazanie trafniejszych sposobów prezentacji wyników, które pozwolą w przyszłości na lepsze zrozumienie treści przez czytelnika.

- rysunki i ich opisy wtapiające się w tekst rozprawy;
- jednolity tekst, bez akapitów przy rozpoczynaniu nowych wątków;
- zastosowanie pojęcia „ciężkie atomy” dla N czy C;
- błędy ortograficzne: str. 36 „nie zmieniona” zamiast „niezmieniona” str. 42 „porządane” zamiast pożądane;
- str. 34 (4 linijka od dołu) „zwiększenie” zamiast „zmniejszenie”; str. 44 (6 linijka od dołu) „wyższa” zamiast „niższa”;

Podsumowanie

Kompleksy z ligandami tetrapirolowymi, będące przedmiotem badań Autorki, tu układy, które od lat cieszą się zainteresowaniem badaczy, zarówno od strony czysto eksperymentalnej jak i teoretycznej. Różnorodność form, szeroka możliwość modyfikacji na poziomie zarówno geometrycznym jak i elektronowym, sprawia, że pomimo powszechnego zainteresowania i wieloletnich badań, mechanizm oddziaływania kompleksów czy to z reaktywnymi formami tlenu czy cząsteczkami organicznymi budzi wiele kontrowersji. Podjęcie przez Panią mgr Marzenę Leks badań w tym temacie, zwłaszcza w ujęciu spektroskopowym, uważam za jak najbardziej trafne.



Reasumując swoją ocenę stwierdzam że:

- **rozprawa doktorska Pani mgr Marzeny Leks prezentuje ogólną wiedzę kandydatki ubiegającej się o stopień doktora w dyscyplinie nauk chemicznych.** Autorka rozprawy trafnie wybrała przedmiot badań, a na podstawie przeglądu literaturowego określiła konkretne cele badawcze. Poprawnie zostały również dobrane odpowiednie narzędzia badawcze, a opis metody pokazuje, że Autorka dobrze orientuje się w metodologii badań teoretycznych.
- w swojej rozprawie doktorskiej Pani Marzena Leks szczegółowo przeanalizowała strukturę elektronową wybranych kompleksów, w stanie podstawowym i wzbudzonym. Do opisu poszczególnych etapów trafnie wybrała parametry teoretyczne, które pozwoliły Jej na wskazanie, jakie elementy struktury geometrycznej/elektronowej decydują o ich właściwościach fotochemicznych. Z przeprowadzonej analizy potrafiła wysuwać wnioski i umiejętnie z nich korzystała w kolejnych etapach badań. Tym samym stwierdzam, że opis wyników przedstawiony w **rozprawie doktorskiej wykazał umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Panią Marzenę Leks.**
- rozprawa doktorska **stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego**, na co wskazują zarówno sformułowane, po każdym podrozdziale i w podsumowaniu, wnioski jak i oryginalne publikacje prezentujące wyniki badań. Osiągnięte przez Autorkę wyniki badawcze są obiecujące i rodzą nadzieję na ich wykorzystanie w badaniach podobnych układów i wyjaśnianiu mechanizmów reakcji z ich udziałem. Sugerowany we wnioskach zanik fosforescencji kompleksu palladoporfiryny, który można wykorzystać jako mierzalny efekt obecności tlenu w układzie, ma również znaczenie aplikacyjne, choć bez wątplenia wymaga jeszcze kolejnych uściśleń i potwierdzenia w badaniach eksperymentalnych.

Na podstawie powyższej sformułowanych wniosków stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska **„Teoretyczny opis właściwości fotochemicznych kompleksów palladu(II) z ligandami tetrapirołowymi” Pani mgr Marzeny Leks**, spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim, sformułowane w art. 187 Ustawy Prawo o szkolnictwie Wyższym z dnia 20 lipca 2018 r. (t.j. Dz. U. 2022, poz. 574 z późn. zm.+) i **wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Marzeny Leks do dalszych etapów postępowania w sprawie nadanie stopnia naukowego doktora.**

*Recenzja
Tolcan - Sobie*