

dr hab. inż. Agnieszka Pladzyk, prof. PG
Katedra Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej
email: agnieszka.pladzyk@pg.edu.pl
tel. +48 58 347 28 74

Gdańsk, 18.04.2023 r.

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 magister Magdalenę Małecką w celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Magdaleny Małeckiej została wykonana w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Zespole Fizykochemii Związków Metali Przejściowych pod kierunkiem prof. dr hab. Barbary Machury. Praca doktorska jest kontynuacją i rozszerzeniem wcześniejszych badań prowadzonych w zespole prof. Barbary Machury nad kompleksami *renu(I)* z ligandami 2,2':6',2''-terpirydyny (*terpy*) i 2,6-di(pirazyn-2-yl)pirydyny (*dppy*), realizowanych w ramach grantu OPUS.

Celem, jaki do realizacji postawiła sobie Pani mgr Magdalena Małecka, była synteza i zbadanie właściwości luminescencyjnych, elektrochemicznych optycznych i termicznych zsyntezowanych ligandów *terpy* i *dppy* modyfikowanych w pozycji 4' podstawnikami 1- i 2-naftyłowymi, 9- i 2-antracenowymi, 9-fenantrenowym i 1-pirenowym, a następnie zastosowanie ich do syntezy karbonylowych związków kompleksowych *renu(I)* i zbadanie ich właściwości termicznych, optycznych i elektrochemicznych. Dane literaturowe pokazują, że układy oparte na atomach *Re(I)* koordynowanych przez pochodne 2,2':6',2''-terpirydyny zawierające dodatkowe podstawniki aromatyczne w pozycji 4' wykazują ciekawe właściwości luminescencyjne, pożądane dla materiałów optoelektronicznych, czy *fotouczulaczy* stosowanych w terapii fotodynamicznej zdolnych do generowania tlenu singletowego pod wpływem promieniowania o określonej długości fali. Z tych względów, uważam, że podjęcie przez Panią mgr Magdalenę Małecką tak zaplanowanych badań jest w pełni uzasadnione, a tematyka badań jest ważna i wpisuje się w nurt poszukiwania związków będących prekursorami materiałów do produkcji diod elektroluminescencyjnych, czy też związków pełniących rolę skutecznych narzędzi molekularnych w walce z nowotworami.

Rozprawa doktorska mgr Magdaleny Małeckiej to 273-stronicowy uporządkowany materiał, który ma klasyczny układ, zawierający typowe dla takich prac rozdziały jak: streszczenie rozprawy w języku polskim i angielskim, spis stosowanych skrótów, wstęp, jasno sprecyzowany cel i zakres pracy, część literaturową, w której Autorka w sposób niesamowicie sumienny i szczegółowy prezentuje aktualny stan wiedzy dotyczących karbonylowych związków kompleksowych *renu(I)* zawierających 2,2':6',2''-terpirydyny, opis ich właściwości absorpcyjnych, emisyjnych, elektrochemicznych, termicznych i optycznych. W tej części rozprawy zacytowano 94 pozycje literaturowe ze 139 cytowanych w całej pracy, i w zupełności pozwalają one na zapoznanie się z panującym stanem wiedzy

na temat badanej grupy związków. Druga połowa pracy to część doświadczalna podzielona na eksperymentalną ze spisem zastosowanych technik pomiarowych, opis, analizę i omówienie uzyskanych wyników, podsumowanie i wnioski. Ta część to rzetelne zestawienie danych i ich analiza. Całość wieńczy wykaz dorobku naukowego Autorki, wykaz poprawnie cytowanych 139 pozycji literaturowych. Na końcu pracy zamieszczony jest aneks liczący blisko 90 stron, zawierający wszystkie wyniki uzyskane z prac eksperymentalnych, które potwierdzają m.in. to, że otrzymano czyste związki.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską stwierdzam, że nie mam uwag merytorycznych. Z całości przedstawionego materiału stwierdzam też, że projekt badawczy był przemyślany, rozsądnie zaplanowany i konsekwentnie zrealizowany. Doktorantka osiągnęła założony cel pracy, otrzymując 11 nowych ligandów L^{1A} - L^{6A} , L^{1B} - L^{3B} , L^{5B} i L^{6B} , w większości przypadków z dobrą wydajnością, które dalej zostały wykorzystane do otrzymania dziesięciu nowych kompleksów $Re(I)$. Strukturę molekularną ligandów L^{1A} i L^{1B} , oraz związku kompleksowego 1A określiła za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej, a dla wszystkich otrzymanych związków określiła ją z wykorzystaniem technik IR, NMR, analizy elementarnej oraz spektrometrii mas. Właściwości optyczne i elektrochemiczne zsyntezowanych związków $renu(I)$ zostały określone przy użyciu spektroskopii absorpcyjnej, emisyjnej, absorpcji przejściowej, woltamperometrii cyklicznej i pulsowej, woltamperometrii różnicowej. Dzięki dobranej tak szerokiej gamie technik pomiarowych, których uzupełnieniem były obliczenia kwantowochemiczne z zastosowaniem metody DFT i TD-DFT, możliwe było pełne scharakteryzowanie struktury elektronowej podstawowych i wzbudzonych stanów elektronowych otrzymanych kompleksów. Co więcej, wszystkie otrzymane związki kompleksowe $renu(I)$ zostały przetestowane jako warstwy emisyjne dwóch rodzajów diod elektroluminescencyjnych, a dla związków wykazujących najdłuższe czasy życia w stanie wzbudzonym wykonane zostały badania zdolności do generowania tlenu singletowego z użyciem difenylloizobenzofuranu.

Rozprawa doktorska jest dobrze napisana, Autorka posługuje się poprawnym językiem polskim, stosuje też prawidłową nomenklaturę chemiczną. Edycja pracy jest staranna, chociaż Autorce nie udało się wyeliminować wszystkich usterek, które są nieliczne i w żaden sposób nie obniżają mojej wysokiej oceny merytorycznej recenzowanej pracy. Z obowiązku recenzenta przytaczam je poniżej z propozycją niewielkich poprawek:

- str. 17 - w podpisie pod rysunkiem nr 4 brakuje „terpy”,
- str. 18 – „oddziaływanie pomiędzy wodorami” - powinno być „oddziaływanie pomiędzy atomami wodoru”. Stwierdzenie to powtarza się na str. 95,
- str. 19 – w tekście Autorka wspomina o „koordynacji jednokleszczowej” w przypadku kompleksów *terpy* z $Au(III)$ i $Rh(III)$, ale już w podpisie pod Rys. 6 jest informacja o koordynacji monodentnej *terpy*,
- str. 21 –w podpisie pod Rysunkiem nr 9 powinno być „cząsteczki wody”,
- literówki nieliczne znalezione na stronach 32, 111, 167, 181, 183,
- str. 44 – „porównywalnej” zamiast „porównywalną”
- strony 46-47 – niepoprawna odmiana w zdaniu „Wytłumaczyć to można wzrostem...”

Pewnym drobnym niedopatrzeniem w pracy jest jakość niektórych rysunków, które są zbyt małe, przez co nieczytelne, dla przykładu wymienię Rysunki nr 27, 43, 44, na których zamieszczone podpisy są nieczytelne, czy też Rysunek 78, gdzie dobrana gama kolorów utrudnia jego analizę. Poniżej zamieszczam też moje zapytania wynikające z ciekawości, a które proszę traktować tylko i wyłącznie jako propozycje do ewentualnej dyskusji:

- str. 37 – Autorka stwierdza, że „...wartości tych kątów silnie zależą od szeregu oddziaływań występujących w sieci krystalicznej, zarówno wewnątrzcząsteczkowych jak i międzycząsteczkowych, a nie są tylko uwarunkowane wprowadzonym podstawnikiem”. Czy Doktorantka dopuszcza taką możliwość, że to właśnie wprowadzony podstawnik wymusza odpowiednie upakowanie cząsteczki, przez co ma bezpośredni wpływ na powstawanie dodatkowych oddziaływań w strukturze?
- str. 39 - co Autorka rozumie przez pojęcie „dekorowanie”.
- Dlaczego Doktorantka stosuje skrót z j. angielskiego T_m do oznaczenia temperatury topnienia?
- Ciekawi mnie jak Doktorantka uzasadnia nieotrzymanie liganda L^{4B} i kompleksu 3B?
- Czym kierowała się Doktorantka podczas otrzymywania blend do diod eksperymentalnych, dokonując wyboru procentowego w nich udziału badanych związków w ilości 1, 2, 15% wag.?
- str. 115 – Z czego może wynikać mniejsza wydajność kwantowa w cieple stałym *Ar-dppy* w porównaniu do *Ar-terpy*?
- str. 116 – Rys. 56 b i c – w mojej opinii widma ligandów raczej nie pokrywają się z widmami antracenu, zwłaszcza pirenu.
- Rys. 59 przedstawia kontury orbitali HOMO i LUMO dla *Ar-terpy* i *Ar-dppy* w jakim stanie? Podstawowym?
- str. 148 – analizując rysunki zauważam raczej niewielkie hipsochromowe przesunięcie pasm w przypadku związków 3A i 4A.
- str. 158 – jak Doktorantka tłumaczy pojęcie *onsetu*?

Podsumowując, chciałabym zaznaczyć, że lektura całej rozprawy uświadamia mi ogrom pracy wykonanej przez Doktorantkę. Jestem pod wrażeniem Jej sprawności eksperymentatorskiej, umiejętności interpretacji wyników przeprowadzonych badań i wyciągania syntetycznych wniosków prowadzących do określenia zależności pomiędzy ich strukturą cząsteczkową i elektronową a obserwowanymi właściwościami luminescencyjnymi. Uważam, że podjęty przez Doktorantkę problem badawczy jest bardzo ważny, ma wymiar aplikacyjny, a co za tym idzie - wymagał od Doktorantki szerokiego przygotowania merytorycznego. Uzyskane wyniki, sposób przeprowadzenia analizy i wyciągnięcia wniosków dowodzi dojrzałości naukowej Pani mgr Magdaleny Małeckiej. Pragnę w tym miejscu podkreślić fakt, że całkowity dorobek Doktorantki obejmuje sześć oryginalnych artykułów o łącznym wysokim współczynniku wpływu (IF) równym 30,967. Pięć artykułów zawiera wyniki badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej, a w trzech z nich Doktorantka jest pierwszą autorką, co potwierdza Jej dominujący udział w prowadzonych badaniach. Dodatkowo, wyniki zostały zaprezentowane na dwóch konferencjach naukowych o zasięgu krajowym i międzynarodowym. Nadmienię też, że Doktorantka była stypendystką programu PIK – programu Nowych

Interdyscyplinarnych Elementów Kształcenia współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego POWER.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny praca doktorska pt. **„Wpływ modyfikacji strukturalnych liganda 2,2':6',2''-terpyridinowego na właściwości optyczne, elektrochemiczne i termiczne karbonylowych związków renu(I)”** w pełni spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone Ustawą z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1669), Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2003 Nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami) oraz Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. (Dz. U. z 2018 r., poz. 261). Dlatego wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr Magdaleny Małeckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo, w związku z wysoką jakością merytoryczną pracy Pani mgr Magdaleny Małeckiej, podjętą tematykę, szeroki zakres wykonanych badań, przeprowadzoną dogłębną analizę uzyskanych wyników umożliwiającą zdefiniowanie zależności strukturalno-spektralnych i optycznych karbonylowych kompleksów renu(I), oraz fakt, że uzyskane wyniki zostały opublikowane w postaci oryginalnych artykułów w topowych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku wpływu, z pełnym przekonaniem wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Magdaleny Małeckiej.

