



Wrocław, 2017-05-11

Prof. dr hab. Mirosław Karbowski
e-mail: mirosław.karbowski@chem.uni.wroc.pl
tel. +48 71 375 7304

Recenzja

**rozprawy doktorskiej mgr. inż. Bartosza Przybyła
pt. „Stereochemia i właściwości 4+1 koordynacyjnych pochodnych ftalocyjaniny cynku”**

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska powstała w Oddziale Badań Strukturalnych Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu i wpisuje się w obszar badawczy realizowany od kilku lat przez prof. Jana Janczaka, który jest promotorem rozprawy. Przedmiotem dysertacji są badania związków koordynacyjnych ftalocyjaniny cynku z ligandami N-donorowymi oraz anionem bromkowym.

Rozprawa została przedstawiona w formie spójnego tematycznie zbioru 4 artykułów opublikowanych w języku angielskim w czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej i spełnia wymogi określone w art. 13 ust. 2 Ustawy z dnia 14.03.2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Jeden z artykułów (D2) jest krótkim komunikatem w *Acta Crystallographica*, natomiast trzy pozostałe (D1, D3 i D4) ukazały się w *Dyes and Pigments*, uznawanym za dość renomowane czasopismo (współczynnik wpływu około 4) w obszarze chemii i fizyki barwników i pigmentów, a którego tytuł wskazuje jednocześnie na pierwotny obszar zastosowań badanych związków.

We wszystkich publikacjach cyklu jedynym współautorem jest promotor rozprawy, co jednoznacznie wskazuje na główny udział doktoranta w uzyskaniu prezentowanych w nich wyników. Pozostały dorobek naukowy doktoranta obejmuje jedną publikację w *J. Mol. Struct.* i jedną w *J. Phys. Chem. C*. Ponadto, B. Przybył prezentował swoje wyniki na jednej konferencji krajowej i jednej międzynarodowej. Jest to dorobek zupełnie wystarczający do ubiegania się o nadanie stopnia naukowego doktora.

Cykl publikacji uzupełniony jest napisanym po polsku wprowadzeniem, zawierającym *Wstęp*, *Cel rozprawy* i *Część eksperymentalną* oraz opatrzone *Podsumowaniem*.

We *Wstępie* Autor przedstawia krótko historię badań nad ftalocyjaniną, jej budowę i własności spektroskopowe, omawia zwięźle metaloftalocyjaniny i zastosowania tych związków oraz - traktując rzecz nieco szerzej - aktualny stan wiedzy dotyczący ftalocyjaniny cynku. W odczuciu recenzenta ta część pozostawia pewien niedosyt. Czytelnik w zasadzie nie dowiaduje się niczego ponadto co może wyczytać we wstępach do artykułów stanowiących rozprawę. Dla przykładu omówienie

metaloftalocyjanin Autor zmieścił na niecałych 2 stronach maszynopisu, a zastosowaniom poświęcony jest jeden trzyzdaniowy akapit. Omówienie właściwości spektroskopowych jest bardzo pobieżne, a przecież opisywane są związki będące barwnikami, o potencjalnym zastosowaniu jako fotouczulacze. W odróżnieniu od publikacji, które kierowane są do specjalistów, a ilość miejsca jest w nich ograniczona, właśnie wstęp do rozprawy byłby dobrą okazją do szerszego potraktowania tematu, natomiast powtarzanie jedynie tych samych informacji co w załączonych publikacjach jest bezużyteczne.

Podobnie za zupełnie zbędny uważam zawarty w *Części eksperymentalnej* podrozdział 3.1 *Synteza i krystalizacja związków kompleksowych ftalocyjaniny cynku* przedstawiający te same informacje co zawarte w sekcjach *Experimental* każdej z publikacji. W dodatku, być może z tego powodu, że synteza związków sama w sobie była banalnie prosta, Autor podaje zupełnie nieistotne szczegóły, oczywiście dla każdego kto ma jakiegokolwiek pojęcie o technice laboratoryjnej, na przykład takie, że "ampułkę otwierano przez zarysowanie i złamanie", że kryształy "delikatnie zeszkrobywano" czy że w celu obliczenia wydajności materiał suszono i ważono. Zamiast tych szczegółów przydałaby się bardziej ogólna dyskusja odnośnie metody syntezy, wyjaśnienie czemu akurat taka została wybrana, jakie ma zalety czy ograniczenia. Podobnie w podrozdziałach 3.3. *Badania termogravimetryczne*, 3.4. *Badania spektroskopowe* i częściowo w 3.5 *Obliczenia kwantowo mechaniczne* powielane są informacje zawarte w publikacjach. Z kolei w rozdz. 3.2. można było pominąć informację, że 5 zdjęć wykonanych w 8 orientacjach daje łącznie 40 zdjęć.

Zdawkowe potraktowanie zastosowań ftalocyjanin razi tym bardziej, że m.in. potencjałem aplikacyjnym badanych związków Autor uzasadnia podjęcie tej właśnie tematyki badawczej. Jak uzasadnia, czynnikiem znacznie ograniczającym praktyczne wykorzystanie ftalocyjaniny cynku jest jej bardzo niewielka rozpuszczalność w większości powszechnie używanych rozpuszczalników, co wynika z silnych oddziaływań n-n (pi stakingowych) wynikających ze (stagingowego) ułożenia cząsteczek w kryształach. Osłabienie oddziaływań n-n powinno prowadzić do zwiększonej rozpuszczalności, a jednym ze sposobów pozwalających to osiągnąć jest modyfikacja sfery koordynacyjnej jonu cynku poprzez addycję aksjalnego liganda. Z tych założeń został wyprowadzony cel pracy, którym była synteza nowych koordynacyjnych pochodnych ftalocyjaniny cynku w postaci krystalicznej oraz ich pełna charakterystyka strukturalna w oparciu o metody rentgenowskie. Zamierzeniem Autora było również określenie wpływu skoordynowanego liganda aksjalnego na rozpuszczalność oraz jej korelacja z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Zaplanowane dodatkowe badania termogravimetryczne oraz UV-Vis miały pomóc w określeniu potencjału aplikacyjnego uzyskanych związków.

Wybierając ligandy Autor bazuje na dotychczasowej wiedzy literaturowej i wcześniejszym doświadczeniu Promotora wskazujących, że ZnPc wykazuje szczególne powinowactwo do ligandów zawierających atom azotu. Trochę szkoda, że doktorant, poza jednym związkiem z ligandem bromkowym, nie pokusił się o próbę syntezy większej liczby związków z ligandami innymi niż N-

donorowe. W przeglądzie literatury pokazuje, że jedynym aksjalnym związkiem koordynacyjnym ZnPc z ligandem nieorganicznym jest kompleks z anionem chlorkowym, a własności tego typu związków są ciekawe.

Pierwszy rzut oka na prace stanowiące rozprawę pozostawia wrażenie, że poza komunikatem D2 są one do siebie bardzo podobne. Każda zawiera opis struktury, wyniki pomiarów termograwimetrycznych, widma UV-Vis i wyniki obliczeń teoretycznych dotyczące struktury, energii wiązania aksjalnego Zn-N, cząsteczkowego potencjału elektrostatycznego i orbitali HOMO/LUMO. Poza opisem struktury duże fragmenty prac są do siebie podobne, zmieniają się tylko nazwy związków i dane liczbowe. Autor opisuje wyniki takich samych badań dla podobnych związków, więc zapewne dość trudno było przedstawić je na kilka atrakcyjnych sposobów, jednak pewna rutynowość i sztympowość w sposobie prezentacji wyników jest nieco nadmiernie widoczna.

W pracy D1, D3 i D4 autor opisuje kompleksy ZnPc z odpowiednio trzema aminami alifatycznymi, dwoma alifatycznymi pochodnymi pirydyny oraz z imidazolem i jego dwoma pochodnymi. W odróżnieniu od innych opisywanych w pracy, związki z aminami alifatycznymi krystalizują jako monosolwaty. Pozostałe cechy strukturalne są wspólne dla wszystkich związków, wszystkie należą do związków typu CN5 i dla wszystkich, jak można było oczekiwać, obserwuje się wychylenie jonów cynku z płaszczyzny wyznaczonej przez 4 izoindolowe atomy azotu i towarzyszące temu odkształcenie pierścienia ftalocyjaninowego.

W podsumowaniu Autor zestawiał uzyskane przez siebie i dostępne z literatury parametry geometryczne dla kompleksów ZnPc i MgPc, co pozwoliło mu potwierdzić istnienie silnej preferencji ZnPc do tworzenia związków koordynacyjnych typu 4+1. Z kolei zróżnicowane powinowactwo ZnPc i MgPc do ligandów tlenkowych i azotowych próbuje wytłumaczyć przy pomocy teorii HSAB. Dalej, próbuje powiązać cechy strukturalne badanych związków z wielkością oddziaływań n-n (stąkingowych), które mogą występować w cząsteczce. Takie próby powiązania struktury związku z jego własnościami chemicznymi są cennym elementem pracy i świadczą o tym, że autor nie ogranicza się jedynie do dostarczenia danych eksperymentalnych, ale też podejmuje próbę "zrozumienia" badanego układu.

Autor słusznie zauważa, że związek z anionem bromkowym jest wyjątkowy wśród związków będących przedmiotem rozprawy. Zastanawiające, dlaczego dla tego związku ograniczono się jedynie do opisu struktury i wzmianki o własnościach spektroskopowych przedstawionych w komunikacie D2. Wspomina w nim m.in. o przeprowadzeniu badań temperaturowej zależności podatności magnetycznej, ale nigdzie nie znalazłem żadnej wzmianki o wynikach tych badań.

Temperaturę rozkładu związków uzyskaną z badań termograwimetrycznych Autor wiąże z energią wiązania aksjalnego Zn-N. Przy rozważaniach efektów energetycznych aż prosiłoby się aby eksperyment poszerzyć o pomiary metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Przypuszczalnie dałoby się wówczas potwierdzić czy efekt związany z dysocjacją wiązań dla kompleksu z n-

heptyloaminą rzeczywiście występuje poniżej temperatury wrzenia liganda. W dyskusji wyników TG brakuje mi też porównania trwałości kompleksów 4+1 z trwałością ZnPc.

Pomiary widm UV-Vis nie dostarczyły praktycznie żadnych ciekawych informacji, głównie z tego powodu, że widma dla kompleksów są niemal takie same jak dla ZnPc. Może efekty związane chociażby ze zmianą kształtu pierścieni, które powinny się w jakiś sposób odzwierciedlać w widmach elektronowych kompleksów CN5, byłyby łatwiejsze do zauważenia w widmach fluorescencyjnych lub też w widmach UV-Vis dla próbek w fazie stałej? Z drugiej strony silna absorpcja jest podstawową cechą tych związków i szkoda, że Autor nie wykorzystał jej w większym stopniu. Miareczkowanie spektrofotometryczne pozwoliłoby przypuszczalnie wyznaczyć stałe trwałości kompleksów, uzupełniając dane na temat siły oddziaływania Zn-N uzyskane z pomiarów termogravimetrycznych

W pracach D1, D3 i D4 autor przedstawia wyniki obliczeń teoretycznych z wykorzystaniem metod DFT. Z jednej strony można uważać, że takie obliczenia wzmacniają wiarygodność interpretacji wyników, wzbogacają pracę i podnoszą jej wartość naukową. Jednak w tym przypadku wydaje mi się, że przydatność przeprowadzonych obliczeń jest umiarkowana.

Wyniki obliczeń DFT autor wykorzystuje przede wszystkim przy interpretacji wyników badań termogravimetrycznych. Jednak dane eksperymentalne pokazują wyraźne różnice w temperaturze rozkładu kompleksów z aminami alifatycznymi i pochodnymi pirydyny, natomiast obliczone energie wiązania aksjalnego są niemal takie same. Autor sugeruje, że w drugim przypadku aromatyczne ligandy "pozostają uwięzione w strukturze na skutek oddziaływań n- n z cząsteczkami ZnPc". Przypuszczalnie jest to poprawny wniosek, ale jednocześnie pokazuje że energie wiązań obliczone teoretycznie dla cząsteczki w fazie gazowej mogą się znacznie różnić od tych w kryształach. Poddaje to w wątpliwość sens wykorzystywania wyników dla cząsteczki w fazie gazowej do interpretacji danych uzyskanych dla kryształów. Jednocześnie nasuwa się pytanie, dlaczego Autor nie przeprowadził obliczeń wykorzystując metody DFT odpowiednie dla układów periodycznych. Wysiłek i nakład pracy byłyby może nieco większe, ale nawet przybliżone obliczenia pokazałyby na ile istotne są oddziaływania występujące między cząsteczkami w kryształach.

Jeśli chodzi o prezentowane mapy gęstości elektronowej, to pokazują one jedynie to czego i tak można się było spodziewać, czyli że cynk w kompleksie ZnPc ma charakter elektrofilowy, a atom azotu ligandów charakter nukleofilowy, dzięki czemu możliwe jest oddziaływanie prowadzące do utworzenia kompleksu 4+1. Pojawia się wprawdzie stwierdzenie, że mapy 3D potencjału elektrostatycznego przyczyniają się do lepszego zrozumienia oddziaływań między cząsteczkami prowadzących do uzyskania określonej struktury krystalicznej, ale mam wrażenie że doktorant mając wsparcie tak doświadczonego krystalografa jak Promotor jego pracy, poradziłby sobie z interpretacją danych krystalograficznych bez tych wyników. Pokazywanie orbitali granicznych HOMO/LUMO, które dla kompleksów 4+1 są takie same jak dla wyjściowego ZnPc też niczego nowego nie wnosi. Sam Autor w

Podsumowaniu nie zamieszcza najmniejszej wzmianki na temat wyników obliczeń teoretycznych, co potwierdza moje wrażenie o ich marginalnym znaczeniu

Jednak, co gorsza, Autor podobnie niewiele uwagi poświęca rozpuszczalności badanych kompleksów, stwierdzając jedynie, że rozpuszczalność kompleksów 4+1, wskutek zmniejszenia siły oddziaływań n-n jest kilkukrotnie większa niż ZnPc. Jest to zbyt zdawkowe stwierdzenie jeśli się ma na uwadze, że, jak wynika z Celu pracy, podjętym badaniom przyświecała nadzieja uzyskania znaczącego wzrostu rozpuszczalności wskutek aksjalnego kompleksowania. Przedstawione w pracach wyniki pokazują, że te nadzieje były raczej płonne. Pięcio- czy sześciokrotny wzrost rozpuszczalności względem bardzo niskiej rozpuszczalności ZnPc jest wg mnie wzrostem mało istotnym. Przydałby się tutaj komentarz Autora czy taka zmiana rozpuszczalności rzeczywiście zwiększa możliwości praktycznego zastosowania ftalocyjanin i czy na pewno uzasadnione jest stwierdzenie padające w pracy D1 i D3, że utworzenie kompleksu 4+1 "improves technical performance of the pigment". W tym aspekcie brakuje mi też bardziej konkretnych danych odnośnie rozpuszczalności. Nigdzie nie znalazłem informacji w jaki sposób określił Autor rozpuszczalność kompleksów. Jeśli jest to istotny parametr to czemu nie podaje nigdzie konkretnych wartości liczbowych zamiast enigmatycznego "kilkukrotnego wzrostu?" Ponadto, w każdej z prac pojawia się wzmianka o rozpuszczalności jedynie w rozpuszczalnikach organicznych, a wśród potencjalnych zastosowań Autor wskazuje terapię fotodynamiczną, co wymagałoby uzyskania kompleksów rozpuszczalnych w wodzie, a raczej w buforach biologicznych. Ten aspekt nie jest w ogóle poruszany w rozprawie.

Napisane w języku polskim wprowadzenie i podsumowanie są krótkie i nie pozostawiają wiele miejsca na popełnienie błędów językowych czy innych uchybień edytorskich. Jednak takie się zdarzają, jak również pewne niezgrabne, nieprecyzyjne czy niejasne sformułowania:

Rys. 6 i następne: przy kilku rysunkach brakuje wskazania źródła, z którego zapewne zostały zaczerpnięte.

Str. 8: Autor stwierdza, że silna absorpcja ftalocyjanin czyni je obiecującymi fotouczulaczami, a następnie, że w terapii fotodynamicznej następuje wzbudzenie fotouczulacza promieniowaniem z zakresu bliskiej podczerwieni. Promieniowanie w tym zakresie nie będzie zatem absorbowane przez ftalocyjaniny?

11₁₁: "miedź czy kadm" -> miedzi czy kadmu?

12₁: "podkreślając wysoką wrażliwość temperaturową na wzrost dobrej jakości monokryształów"

str. 17: "nasypywano 3 - 4 g proszku, sprasowanego uprzednio w pastylki"

str. 17: zamiast "odcinano rurkę" powinno być raczej "odtapiano rurkę"

str. 18: "...wymiar najdłuższy ustawiany był..."

str. 18: "współliniowo pręcikiem"

str. 18: "kryształ okazał się rozpraszać akceptowalnie"

str. 19: " ... zostały rozwiązane ... w rezultacie otrzymując...:

str. 21: "w tempie 5 °C" - jeśli w tempie to brakuje przedziału czasu

str. 21: zamiast 5 °C, 300 °C powinno być 5°C, 300°C

str. 21: "teoretycznymi spodziewanymi wartościami"

str. 21: "1.0·10⁻⁶" "1.0" - powinno być 1,0·10⁻⁶ i 1,0

str. 83: Zdanie zaczynające się od " Wracając do ..." wymagałoby poprawek stylistycznych

str. 83: "ze względu niższą"

str. 87: Na liście bibliografii pozycja [21] dubluje [19], formatowanie pozycji [31] różni się od pozostałych

Na stronie 23 Autor wymienia załączone publikacje stanowiące rozprawę, jednak zamiast tytułu pracy D4 podany jest błędnie tytuł pracy D3.

Prace są opublikowane w recenzowanych czasopismach, zatem ich wartość merytoryczna jak również poprawność interpretacji wyników są już zweryfikowane i nie budzą zastrzeżeń. Jedyna rzecz, na którą chciałbym zwrócić uwagę, to widma UV-Vis, które w pracy D1 i D3 są przedstawiane jako zależność absorpcji od długości fali, natomiast w pracy D4 nie ma żadnych jednostek ani na osi rzędnych ani odciętych. Przypuszczalnie widma były zmierzone dla roztworów o znanych stężeniach, zatem znacznie bardziej odpowiednią jednostką byłby molowy współczynnik absorpcji. Zresztą wartość $\log \epsilon$ dla pasma Q jest podawana np. w pracy D3.

Podsumowując, za najciekawsze i najbardziej wartościowe w przedstawionej rozprawie uważam wyniki dotyczące opisu struktury nowych kompleksów 4+1. Pomiary termogravimetryczne dostarczają przydatnych informacji odnośnie trwałości związków. Pozostałe wyniki dopełniają charakterystyki związku, ale dotyczą własności, które w zasadzie są takie same niezależnie od liganda lub też są takie same dla kompleksów i dla wyjściowej ZnPc (*vide* widma UV-Vis). Natomiast wyniki obliczeń teoretycznych, dzięki którym można było otrzymać efektowne rysunki, traktuję raczej jako wisienkę na torcie, niekoniecznie niezbędną.

Pomimo powyższych uwag, które w znacznej mierze noszą charakter polemiki naukowej, oceniam recenzowaną rozprawę doktorską bardzo pozytywnie, uważam że zawiera oryginalne wyniki noszące znamiona nowości naukowej i jestem w pełni przekonany, że spełnia ona wszystkie wymogi stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 (Dz.U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595 z późn. zm.) oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016 r. (Dz.U. 30 września 2016 r. Poz. 1586) w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora. Pozwala mi to wystąpić z pełnym przekonaniem z wnioskiem do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu o dopuszczenie Pana mgr. inż. Bartosza Przybyły do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

M. Kucharski