



Białystok, 10.05.2023 r

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Grzegorza Vettera pt. „Porfirynoidy z wbudowanym pierścieniem rodacyklopentadienowym i platynacyklopentadienowym – struktura i reaktywność” sporządzona w odpowiedzi na pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego prof. dr hab. Marcina Stępnia z dnia 1 marca 2023 roku.

Praca doktorska Pana mgr. Grzegorza Vettera wykonana została w na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego pod kierunkiem dr hab. Ewy Dudziak, prof. UW.

Dorobek badawczy Pana Vettera w zakresie przedstawionej pracy stanowią trzy artykuły naukowe, opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i dobrym współczynniku oddziaływania. Ponadto Doktorant będzie współautorem kolejnej pracy, która na dzień złożenia pracy była w przygotowaniu.

Tematyka przedłożonej rozprawy doktorskiej dotyczy tworzenia nowych związków z grupy porfiryn, które zawierają w miejscu heteroatomu/ów, jon lub jony metalu. Poszukiwania nowych układów, ich charakterystyka z wykorzystaniem różnych technik fizykochemicznych pozwalają na rozwiązanie ważnych zagadnień syntetycznych i strukturalnych chemii nieorganicznej.

Dostarczona do recenzji rozprawa doktorska ma formę monografii i podzielona została na kilka części przedstawionych na 168 stronach jednolitego manuskryptu. Autor przedstawił założenia i wyniki swoich badań w sposób typowy dla prac z zakresu chemii. Praca zawiera „Wstęp” (36 strony), „Cel pracy” (2 strony) „Część eksperymentalną” (26 stron), „Wyniki i dyskusję” (84 stron), oraz „Podsumowanie” (4 strony). W skład rozprawy wchodzi również: „Streszczenie/Abstrakt” (3 strony) i „Publikacje” (1 strona), „Wykaz skrótów i oznaczeń” (1 strona). Pracę kończy spis bibliografii (11 stron, 179 pozycji).

Praca rozpoczyna się od wprowadzania, które jest jednocześnie częścią teoretyczną pracy. Autor podzielił ją na cztery rozdziały. W pierwszym przedstawił budowę porfiryn i porfirynoidów –

analogów powstałych w wyniku zmian w obrębie szkieletu. W drugiej części Doktorant zamieścił informacje na temat znanych w literaturze heteroporfiryn, w których atom/y azotu został/y zastąpiony/e innym/i heteroatomem/i, w tym jonami metali. W dalszej części tego rozdziału przedstawione zostały drogi syntetyczne prowadzące do uzyskania heteroporfirynoidów. Szczególną uwagę Autor poświęcił omówieniu znanych z literatury telluraporfirynoidów, z których większość została uzyskana w grupie badawczej prof. Cyryla L. Latos-Grażyńskiego i następnie promotora rozprawy prof. UW r Ewy Dudziak.

Kolejne rozdziały poświęcone zostały kompleksom koordynacyjnym porfiryn z jonami metali. Omówiono sposoby wiązania jonów metali wewnątrz lub na zewnątrz wnęki koordynacyjnej porfiryn i heteroporfiryn. Na rodzaj powstającego kompleksu ma wpływ wielkość heteroatomów, co warunkuje umiejscowienie jonu w płaszczyźnie lub poza płaszczyznę makrocyklu. Ciekawą grupą związków są kompleksy bimetaliczne zarówno porfiryny jak i jej heteroanalogów. Przykłady struktur takich kompleksów Autor przedstawił w kolejnym podrozdziale dzieląc je na sześć grup kierując się sposobem koordynacji jonów metali. W kolejnym podrozdziale zostały przedstawione metaloporfirynoidy rodu. Ostatnim wprowadzeniem do celu pracy są metalaporfiryny, czyli układy zawierające jony metalu/metali jako element porfiryнового cyklu. Do otrzymywania tego typu związków stosowano metodę wymiany heteroatomu na jon metalu. Część literaturowa stanowi dobre wprowadzenie do omawianych w dalszych częściach pracy badań własnych.

Za cel pracy doktorant postawił uzyskanie nowych 21-metalaoporfiryn z wbudowanymi w pierścień pentadienowy jonami rodu lub/i platyny, ustalenie struktury oraz zbadanie reaktywności tych związków. W miejsce oczekiwanego uzasadnienia celu, przedstawienia problemu oraz hipotez badawczych Doktorant przedstawił wybraną do jego realizacji drogę syntetyczną i uzyskane wyniki.

Kolejnym rozdziałem jest część eksperymentalna, na wstępie przedstawiona została wykorzystywana do analiz fizykochemicznych aparatura naukowa wraz z metodyką pomiarów. W dalszej części znalazły się procedury syntetyczne oraz informacje spektroskopowe i wyniki analiz strukturalnych, w tym dane krystalograficzne. Dane zostały przedstawione w sposób typowy dla opisu eksperymentów syntetycznych. Procedurom otrzymywania związków towarzyszą protokoły ich wydzielenia i oczyszczania oraz identyfikacji za pomocą technik takich jak NMR, UV-Vis, IR oraz HRMS.

Najbardziej obszerną częścią pracy jest rozdział zatytułowany „Wyniki i dyskusja”. Doktorant przedstawił metodologię prowadzącą do uzyskania założonego celu, czyli otrzymania 21-rodaporfiryn. Omówił metody syntetyczne powstania związku bimetalicznego z rodem i tellurem

oraz produktów reakcji następczych. Zaproponował mechanizm transmetalacji, który został uzasadniony eksperymentem NMR i obliczeniami DFT. Do ustalenia struktury i optymalizacji geometrii związków 150 i 151 wykorzystano metody dyfrakcji rentgenowskiej posiłkując się metodami obliczeniowymi. Taka metodologia badań charakteryzuje całą część badawczą pracy. W tej części znalazły się pewne nieprecyzyjne sformowania, skróty myślowe. *Proszę o wyjaśnienie co Pan rozumie przez termin „jakość struktury była słaba” np. str. 72 i 73 oraz „ze względu na więzy makrocyklu”, str. 73. Czy były podejmowane próby krystalizacji związków w innych rozpuszczalnikach/mieszaninach lub innymi niż odparowanie rozpuszczalnika metodami?*

Kolejnym zadaniem badawczym była próba wyjaśnienia wpływu podstawników znajdujących się w pozycjach „mezo” porfiryny na przebieg reakcji transmetalacji. Zmiana polegała na modyfikacjach podstawnika arylowego w pozycji 4 - zamianie grupy metoksylowej na chlor w dwóch z czterech podstawników fenylowych. Przeprowadzone syntezy prowadziły do uzyskania podobnych strukturalnie związków rodu, z wyższą wydajnością, ale i dodatkowymi izomerami strukturalnymi. Przedmiotem kolejnych badań były porfiryny zawierające dwa jony rodu w strukturze cząsteczki np. związek 149. Ten związek otrzymano jako wynik reakcji następczej, co zostało omówione w poprzednim rozdziale. Doktorant zbadał reaktywność monopochodnej w różnych warunkach eksperymentalnych transmetalacji. Wykonano szereg obliczeń metodą DFT w celu ustalenia najbardziej prawdopodobnej struktury krystalicznej związku 152a, w którym drugi jon rodu znajdował się, w formie kompleksu, w pozycji bocznej. Uzyskane związki poddane zostały wnikliwym analizom spektralnym z zastosowaniem spektrometrii mas o wysokiej rozdzielczości (HRMS), spektroskopii w podczerwieni (IR) i spektroskopii świetlnej w bliskim nadfiolecie oraz w zakresie światła widzialnego (UV-Vis). W wyniku tych pomiarów metodą HRMS uzyskano widma mas, błędnie nazywane „widmami masowymi”. Przeprowadzone analizy fizykochemiczne poparto obliczeniami DFT. Dalsze prace mgr. Vettera dotyczyły otrzymania układów bimetalicznych, w których oprócz jonu rodu obecne były jony platyny. W pierwszym etapie Autor przeprowadził transmetalację jednego z jonów telluru obecnego w ditelluroporfirynie jonem platyny, po czym do dalszej modyfikacji zastosował omawianą wcześniej metodę. Doprowadziło to do uzyskania oczekiwanego związku 159, w którym jon platyny występował na 2 stopniu utlenienia. Reakcja w gazowym chlorze prowadziła do utlenienia platyny do platyny(IV) (160), a proces można było odwrócić, co zostało udowodnione poprzez zastosowanie redukcji amalgamatem cyku. W celu ustalenia mechanizmu utlenienia i redukcji związek 159 poddano badaniom z zastosowaniem metody woltamperometrii cyklicznej. Doktorant przedstawił również syntezy heteroanalogów roda-porfiryn, w których w miejscu azotu znajdowały się odpowiednio atomy tlenu (161) lub siarki (163). W wyniku reakcji prowadzonych w obecności gazowego chlorowodoru otrzymał pochodne

ze sprotonowanym atomem azotu, w których ligand karbonylowy został zastąpiony przez ligand chlorkowy. Kolejne prace polegały na zbadaniu reakcji transmetalacji innych telluroporfirynoidów w warunkach zoptymalizowanych i przebadanych wcześniej oraz charakterystyce fizykochemicznej uzyskanych produktów.

Uważam, że trochę marginalnie została omówiona reaktywność uzyskanych pochodnych roda- i platynaporfiryn zawarta w tytule pracy. Proszę o komentarz w tej kwestii.

Zabrakło również uzasadnienia otrzymywania tak dużej grupy zmodyfikowanych porfiryn. Proszę o dyskusję: Czy zastąpienie telluru rodem lub rodem i platyną może wpłynąć, i jeżeli tak, to w jaki sposób na zastosowanie tego typu związków?; Do jakich procesów katalitycznych mogły by mieć one zastosowanie?; Czy obserwował Pan jakieś ciekawe właściwości spektroskopowe i fotochemiczne uzyskanych produktów?

Wyniki badań przedstawione przez Doktoranta, wkład pracy eksperymentalnej oraz badań i rozważań teoretycznych oceniam bardzo wysoko. Wykonana została ogromna praca, która przyczynia się do poszerzenia wiedzy na temat porfiryn i pozwala w przyszłości na racjonalne planowanie syntez porfiryn o ściśle określonych właściwościach. Ilości przeprowadzonych syntez prowadzących do otrzymania rodapochodnych porfiryn, które zakończyły się powodzeniem jest imponująca. Wyniki uzyskane przez Pana Grzegorza Vettera są ciekawe, a wytworzone związki stanowią cenne uzupełnienie biblioteki o nowe mono i bimetaliczne porfinoidy. Cele przedstawione w pracy zostały zrealizowane. Badania wnoszą również wiedzę na temat możliwości zastosowania metod rentgenograficznych, NMR i metod obliczeniowych do analiz skomplikowanych struktur przestrzennych i wyjaśnienia mechanizmów ich powstawania. Jest to bardzo solidna praca syntetyczna i żmudne studia dotyczące identyfikacji związków. Zwłaszcza, że niektóre pochodne i produkty uboczne uzyskiwane były z niewielką wydajnością. Analiza wyników badań fizykochemicznych wymagała ogromnej cikliwości i staranności. Interpretacja wyników nie budzi zastrzeżeń merytorycznych.

Praca pod względem edytorskim została zredagowana dobrze z dużą uważnością i starannością. Na pochwałę zasługuje również dbałość o graficzne przedstawienie struktur chemicznych oraz widm i wyników analiz. Do tekstu rozprawy zakradła się pewna liczba nieścisłości i błędów językowych. Jak np. wspomniane wcześniej skróty myślowe „jakość struktury była słaba” czy „ze względu na więzy makrocyklu”, „podstawniki mezo”. Dodatkowo pojawiły się niewłaściwe sformowania „uprotonowane na pierścieniu pirolowym”, „uprotonowana pochodna”. Protonowanie dotyczy tylko atomu azotu a nie całego pierścienia. Forma językowa „uprotonowanie” jest niepoprawna. W całej pracy stosowane jest sformowanie „na widmie”,

powinno być „w widmie”. Nie należy stosować pojęcia „widmo masowe”, w przypadku analiz wykonywanych metodą spektroskopii mas, powinno być „widmo mas”. Dodatkowo w tekście pojawia się niefortunne sformułowanie „w trakcie pomiaru widma masowego związku...”, co sugeruje, że przedmiotem pomiaru jest widmo.

Podsumowując stwierdzam, że Doktorant wykazał się umiejętnościami samodzielnego prowadzenia pracy naukowej i wykorzystania odpowiednich do przedmiotu badań technik. Zdobytą wiedzę wykorzystał do interpretacji i syntezy wyników badań. Praca doktorska pana mgr. Grzegorza Vettera zawiera wymagane w rozprawach doktorskich elementy nowości naukowej, co zostało dodatkowo udokumentowane artykułami opublikowanymi w czasopismach o zasięgu międzynarodowym znajdującymi się na liście filadelfijskiej.

Wyniki uzyskane przez Pana mgr. Vettera są oryginalne, a rozprawa wnosi wymagany wkład w rozwój chemii, w szczególności chemii metalaporfiryn. Zamieszczone uwagi mają charakter formalny i nie mają wpływu na pozytywną ocenę badań przedstawionych w ramach rozprawy.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca mgr. Grzegorza Vettera pt. „Porfirynoidy z wbudowanym pierścieniem rodacyklopentadienowym i platynacyklopentadienowym – struktura i reaktywność” spełnia wszystkie wymagania zawarte w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” i zwracam się do wysokiej Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie Pana mgr. Grzegorza Vettera do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Agnieszka Z. Wilczewska