



Warszawa, 20 września 2023.

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr. Sebastiana Koniarza

pt. „Kompleksy *N*-odwróconej porfiryny jako ligandy”

Praca doktorska mgr. Sebastiana Koniarza wykonana została na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego pod kierownictwem prof. dr. hab. Piotra Chmielewskiego. Praca obejmuje tematykę związaną z różnymi aspektami syntezy analogów porfiryn i ich kompleksów, oraz ich zaawansowaną charakterystykę strukturalną z wykorzystaniem arsenału metod badawczych od klasycznych metod spektroskopowych po metody chiralooptyczne i elektrochemiczne. W ramach tej ogólnej tematyki zespołu Doktorant podjął badania nad kompleksami *N*-odwróconej porfiryny, ze szczególnym naciskiem na otrzymanie kompleksów dwurdzeniowych – zawierających jon metalu w luce i na obrzeżach luki. Jego motywacją do podjęcia badań i wyznacznikiem ich nowatorstwa była mała liczba przykładów literaturowych kompleksów dwurdzeniowych dla *N*-odwróconej porfiryny, z czym, po przeczytaniu części literaturowej, jak najbardziej się zgadzam.

Praca doktorska jest skonstruowana w sposób klasyczny. W części literaturowej Autor dyskutuje znane właściwości *N*-odwróconej porfiryny oraz jej kompleksów. Przegląd związków kompleksowych jest wyczerpujący i systematyczny – podzielony w zależności od jonu metalu, obejmuje również kompleksy dwurdzeniowe – bezpośrednio związane z tematem rozprawy doktorskiej. Bardzo istotna jest konkluzja z tej części pracy, która wskazywała kierunek prac Doktoranta, a mianowicie fakt, że kompleksy dwurdzeniowe powstawały dla jonów metali na +3 stopniu utlenienia lub na +2 stopniu utlenienia dla pochodnych *C*-alkilowanych, co ma uzasadnienie strukturalne wynikające z obecności wolnej pary elektronowej na zewnętrznym atomie azotu. Ostatni podrozdział obejmuje przykłady kompleksów dwu- i wielordzeniowych klasycznych porfiryn i został wprowadzony przez Autora jako dodatek, uzasadniony faktem, że kompleksów *N*-odwróconych porfiryn jest zbyt mało, aby możliwe było dokonanie uogólnień. Mam w tym miejscu inne zdanie i uważam, że różnica strukturalna są zbyt duże, aby można było stosować jakiekolwiek analogie, ale na pewno „od przybytku głowa nie boli”.

W toku badań Doktorant otrzymał *N*-odwróconą porfiryne i jej pochodne, np. 3-piolo-, 3-tio- podstawioną pochodną, imidazolokarbachlorinę oraz pochodne *C*-, *S*- oraz *N*-alkilowane. W większości były to znane związki, ale Doktorant i tak często optymalizował warunki syntezy. Dla wszystkich ligandów Doktorant otrzymał bardzo dużą liczbę nowych związków kompleksowych, jedno i dwurdzeniowych, zawierających zarówno takie same jak i różne jony metali. Wszystkie te



kompleksy zostały scharakteryzowane za pomocą NMR, UV/Vis i metod elektrochemicznych oraz bardzo często określona została również struktura w cieple stałym. Doktorant wykonał ogrom systematycznej pracy eksperymentalnej, obejmującej zarówno bardzo wiele typów przeprowadzanych reakcji, wydzielanie produktów (w tym rozdział enancjomerów) i analizę strukturalną. Przeprowadzone eksperymenty są dobrze opisane, a dane analityczne dla otrzymanych produktów poprawne. Nie mam uwag merytorycznych co do zawartości pracy jak i interpretacji danych spektralnych. Uzyskane wyniki stanowią niewątpliwie istotny i bardzo obszerny wkład w obszarze chemii związków kompleksowych pochodnych *N*-odwróconej porfiryny.

Z edytorskiego punktu widzenia, praca jest dość staranna, a materiał graficzny jest czytelny. Zwraca jednak uwagę niekonsekwentne stosowanie wcięć akapitów, chaotyczny wykaz skrótów oraz brak numeracji związków w części literaturowej, przez co dyskusja nie zawsze była dla mnie jednoznaczna. Występuje również pewna liczba nieścisłości w opisie eksperymentów, która utrudniały szybką analizę (np. na Rys. 163 i 165 podane są objętości rozcieńczonego roztworu, a nie stężenia). Jednak, w zasadzie we wszystkich przypadkach, ostatecznie udawało mi się odnaleźć odpowiednie dane albo w tekście albo w części eksperymentalnej. Ilość błędów typu literówek lub błędów gramatycznych i interpunkcyjnych jest akceptowalna.

Cała praca napisana jest „żołnierskimi słowami” – podaje niezbędne informacje w sposób konkretny, bez rozwodzenia się nad kontekstem, potencjalnymi zastosowaniami czy też innymi wizjami przyszłego wykorzystania. Muszę przyznać, że po wstępnym zaskoczeniu, taki sposób prezentacji, w większości części pracy, bardzo mi się spodobał. W obecnych czasach, gdy w wielu publikacjach często więcej jest rozważań teoretycznych i eufemistycznych określeń niż materiału eksperymentalnego, konkretne podejście jest obiektywne, pozostawiając wszelkie subiektywne oceny czytelnikowi. Jednocześnie jednak zauważam, że taki sposób prezentacji sprawia czasami wrażenie dość ograniczonego, i pozbawionego szerszego oglądu sytuacji, i w niektórych częściach, np. w podsumowaniu oraz przed zdefiniowaniem własnych celów badawczych przydałoby się szersze spojrzenie, by czytelnik mógł docenić wagę problemu badawczego i, co najważniejsze, jego nowatorstwo. Ze względu na dość oszczędne komentarze, czasami brakowało mi kilku słów uogólnienia i interpretacji, i dlatego to właśnie interpretacji będą dotyczyć kwestie, które chciałabym przedyskutować z Doktorantem:

1. Jak wygląda stabilność otrzymanych kompleksów w warunkach normalnych?
2. Doktorant dyskutuje deformacje pierścienia porfirynowego i określa je jako marszczenie i falowanie – chętnie dowiedziałabym się czym te deformacje się różnią. W końcu 3 punkty definiują płaszczyznę, więc mając do dyspozycji tylko jeden dodatkowy pierścień nie ma zbyt wielu możliwości. Czy można wyciągnąć jakieś generalne wnioski co do rodzaju deformacji i jej zależności od rodzaju metalu? Czy deformacje te mają znaczenie dla właściwości, np. wpływają na absorpcję czy też na właściwości elektrochemiczne?



3. Co wynika z charakterystyki elektrochemicznej? Czy jakieś właściwości są zaskakujące, czy wszystkie są typowe? Czy można powiedzieć coś o wzajemnym wpływie centrów metali – czy zachowują się one jak dwa niezależne centra czy też się w jakiś sposób „komunikują”?
4. Co można powiedzieć o labilności konformacyjnej otrzymanych kompleksów – czy w przypadku deformacji pierścienia obserwowana jest jego inwersja?
5. Wreszcie – chętnie usłyszałabym dodatkowy komentarz dotyczący chiralności na centrach metalicznych. Na przykład dla związku **22** w obecności centrum na atomie węgla-21 i niepłaskiej koordynacji na atomie Ir z czterema różnymi podstawnikami można byłoby się spodziewać 4 izomerów, w tym dwóch par diastereizomerycznych. Doktorant rozdzielił wyjściowy substrat **10** na enancjomery, ale dalej po reakcji koordynacji irydu, możliwe są dwa diastereoizomery. Doktorant stwierdza, że koordynacja na obrzeżach zachodzi stereoselektywnie, ale czy ta stereoselektywność jest 100% i czy centrum stereogeniczne na Ir jest stabilne konfiguracyjnie i na jakiej podstawie została przypisana konfiguracja? Jak to wygląda w przypadku związków **23**, **25** i **26**?

Na koniec, chciałabym zwrócić uwagę na dobry dorobek publikacyjny Doktoranta. Jest on współautorem 7 publikacji eksperymentalnych i jednego rozdziału w książce. Nie jest, co prawda, powiedziane, które z tych publikacji są bezpośrednio związane z tematem rozprawy, a Doktorant jest pierwszym autorem tylko w pracy przeglądowej, niemniej jednak, i tak, jest to dobry dorobek jak na ten etap kariery naukowej.

Podsumowując, uważam, że praca doktorska mgr. Sebastiana Koniarza bez wątpienia spełnia wymogi dotyczące stopnia doktora nauk chemicznych. Doktorant wykazał się bardzo dobrym przygotowaniem merytorycznym, bardzo dobrą jakością pracy eksperymentalnej oraz umiejętnością analizy danych. Zaprezentował unikalny i bardzo obszerny materiał badawczy i udowodnił swoje kompetencje jako doświadczonego badacza wykorzystującego różnorodne nowoczesne metody badawcze. Dlatego wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Agnieszka Szumna

Agnieszka Szumna