

Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH

dr hab. inż. Marcin Sikora, prof. AGH

Kraków, 2019.11.12

Ocena:

1. osiągnięcia naukowego pt. „*Mechanizm wiązania metali w układach metal-ligand organiczny wyznaczony z wykorzystaniem rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej*”

oraz

2. osiągnięć naukowo-badawczych, dorobku dydaktycznego i popularyzatorskiego oraz współpracy międzynarodowej

dr. Marcina Tadeusza Klepki.

Ad 1. Przedstawione do oceny osiągnięcie habilitacyjne to cykl ośmiu wieloautorskich artykułów naukowych opublikowanych w latach 2012-2018 w czasopiśmie naukowym wydawnictwa Elsevier B.V. (Holandia). Ich punktem wspólnym jest zastosowanie techniki rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej w otoczeniu krawędzi absorpcji (XANES – *ang. X-ray Absorption Near-Edge Structure*) oraz w zakresie ponad krawędzią (EXAFS – *ang. Extended X-ray Absorption Fine Structure*) do badania lokalnej struktury atomowej w otoczeniu miedzi i cynku w związkach metalo-organicznych z pochodnymi kumaryny i benzofuranu oraz kwasów kumarynowych, fenoksyoctowego i benzooesowego. Cechą wspólną badanych materiałów jest trudność w uzyskaniu monokryształów, które mogłyby zostać poddane badaniom dyfrakcyjnym.

Dla określenia struktury badanych związków zaproponowana została metodologia bazująca na: (i) zaproponowaniu najbardziej prawdopodobnych koordynacji metali i konformacji molekuł w oparciu o badania widm UV-Vis i FTIR oraz struktury analogicznych układów dostępne w bazach krystalograficznych; (ii) optymalizacji geometrii i analizie energetyki molekuł w oparciu o formalizm funkcjonałów gęstości; (iii) modelowaniu widm spektroskopowych korzystnych energetycznie struktur z zastosowaniem formalizmu wielokrotnych rozproszeń; (iv) selekcji najbardziej

prawdopodobnych modeli strukturalnych poprzez porównanie z widmami XANES i/lub dopasowanie numeryczne do widm EXAFS.

Zastosowana metodologia pozwala nie tylko na weryfikację rodzaju ligandów i odległości międzyatomowych w pierwszej strefie koordynacyjnej metalu, ale również określenie geometrii wielościanów koordynacyjnych. Ponadto, w kilku przypadkach możliwe było również zbadanie uporządkowania w dalszych strefach koordynacyjnych, dzięki analizie wpływu wielokrotnych rozproszeń na subtelną strukturę krawędzi absorpcji oraz oscylacji EXAFS. Uzyskane informacje pozwoliły na stworzenie bardziej realistycznych modeli strukturalnych kompleksów miedzi i cynku i pogłębienie wiedzy na temat mechanizmów wiązania tych metali w układach z ligandami organicznymi. Dzięki temu możliwe będzie projektowanie i wytwarzanie nowych związków metaloorganicznych, które znajdą zastosowanie w nowych generacjach leków o silniejszej interakcji oraz niższej toksyczności.

Przedstawione osiągnięcie jest podzielone przez autora na cztery etapy, które są chronologicznie powiązane z ewolucją i stopniem złożoności wykorzystywanej metodologii badawczej.

- A. Prace H1, H3, i H4 przedstawiają klasyczne podejście, czyli weryfikację struktur materiałów pochodnych w oparciu o wykorzystanie modeli struktury określonych za pomocą badań dyfrakcyjnych. W ten sposób badano syntetyzowane elektrochemicznie kompleksy Cu^{II} z hydroksylowymi pochodnymi benzofuranu i kumaryny, jak również kompleksów Cu^{II} i Zn^{II} z pochodnymi kwasu benzofuranokarboksylowego. Dane strukturalne uzyskane z krystalografii rentgenowskiej posłużyły do budowy modelu wielościanów koordynacyjnych, których parametry zostały udokładnione za pomocą dopasowania numerycznego widm EXAFS z wykorzystaniem ścieżek jednokrotnego rozproszenia na atomach ligandów organicznych i (w wybranych przypadkach) metali. W przypadku tych prac badano również widma XANES, ale nie prowadzono ich analizy numerycznej, a jedynie porównawczą ze związkami referencyjnymi.
- B. Praca H2 przedstawia analizę struktury trzech kompleksów Cu^{II} z pochodnymi kwasów fenoksyoctowego i benzoowego, którą przeprowadzono w oparciu o modelowanie widm XANES przy użyciu formalizmu wielokrotnych rozproszeń zaimplementowanego w pakiecie obliczeniowym FEFF 9.5, a także w oparciu o dopasowanie numeryczne widm EXAFS z użyciem rozproszeń na atomach tlenu i węgla w dwóch najbliższych strefach koordynacyjnych. Wykorzystano model strukturalny zbudowany empirycznie na podstawie wyników badań spektroskopii podczerwieni i termogravimetrii oraz wykorzystaniu bloków strukturalnych obu kwasów, dostępnych w bazie *Cambridge Structural Database*. Uzyskane wyniki pozwoliły na zrozumienie mechanizmów umożliwiających wiązanie ligandów tlenowych i określenie geometrii wielościanów koordynacyjnych kationów cztero-, pięcio- i sześciokrotnie skoordynowanych, odpowiednio, płaskiego kwadratu, piramidy tetragonalnej i podwójnej piramidy tetragonalnej.
- C. Prace H5 i H6 przedstawiają analizę dwóch nowych kompleksów Cu^{II} z pochodnymi 7-hydroksykumaryny. W pracy H5 przedstawione są szczegóły syntezy, właściwości bakteriobójcze i mikrobiobójcze oraz charakterystyka strukturalna w oparciu o spektroskopię FTIR,

modelowanie struktury z użyciem DFT oraz dopasowanie widm EXAFS i XANES zebranych z mikroproszków. W oparciu o obliczenia w formalizmie funkcjonałów gęstości możliwa była weryfikacja zaproponowanych modeli strukturalnych i wyselekcjonowanie geometrii o najniższej energii całkowitej. Widma XANES tych struktur zostały zamodelowane przy użyciu pakietów FPMS i MXAN, a uzyskana zgodność jest doskonała. W pracy H6 widma eksperymentalne zostały zebrane dla kompleksów roztworzonych w DMSO i DMF. W wyniku przeprowadzonej analizy strukturalnej udowodniono, że pierwsza strefa koordynacyjna wokół metalu nie ulega zmianie pod wpływem rozpuszczalników. Natomiast analiza drugiej strefy koordynacyjnej pozwoliła na określenie mechanizmu wiązania cząsteczek rozpuszczalnika przez atomy tlenu lub siarki, oraz geometrii drugiej sfery koordynacyjnej. W przypadku pracy H6 analiza była oparta wyłącznie na dopasowaniu numerycznym widm EXAFS i bazowała na modelach koordynacyjnych zaproponowanych w H5.

- D. W pracach H7 i H8 prezentowane są możliwości pełnej metodologii opracowanej w ramach prezentowanego osiągnięcia habilitacyjnego. Prace te poświęcone są analizie struktury kompleksów Cu^{II} z pochodnymi kwasu kumarynowego i hydroksykumaryny. Wyjściowe modele strukturalne zostały opracowane w oparciu o wyniki spektroskopii FTIR i zweryfikowane przez obliczenia DFT (pakiet Gaussian). Widma XANES były modelowane przy użyciu pakietu FEFF 9.6 i porównane z wynikami eksperymentów synchrotronowych. Dla modeli strukturalnych o najlepszej zgodności przeprowadzono weryfikację wykonując dopasowanie numeryczne widm EXAFS dwóch stref koordynacyjnych uwzględniające zarówno rozpraszania jedno-, jak i wielokrotne.

Oceniając przedstawione osiągnięcie warto uświadomić sobie, że obserwowany w ostatnich latach znaczący postęp w projektowaniu nowych leków jest w dużej mierze wynikiem zastosowanie promieniowania synchrotronowego. W zdecydowanej większości przypadków jest to związane z możliwością uzyskania wysokorozdzielczych widm dyfrakcyjnych z kryształów molekularnych i szczegółowe zbadanie ich struktury atomowej oraz mechanizmów tworzenia wiązań. Również inne metody analityczne wykorzystujące promieniowanie rentgenowskie, takie jak SAXS, WAXS i spektroskopia absorpcji i emisji, były w wielu przypadkach bardzo przydatne, dostarczając danych uzupełniających.

Przedstawione osiągnięcie jest istotnym wkładem w metodologię badania struktury tych związków, dla których uzyskanie formy monokryształu jest niemożliwe lub bardzo trudne. Jest dowodem, że metody spektroskopii rentgenowskiej wsparte modelowaniem teoretycznym mogą być wystarczające do udokładniania złożonych struktur molekularnych, szczególnie w otoczeniu metali. Badania tego typu prowadzi się od ponad trzydziestu lat. W początkowym okresie wykorzystywano zazwyczaj informacje tylko z jednego zakresu widmowego, na przykład EXAFS (P. Thuery, *et al.*, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 851-855) lub XANES (C. Weidemann, *et al.*, *Chem. Phys.* **1989**, 136, 405-412). Bazując na porównaniu ze związkami referencyjnymi i modelowaniu teoretycznym w formalizmie multipletów atomowych lub jednokrotnych rozproszeń uzyskiwano informacje

o symetrii pierwszej strefy koordynacyjnej i formalnym stopniu utlenienia metali.

Bardziej kompleksowe podejście stało się możliwe w pierwszej dekadzie XXI wieku, dzięki rozwojowi oprogramowania do modelowania widm spektroskopii rentgenowskiej w oparciu o formalizm wielokrotnych rozproszeń (programy FEFF, MXAN, GNXAS, FDMNES, itp.) oraz łatwiejszemu dostępowi do komputerów o mocy obliczeniowej wystarczającej do prowadzenia obliczeń DFT dla molekuł złożonych z dziesiątek i setek atomów. To właśnie wtedy opublikowane zostały przełomowe prace, w których połączono modele strukturalne, optymalizację DFT, modelowanie XANES i fitowanie EXAFS w celu udokładnienia struktury lokalnej w związkach metaloorganicznych, zarówno w fazie stałej (np. J.F. Berry, *et al.*, *Science*, **2006**, 312, 1937) jak i ciekłej (np. P. Frank, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 4126).

W odniesieniu do powyższych faktów, zadziwiający jest brak, zarówno w autoreferacie jak i na listach referencji do prac H1-H8, odniesienia do osiągnięć innych badaczy struktury molekuł metaloorganicznych przy użyciu technik spektroskopii rentgenowskiej. Stąd bardzo niefortunnie brzmi sformułowanie użyte w pierwszym zdaniu rozdziału 4.7 autoreferatu, które w swej zbyt ogólnej formie przecenia zasługi habilitanta. Brak wystarczających odniesień do wyników uzyskanych przez innych badaczy jest również prawdopodobną przyczyną słabej rozpoznawalności prezentowanych wyników w obiegu międzynarodowym. Całkowita liczba cytowań prac H1-H8 wynosi 69 (na dzień sporządzania recenzji), z czego 44 to autocytowania.

Wszystkie artykuły z ocenianego cyklu zostały opublikowane w uznanych periodykach naukowych z zakresu fizyki chemicznej i chemii koordynacyjnej. Ich współczynnik cytowalności zawiera się w przedziale $1.9 < IF < 3.1$. Są to *Chemical Physics Letters* (prace H2, H3, H4, H6, H7), *Polyhedron* (H1), *Journal of Inorganic Biochemistry* (H5) oraz *Radiation Physics and Chemistry* (H8). Wszystkie prace są wieloautorskie. Marcin T. Klepka jest pierwszym autorem w pracach H2 i H5-H8. W tych pracach jego wkład jest przeważający. Przedstawione oświadczenia współautorów uznają również jego istotny wkład w powstanie pozostałych trzech prac potwierdzając, że był osobą odpowiedzialną za analizę widm spektroskopii rentgenowskiej i ich modelowanie.

W załączonej dokumentacji widoczny jest brak oświadczeń niektórych współautorów. Dotyczy to prac H1, H5 i H6 i oświadczeń następujących badaczy (w kolejności alfabetycznej): Agnieszka Czajkowska, Keisuke Hatada, Elżbieta Hejchman, Sonia B. Jimenez-Pulido, Jerzy Kossakowski, Hanna Kruszewska, Tadeusz Lis, Izabela Młynarczuk-Biały, Hanka Przybylinska.

Analiza zadań badawczych niezbędnych do opublikowania artykułów naukowych H1-H8 nie pozostawia jednak wątpliwości, że doktor Klepka miał wiodący lub bardzo istotny wkład w powstanie tych prac, zarówno w aspekcie koncepcji, koordynacji badań spektroskopowych, opracowania danych XANES i EXAFS oraz ich modelowania w formalizmie wielokrotnych rozproszeń, a także analizy i interpretacji uzyskanych w ten sposób wyników. Szkoda, że żaden z artykułów H1-H8 nie został opublikowany w czasopiśmie o wysokim

IF, bo niewątpliwie kilka z zaobserwowanych efektów na to zasługiwało. Mimo to wartość naukową przedstawionego osiągnięcia oceniam dobrze.

W mojej opinii cykl publikacji H1-H8 stanowi wymagane Ustawą osiągnięcie naukowe, uzyskane po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiące znaczny wkład autora w rozwój fizyki, w zakresie fizyki chemicznej związków metaloorganicznych.

Ad 2. Podstawę dorobku naukowego dr. Marcina Tadeusza Klepki stanowi współautorstwo blisko sześćdziesięciu publikacji naukowych w czasopismach indeksowanych w bazie Journal Citation Reports (JCR), z czego co najmniej 45 zostało opublikowanych po doktoracie. Na dzień sporządzenia opinii prace te były cytowane 508 razy (407 razy po wykluczeniu autocytowań). Ich czynnik wpływu wynosi $H = 13$. Ponadto habilitant jest współautorem ponad trzydziestu raportów naukowych podsumowujących wyniki eksperymentów synchrotronowych oraz unikalnej monografii pt. *Promieniowanie synchrotronowe w spektroskopii i badaniach strukturalnych* wydanej w roku 2011 przez Polskie Towarzystwo Promieniowania Synchrotronowego. Jest to niezły dorobek biorąc pod uwagę, że pierwsza publikacja habilitanta ukazała się w roku 2005. Szkoda jedynie, że brak w tym dorobku pozycji o wysokim współczynniku *IF*. Najbardziej prestiżowym czasopismem, w którym publikował habilitant, jest *Physical Review B* ($IF_{2013} = 3.664$).

Doktor Klepka uczestniczył w realizacji pięciu projektów badawczych, w tym trzech projektach współfinansowanych przez Komisję Europejską, typu POIG, projektu EU w ramach programu *CAPACITIES* finansującego innowacyjne centrum badawcze *EAGLE* w IF PAN. Był również kierownikiem grantu NCN SONATA oraz liderem lub współautorem trzynastu zrealizowanych projektów synchrotronowych.

Został wyróżniony za działalność naukową dwiema nagrodami zespołowymi przyznanymi przez Rektora Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego. W tej kategorii dorobku warto również wymienić zaproszenia do wygłoszenia referatów podczas międzynarodowych konferencji WCMB-2011 (Dailian, Chiny), ISSRNS 2014 i 2016 (Warszawa i Ustroń) oraz XAFS 2018 (Kraków) oraz 10 Jubileuszowego Krajowego Sympozjum Użytkowników Promieniowania Synchrotronowego KSUPS 2013 (Stalowa Wola). Wygłosił również dziewięć regularnych referatów konferencyjnych i był współautorem 137 innych prezentacji konferencyjnych.

Dr Marcin Tadeusz Klepka wykazuje się wyróżniającą działalnością organizacyjną. Jest członkiem Zarządu Polskiego Towarzystwa Promieniowania Synchrotronowego oraz członkiem International X-ray Absorption Society (IXAS). Był członkiem Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN (2015-2018) oraz członkiem komitetów organizacyjnych i/lub programowych ośmiu międzynarodowych konferencji i warsztatów naukowych. W przypadku warsztatów *New challenges and solutions for XAS data analysis* był przewodniczącym komitetu organizacyjnego dwóch edycji (2014 i 2015).

Z oczywistego powodu, którym jest zatrudnienie w instytucie badawczym PAN nieprowadzącym studiów I i II stopnia, działalność dydaktyczna i

popularyzatorska dr. Klepki była ograniczona do dwóch epizodów, do których zalicza się przeprowadzenie ćwiczeń z obsługi programu XANDA podczas warsztatów naukowych organizowanych przez IF PAN (2006) oraz prezentacji mikrosondy rentgenowskiej w ramach Festiwalu Nauki (2004). Jego dorobek dydaktyczny nieznacznie powiększa opieka na dwójką studentów-stażystów oraz czworgiem uczestników warsztatów badawczych organizowanych przez Krajowy Funduszu na Rzecz Dzieci. Dr Klepka jest obecnie promotorem pomocniczym w przewodzie doktorskim mgr Diany Kalinowskiej.

Habilitant był recenzentem manuskryptów przesłanych do *X-ray Spectrometry*, *Journal of Radiation Physics and Chemistry*, *Journal of Molecular Structure*, *Acta Physica Polonica A*, *Chemical Physics Letters*, *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences* oraz projektu książki dla wydawnictwa John Wiley & Sons, Inc. Recenzował projekt badawczy dla Narodowego Centrum Nauki (2013) oraz uczestniczył w pracach komitetów eksperckich w ramach konkursu *Innowator Mazowsza* (2015). Był doradcą merytorycznym twórców programu TVP *Patent na Patent*.

W ramach współpracy międzynarodowej uczestniczył w miesięcznym stażu przeddoktorskim na Uniwersytecie w Antwerpii. W ramach projektu *EAGLE* uczestniczył sześciokrotnie w krótkoterminowych stażach naukowych (5-14 dni) w ESRF (Grenoble), European XFEL (Hamburg) i synchrotronie Elettra (Trieste). W tym kryterium oceny istotny jest również udział w licznych sesjach pomiarowych w europejskich laboratoriach synchrotronowych: Hasylab (Hamburg), Bessy II (Berlin), MAX-lab (Lund), Elettra (Trieste) i ESRF (Grenoble).

Zarówno przedstawione osiągnięcie naukowe jak i dotychczasowe osiągnięcia naukowo-badawcze dr. Marcina Tadeusza Klepki są na dobrym poziomie. Wyraźnie słabszy jest dorobek dydaktyczny i popularyzatorski oraz współpraca międzynarodowa habilitanta. Jednak w mojej opinii całość przedstawionych osiągnięć spełnia kryteria wymagane dla wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego w obszarze nauk ścisłych zgodnie z obowiązującą w momencie złożenia wniosku Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) oraz odpowiednim Rozporządzeniem w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie dr. Marcina Tadeusza Klepki do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

