

dr hab. Paweł Korecki, prof. UJ
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Uniwersytet Jagielloński
Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków
Tel: +48 12 664 4627
e-mail: pawel.korecki@uj.edu.pl

Kraków 04.11.2019

Recenzja rozprawy habilitacyjnej
„Mechanizm wiązania metali w układach metal-ligand organiczny wyznaczony z
wykorzystaniem rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej” oraz
ocena dorobku naukowego pana dr Marcina Klepki

Wyznaczenie trójwymiarowej struktury atomowej (geometrycznej aranżacji atomów) jedynie na podstawie jednowymiarowych danych, jakimi są rozważane w habilitacji pana dr Marcina Klepki widma absorpcji rentgenowskiej (XAS), można określić mianem *mission impossible*. W przedłożonej mi do recenzji habilitacji Autor wprowadza metodologię badań, która pozwala na uzyskanie dodatkowych informacji o badanych systemach i w pełni scharakteryzować strukturę, a co za tym idzie mechanizm wiązania metali w układach metal-ligand organiczny. Te niezbędne dodatkowe informacje pochodzą zarówno z badań przeprowadzonych komplementarnymi metodami eksperymentalnymi, z obliczeń teoretycznych, czy też ze strukturalnych baz danych. W niniejszej recenzji analizuję cykl publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, najpierw pod względem formalnym, a następnie merytorycznym. W kolejnym punkcie oceniam dorobek naukowy habilitanta, a następnie stawiam wniosek końcowy.

1. Wymogi formalne

Rozprawę habilitacyjną pt. „Mechanizm wiązania metali w układach metal-ligand organiczny wyznaczony z wykorzystaniem rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej” stanowi cykl ośmiu publikacji z lat 2012-2018 oznaczonych symbolami od H1 do H8. Tematyka wszystkich prac osadzona jest w dziedzinie chemii fizycznej lub fizyki chemicznej. Publikacje są ściśle powiązane tematycznie. Wszystkie prace prezentują badania układów metal-ligand organiczny i we wszystkich pracach metoda rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej stanowi kluczowe narzędzie poznawcze do wyznaczenia mechanizmu wiązania metali w badanych układach. Wszystkie artykuły zostały opublikowane w specjalistycznych recenzowanych czasopismach wydawnictwa Elsevier z tzw. „listy filadelfijskiej”. Pięć prac ukazało się w czasopiśmie Chemical Physics Letters (IF $\approx$ 1.9), jedna praca w czasopiśmie Polyhedron (IF $\approx$ 2.3), a jedna praca w Journal of Inorganic Biochemistry (IF $\approx$ 3.2). Szczególnym przypadkiem jest najnowsza praca H8, która ma ciągle (na dzień pisania recenzji) status „in press” w czasopiśmie Radiation Physics and Chemistry (IF $\approx$ 2.0). Praca posiada jednak identyfikator DOI, jest dostępna online i można ją, z formalnego punktu widzenia, zaliczyć

do cyklu habilitacyjnego. Najlepiej cytowane prace z cyklu to, jak to zazwyczaj bywa, prace najstarsze, które uzyskały po kilkanaście cytowań każda.

Wszystkie artykuły są dziełami wieloautorskimi (od 4 do 10 autorów). W pracach H2, H5, H6, H7 oraz H8 habilitant jest pierwszym i równocześnie korespondencyjnym autorem. Swoją udział w tych publikacjach autor szacuje na 70%. W pozostałych publikacjach nazwisko habilitanta znajduje się na dalszych miejscach list autorów, a swój procentowy udział w powstaniu publikacji habilitant szacuje na 20-25%. Biorąc pod uwagę oświadczenia współautorów, szacunki habilitanta wydają się być bardzo realistyczne. Stosunkowo mały wkład procentowy w pracach H1, H3, i H4 można tłumaczyć faktem, że prace zawierają oprócz badań XAS, badania przeprowadzane innymi technikami a ich istotnym komponentem jest synteza badanych związków. Ustawa narzuca ważny warunek na rozprawę habilitacyjną, w przypadku gdy mamy do czynienia z pracami wieloautorskimi. Rozprawę musi stanowić np. cykl powiązanych ze sobą tematycznie artykułów, w którym habilitant opracował „wydzielone zagadnienie”, które jest „indywidualnym wkładem osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego”. W przypadku habilitacji dr Klepki mamy do czynienia właśnie z takim przypadkiem. Badania XAS układów metal-ligand organiczny są indywidualnym wkładem habilitanta.

Wobec powyższych faktów stwierdzam, że publikacje dr Marcina Klepki, stanowiące treść rozprawy habilitacyjnej, mogą być rozpatrywane jako podstawa do uzyskania stopnia doktora habilitowanego.

2. Publikacje stanowiące rozprawę

Poniżej omówię krótko prace wchodzące w skład habilitacji, główny nacisk kładąc na badania przeprowadzone lub koordynowane przez dr. Klepkę. Przyjmę podział i kolejność omawiania publikacji zastosowaną w Autoreferacie habilitanta. We wszystkich publikacjach widma absorpcji rentgenowskiej (EXAFS oraz XANES) mierzone były z użyciem promieniowania synchrotronowego, w geometrii transmisyjnej. Pomiary zaprezentowane w artykułach H1-H4 zostały wykonane na linii CEMO nieistniejącego już synchrotronu DORIS w DESY w Hamburgu. Pomiary przedstawione w H5 wykonano na linii I811 w Max-lab w Lund. Pozostałe eksperymenty przeprowadzono na linii XAFS, na synchrotronie Elettra w Triescie.

Prace H1 pt. „Synthesis and structural studies of novel Cu(II) complexes with hydroxy derivatives of benzo[b]furan and coumarin”, H3 pt. “Two coordination modes around the Cu(II) cations in complexes with benzo[b]furancarboxylic acids” oraz praca H4 pt. “Electrochemical synthesis and structural studies of zinc(II) complexes with derivatives of benzo[b]furancarboxylic acids” powstały we współpracy z grupą prof. Anny Kozioł z UMCS, która zsyntetyzowała kompleksy Cu(II) oraz Zn(II) z pochodnymi benzofuranu oraz kumaryny. W powyższych badaniach po jednym z kompleksów z całej serii udało się skryształizować co umożliwiło wyznaczenie ich struktury przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej. Większości kompleksów nie udało się jednak uzyskać w postaci krystalicznej. Fakt ten był motywacją do zastosowania spektroskopii XAS do ich zbadania. W pracach H1, H3 i H4 przeprowadzano stosunkowo prostą (standardową) procedurę analizy danych XAS. Pomiary EXAFS dostarczyły informację o lokalnej strukturze (odległościach międzyatomowych, liczbie i rodzaju atomów-sąsiadów), a pomiary XANES umożliwiły określenie stopnia utlenienia metalu. We wszystkich pracach udało się określić najbardziej prawdopodobny wielościan

koordynacyjny metalu. Najczęściej obserwowanym wielościanem był płaski kwadrat, składający się z czterech atomów tlenu pochodzących prawdopodobnie od grup hydroksylowych i acetylowych dwóch ligandów. W pracy H3 zaobserwowano także kompleks dwurdzeniowy, gdzie na każdy atom miedzi przypadają dwa ligandy skoordynowane monodentnie a wielościanem koordynacyjnym jest piramida tetragonalna

Co istotne, w powyższych pracach możliwe było bezpośrednie porównanie badań strukturalnych przeprowadzonymi dyfrakcją rentgenowską i spektroskopią XAS. W przypadku prac H1 oraz H4 wyniki były zgodne. W przypadku pracy H3 zaobserwowano różnice związane z wbudowywaniem się rozpuszczalnika w sferę koordynacyjną metalu, w procesie krystalizacji.

Praca H2 pt. „XAS studies on Cu(II) complexes with derivatives of phenoxyacetic and benzoic acids”, opublikowana we współpracy z prof. Wiesławą Ferenc z UMCS, przedstawia wyniki badań dla kompleksów Cu(II) z pochodnymi kwasów fenoksyoctowego oraz benzoesowego. W pracy analizowano ilościowo zarówno obszar EXAFS jak i obszar XANES z użyciem komercyjnie dostępnego kodu FEFF i metody prób i błędów. Stwierdzono, że badane kompleksy Cu(II) z badanymi ligandami mogą mieć różne struktury oraz wielościany koordynacyjne: płaskie kwadraty lub tetragonalne piramidy lub bipiramidy.

Prace H5-H8 poświęcone są badaniu kompleksów miedzi z pochodnymi kumaryny o potencjale farmakologicznym. Badania przeprowadzane były we współpracy z naukowcami z Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego, a finansowane były głównie z projektu NCN Sonata, którego habilitant był kierownikiem. Jak napisałem w pierwszych słowach recenzji, do wyznaczenia struktury z widm XAS potrzebna jest dodatkowa wiedza. Habilitant tą dodatkową wiedzę zdobywał „iteracyjnie” używając komplementarnych do XAS eksperymentalnych metod badawczych (np. analiza elementarna, FTIR), przeszukując strukturalne bazy danych oraz wykorzystując obliczenia DFT.

Prace H5 pt. „Synthesis, structural studies and biological activity of new Cu(II) complexes with acetyl derivatives of 7-hydroxy-4-methylcoumarin” oraz H6 pt. “XAFS study of bioactive Cu(II) complexes of 7-hydroxycoumarin derivatives in organic solvents” dotyczą syntezy i badań strukturalnych XAS kompleksów Cu(II) z pochodnymi hydroksykumaryny, przy czym praca H5 dotyczy związków w postaci mikrokryształicznych proszków, a praca H6 roztworów. Badane związki nie zostały uzyskane w formie monokryształicznej. Do analizy danych użyto po raz pierwszy, w analizowanym cyklu prac, obliczeń teoretycznych DFT. Obliczenia DFT znacznie przyspieszają procedurę analizy danych XAFS – pozwalają one zoptymalizować modele strukturalne oraz wykluczyć niekorzystne energetycznie modele. Badania strukturalne uzupełnione były badaniami mikrobiologicznymi i cytotoksycznymi. Dla kompleksów z niektórymi ligandami zaobserwowano aktywność grzybobójczą, porównywalną z popularnym lekiem Flukonazolem lub selektywność względem komórek raka prostaty.

Najciekawsze z punktu widzenia XAS wyniki dotyczą roli rozpuszczalników (DMSO/DMF) na strukturę kompleksów. Zaobserwowano interesujące wyniki świadczące o istotnej roli (lub w pewnych przypadkach jej braku) rozpuszczalnika na lokalną strukturę miedzi w kompleksach z ligandem organicznym na bazie hydroksykumaryny.

Prace H7 pt. “Structural studies of Cu(II) complexes with coumarin acid derivatives obtained using direct and electrochemical synthesis” oraz H8 pt. “Structural investigation of Cu(II) complexes with dibromo 7-hydroxycoumarin derivatives using methodology based on XAS” to kontynuacja badań w ramach projektu NCN habilitanta. Badane układy to kompleksy Cu(II) z pochodnymi kwasów kumarynowych oraz hydroksykumaryn z atomami Br jako podstawnikami. Niestety nie zanotowano

wymiernego wpływu atomów bromu na aktywność mikrobiologiczną kompleksów. W pracy stosowano klasyczną syntezę w roztworze jak i syntezę elektrochemiczną. Analiza EXAFS nie wykazała różnic strukturalnych w związkach syntezowanych różnymi metodami. Zaawansowane metody analizy danych z prąż H7 i H8 oraz modelowanie teoretyczne pozwoliły za to na zaproponowanie modeli struktury badanych związków.

3. Ocena dorobku naukowego

Pan dr Marcin Klepka stopień doktora uzyskał na podstawie rozprawy „Wyznaczenie składu pierwiastkowego oraz wiązań chemicznych materiałów o dużym nieporządku strukturalnym metodami spektroskopowymi”, realizowanej pod kierunkiem prof. dr hab. Krystyny Jabłońskiej. Od czasu doktoratu związany jest ze Środowiskowym Laboratorium Badań Rentgenowskich i Elektronomikroskopowych Instytutu Fizyki PAN. Jest On współautorem 60 publikacji naukowych indeksowanych przez Journal Citation Reports. Indeks Hirscha habilitanta wynosi 13, a Jego prace cytowane były 488 razy, w tym 401 razy bez uwzględnienia autocytowań. Wszystkie dane podałem na dzień pisanie recenzji. Powyższe wskaźniki bibliometryczne wskazują na dużą aktywność naukową habilitanta oraz na zainteresowanie środowiska naukowego Jego pracami.

Oprócz realizacji własnej tematyki badawczej, habilitant brał udział w badaniach strukturalnych materiałów półprzewodnikowych z użyciem rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej. Habilitant realizował również badania materiałowe z użyciem mikroskopii SEM/FIB. Dr Marcin Klepka wygłosił cztery wykłady zaproszone na międzynarodowych konferencjach i miał dziewięć wystąpień ustnych oraz dwadzieścia cztery konferencyjne prezentacje plakatowe. Od 2017 roku, habilitant jest członkiem zarządu Polskiego Towarzystwa Promieniowania Synchrotronowego. Od 2015 roku jest jednym z opiekunów doktoratu. W latach 2013-2017 habilitant kierował projektem badawczym NCN Sonata „Synteza oraz charakteryzacja kompleksów miedzi i srebra z pochodnymi kumaryny”. W latach 2004-2017 był kierownikiem siedmiu projektów badań synchrotronowych.

4. Wniosek końcowy

Artykuły naukowe wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej dr. Marcina Klepki wyjaśniają mechanizm wiązania metali w kompleksach metal-ligand organiczny i stanowią znaczny wkład do wiedzy o tego typu kompleksach. Pan dr Marcin Klepka udowodnił, że jest samodzielnym naukowcem, a Jego wniosek o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego w dziedzinie nauk fizycznych uważam za dobrze uzasadniony.

W związku z powyższym, wnioskuję o przyjęcie recenzowanej rozprawy jako rozprawy habilitacyjnej i dopuszczenie doktora Marcina Klepkę do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.



Paweł Korecki