

Prof. dr hab. Robert Podgajny
Grupa Wieloskładnikowych i Hierarchicznych
Architektur Molekularnych
Zespół Nieorganicznych Materiałów Molekularnych
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
tel. +48 (12) 663 24 59
E-mail: robert.podgajny@uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków, 04.07.2025

Opinia o pracy doktorskiej p. mgr Barbary Kubiak pt.

***Wybrane kompleksy tytanu(IV) i rutenu(III): synteza oraz fotoindukowana aktywność
katalityczna i biologiczna***

Wydział Chemii

przygotowanej pod kierunkiem p. dr. hab. Piotra Piszczka prof. UMK (*promotor*) oraz p. dr hab. Aleksandry Radtke, prof. UMK (*promotor pomocniczy*) na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.

Rozprawa doktorska została przygotowana w postaci autoreferatu złożonego z wprowadzenia oraz przewodnika po stanowiących jej podstawę sześciu artykułach naukowych **P.1-P.6** współautorstwa kandydatki, opublikowanych w istotnych czasopismach ujętych w bazie JCR. Przedłożono również pełnotekstowe wersje wszystkich artykułów wraz z zawartością plików informacji uzupełniających w przypadku prac **P.2-P.6**. Dysertacja dotyczy istotnych obszarów wiedzy w dyscyplinie *Nauki chemiczne*, zarówno z punktu widzenia naukowego, jak i z punktu widzenia zastosowania praktycznego, w odpowiedzi na aktualne wyzwania cywilizacyjne. Całość uzupełnia kompletny zestaw oświadczeń współautorów. Tekst pracy jest zwięzły i poprawny językowo, a rysunki strukturalne i tabele oraz wykresy przedstawiające wyniki badań aktywności fotokatalitycznej, przeciwdrobnoustrojowej i przeciwrzybiczej stanowią jego istotne uzupełnienie. W niektórych fragmentach jedynie można się doszukać pewnych nieścisłości, które zostaną wypunktowane w dalszej części.

Idąc za wymaganiami ustawowymi, poniżej odnoszę się do trzech zasadniczych elementów, które powinny być aktualnie uwzględniane w opiniach o pracach doktorskich.

- (i) uzasadnienie, czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Tematyka pracy jest ciekawa i dotyczy aktualnych wyzwań w obszarze zastosowania promieniowania słonecznego, ogólnodostępnego źródła energii odnawialnej, do eliminacji zanieczyszczeń organicznych, wynikających z działalności przemysłowej i rolniczej. Zastosowanie wielordzeniowych kompleksów koordynacyjnych na bazie szkieletów okso-tytanu(IV) (TOC) wydaje się być perspektywiczną odnogą zakrojonych na szeroką skalę badań nad modyfikacją przerwy HOMO-LUMO w samym TiO_2 . Różne kombinacje ligandów O-donorowych (tu alkoholowych i karboksylanowych) i ich stosunki ilościowe mogą prowadzić do modyfikacji stopnia kondensacji i stopnia podstawienia. Poprzez to modyfikowana jest odległość poziomów HOMO-LUMO, zarówno zwiększana, jak i zmniejszana, co może mieć wpływ na czułość faz kompozytowych na konkretne długości fali w procesie fotokatalitycznym. Podobnie, odpowiednio dostosowana sfera koordynacyjna jonów metalu może prowadzić do modyfikacji (1) struktury rdzenia, istotnej z punktu widzenia transferu ładunku, jak również (2) dystrybucji powierzchniowej gęstości elektronowej cząsteczek, istotnej z punktu widzenia adsorpcji zanieczyszczeń. Tutaj autorka powołuje się na szereg istotnych prac oryginalnych i przeglądowych w obszarze syntezy i badań takich kompleksów, m.in. autorstwa szeroko poważanego prof. Ulricha Schuberta, z uwzględnieniem prac najnowszych. Wykazała, również w praktyce, wiedzę na temat form strukturalnych TOC i warunków ich stabilności oraz znajomość dedykowanej strategii związanej ze specyfiką tworzenia kompleksów o mieszanej sferze koordynacyjnej na bazie alkoholów i karboksylanów, uwzględniającej proces estryfikacji i tworzenia cząsteczek wody *in situ*. Kandydatka wskazała również na podstawowe procesy zachodzące na różnorodnych preparatach mieszanych zawierających TiO_2 , jak również stosowne kompleksy z innymi metalami. Należy też zwrócić uwagę na znajomość metodyki tworzenia kompozytów z udziałem polimerów i procesów zol-żel. Istotny wkład w tło literaturowe mają też prace i ogólny warsztat i doświadczenie badawcze promotorów.

Niezależnie od powyższego, będę w dalszej części prosił o wyjaśnienie kilku kwestii związanych z przejściem od modelu materii tlenkowej, opisywanej teorią pasmową, do modelu odpowiedniego dla fazy z udziałem dyskretnych kompleksów koordynacyjnych.

- (ii) uzasadnienie, czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Uważna lektura oświadczeń współautorów pozwala jednoznacznie określić zakres obowiązków kandydatki, polegający na planowaniu syntezy i badań (P.2, P.4 i P.5), na powtarzalnym wykonaniu tychże czynności (P.1-P.6), jak również wiodący lub co najmniej istotny udział w zebraniu i analizie kompletu wyników oraz w przygotowaniu manuskryptów. Syntezy były wykonywane, zgodnie z wymaganiami w tej grupie związków chemicznych, w niełatwych warunkach beztlenowych. Autorka wdrożyła również uzyskiwanie kompozytów polimerowych z zastosowaniem np. poli(metakrylanu metylu) (PMMA) oraz poli(ε-kaprolaktanu) PCL. Charakterystyka podstawowa, zarówno preparatów bazowych i

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



kompozytów, obejmowała techniki badania składu pierwiastkowego (CHNS, SEM/EDS), stopnia uziarnienia i rozproszenia ziaren w kompozytach (SEM/EDS), spektrometrię mas ES-MS, techniki spektroskopowe: spektroskopie wibracyjne IR i Ramana (z funkcją mapowania), spektroskopię UV-Vis (tryb rozproszenia odbiciowego), spektroskopię EPR oraz testy fotokatalityczne. Istotna, a wręcz przeważająca część tych badań została wykonana przez autorkę samodzielnie. Niektóre tylko prace zostały zlecone w pracowniach wydziałowych jednostki macierzystej (np. wykonanie testów aktywności przeciwdrobnoustrojowych w pracach nr **P.1-P.4**, badania strukturalne metodą scXRD w pracach nr **P.2-P.5**, badania tworzenia aktywnych rodnikowych form tlenu metodą EPR kluczową dla weryfikacji wyników testów, czy też wykonanie istotnych obliczeń metodą DFT) lub w ramach współpracy między jednostkami naukowymi (uzyskanie kompozytów przy udziale bardziej zaawansowanych narzędzi stosowanych w przemyśle spożywczym oraz zbadanie właściwości mechanicznych preparatów w pracy nr **P.3**). Ponadto, w czterech pracach kandydatka jest współautorką korespondencyjną (**P.2, P.4-P.6**), w pięciu zajmuje pierwszą pozycję pośród autorów (**P.2-P.6**), w pierwszej pracy jedynie będąc drugim współautorem. Niezależnie, przegląd kolejnych prac odkrywa systematyczne rozszerzanie przez kandydatkę jej horyzontów myślowych, o czym będzie mowa niżej, w sekcji 3.

W związku z powyższym, nie ulega w moim odczuciu wątpliwości, że p. mgr Kubiak miała wiodący udział w wykonanej pracy badawczej i wykazała umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

- (iii) uzasadnienie czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Według bazy danych SCOPUS (wyciągi z dnia 3.07.2025), liczba opublikowanych prac uzyskanych przy użyciu filtra „TOC” AND „PMMA” lub podobnych względem ich obecności w tytule, abstrakcie i słowach kluczowych jest nieduża, od kilkunastu do dwudziestu kilku. To wskazuje na oryginalność podjętej tematyki badań. Cel pracy, wyartykułowany jako „Opracowanie syntezy nowych kompleksów oksotytanu(IV) (TOCs) wykazujących aktywność fotokatalityczną i przeciwdrobnoustrojową, zdolnych do działania w świetle widzialnym”, został w ogólności osiągnięty. Liczne z opisanych układów przekroczyły próg stosowny absorpcji, a niektóre z nich, opisane w artykule **P.6** weszły w zakres widzialny w sposób zdecydowany. Jakkolwiek, wejście to nie zawsze oznaczało maksymalną wydajność, ocenianą jakościowo w skali słaby-umiarkowany-silny, jak pokazuje tabela 6 na stronie 57. Tym niemniej, każda z prac wyłania pewien konkret. Może to być kompozyt lub grupę kompozytów o optymalnej aktywności fotokatalitycznej (względem standardowych barwników), przeciwdrobnoustrojowej czy przeciwgrybiczej (względem wybranych grup próbek testowych). Podobnie, w niektórych przypadkach uzyskane zostały istotne informacje dotyczące niezmienniej aktywności kompozytu i jego aktywności po wykonaniu kilku cykli procesów testowych. W każdym z

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



badanych przypadków obserwowano natomiast z dość dużym stopniem wiarygodności reprodukcję mikrokryształów TOC w obrębie kompozytów. W moim uznaniu, najbardziej efektywnym wynikiem w obrębie tego cyklu artykułów było uzyskanie oraz opis i charakterystyka funkcjonalności dla kompleksu **3 (P.6)** (rozumiem, że nr **2** w artykule **P.5?**). Wysoką aktywność skorelowano ze specyficznym rozkładem gęstości elektronowej, wykazującej praktycznie pełne wydzielenie obszarów przestrzeni o wysokiej gęstości elektronowej od obszarów deficytu gęstości elektronowej. (*Stosowne mapy potencjału elektrostatycznego nadają obrazowi wygląd konstrukcji origami niebo-piecko*). Cecha ta została opisana przy pomocy stosowanych w literaturze parametrów: powinowactwa elektronowego, twardości chemicznej oraz indeksów nukleofilowości (metody DFT) i okazała się być istotną z punktu widzenia efektywności adsorpcji barwników testowanych dalej względem rozkładu fotokatalitycznego. Podobnie, uzyskany kształt szkieletu okso-tytanowego oraz jakość sfer koordynacyjnych wpłynęła na zrównoważenie aktywności w świetle UV oraz świetle widzialnym, pomimo iż nie była ona optymalna w tej serii; najbardziej efektywne okazały się kompozyty kompleksów **2 (P.6)** (rozumiem, że nr **1** w artykule **P.5?**), z tym, że aktywność ta dotyczyła jedynie zakresu światła UV.

Z pewnością o wartości dysertacji stanowi fakt, że każda z kolejnych prac wprowadza istotną dla cyklu nowość strukturalno-funkcjonalną polegającą na wprowadzeniu (a) nietypowych dla TOCs ligandów z rodziny 9-fluorenokarboksylanów, (b) świadomej modyfikacji liczby atomów metali i kształtu rdzenia, (c) ligandów α -hydrokso-karboksylanowych wykazujących aktywność przeciwdrobnoustrojową i przeciwzapalną (d) polimeru poli(ϵ -kaprolakton) wykazującego istotną cechę biodegradowalności, czy (e) zestawu ligandów lub nowych w tej serii kompleksów Ru(III) pozwalających na bardziej efektywne rozszerzenie okna optycznego na zakres widzialny. Nie wszystkie próby prowadziły do oczekiwanych wyników, ale każda z prac pokazuje ciekawe informacje i pozwala wskazać produkt o zoptymalizowanych właściwościach.

W związku z powyższym, uznaję, że kryterium oryginalnego rozwiązania problemu naukowego również jest przez tę pracę spełnione.

Poniżej wskazuję zagadnienia wymagające w moim mniemaniu dodatkowej dyskusji oraz mniej istotne techniczne niedociągnięcia. Nie wykluczam przy tym, że odpowiedzi na niektóre z tych pytań uda się uzyskać już w ramach prezentacji podczas obrony.

1) Czy i w jakim stopniu jednostkowy proces fotokatalityczny znany dla faz TiO_2 (rys. 1) przypomina ten postulowany w przypadku kompleksów (rys. 4)? Innymi słowy, czy rozważa się tu rekombinację oksydacyjną, z udziałem dziur na szkielecie tlenkowym? Fraza na str. 19: „W trakcie tego procesu (fotowzbudzenia, *przyp. recenzenta*) zachodzi redukcja Ti(IV) do Ti(III), a uwolniony elektron reaguje z tlenem, który znajduje się w środowisku reakcji, co prowadzi do

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



generowania reaktywnych form tlenu” nie do końca jest jasna. Czy należy rozumieć, że „uwolniony elektron” pojawia się w procesie rekombinacji $Ti(III) \rightarrow Ti(IV)$ i transferu ładunku? Z jednej strony, badania wykonane techniką EPR wskazywały wyłącznie na obecność form O^- , O_2^- i $Ti(III)$, co uwidacznia ścieżkę redukcijną. Z drugiej strony zaś, cytowane przez autorkę pozycje literaturowe [78-80, 84] jak również niektóre prace cytowane w tych artykułach wskazują też na aktywną ścieżkę oksydacyjną, np. z udziałem H_2O_2 obecnym w odpowiednich układach. Wydaje się, że tego elementu może tutaj brakować. Proszę o wyjaśnienie tego wątku; łączy się on w pewien sposób z następnym komentarzem, ale pozostawiam kandydatce dowolność w łączeniu dyskusji obu problemów.

2) Widma EPR stanowią istotny element wyjaśnienia mechanizmu procesu fotokatalitycznego i bardzo dobrze, że zostały zmierzone i zinterpretowane. O ile jednak widma pokazane w pracy P.6 wykazują wyraziste profile, to niektóre charakterystyki w widmach zaprezentowanych w pracach wcześniejszych mogły sprawić kłopoty interpretacyjne. Proszę o komentarz w tej kwestii.

3) W jakim stopniu wybór klastrów TOC był podyktowany udanymi syntezami i uzyskaniem danych strukturalnych, a w jakim stopniu rzeczywistymi zamiarami autorki? Czy rozważane były klastry o liczbie rdzeni kilkanaście i więcej, w kontekście ogółu danych literaturowych? Na stronie 20 są wskazane trendy fotoaktywności faz opartych o takie obiekty i klastry o liczbie rdzeni rzędu kilkunastu dobrze „wypadają” w stawce. Proszę o dyskusję tego zagadnienia.

4) Proszę o bliższe określenie indywidualnych właściwości anionów karboksylowych stanowiących ligandy w syntezie TOC w kontekście funkcjonalności omawianych w dysertacji: dotyczy to reszty kwasu migdałowego, oraz reszt kwasów z grupy 9-fluorenokarboksylanów.

5) We wstępie (str. 26) i w dyskusji wyników (str. 52), w kontekście roli nagromadzenia gęstości elektronowej na powierzchni cząsteczek aktywnych, pojawia się aspekt chelatowania kationów obecnych w błonie zewnętrznej niektórych bakterii powodującego jej destabilizację. Czy te dwa ustępy w jakiś sposób się ze sobą łączą? Przy tej okazji autorka wyraża dosyć zdecydowane opinie na temat mechanizmów dominujących w jej układach. Do jakiego stopnia te opinie mogą być obiektywne, skoro w drugim z fragmentów nie towarzyszą temu cytowania literaturowe?

6) Na stronie 54 w dolnym akapicie wskazano, że adsorpcja błękitu metylenowego oraz fioletu krystalicznego (a może rodaminy B też?) na powierzchni kompleksów zachodzi dzięki powinowactwu atomów azotu barwników do bogatej w elektrony powierzchni. Patrząc na strukturę barwników, należałoby raczej wskazać, że chodzi o fragmenty kationowe, gdzie ładunek dodatni może być częściowo zlokalizowany na atomach N. Wydaje się, że cząsteczki te są znacząco różne nie tylko pod względem rozmiaru, ale również pod względem ilości i ułożenia atomów azotu oraz dystrybucji i możliwej delokalizacji efektywnego ładunku



dodatniego. Proszę o przedyskutowanie tej kwestii, z włączeniem porównania rozmiarów lub efektywnej średnicy tych cząsteczek i stosownej literatury, jeżeli stosowne dane są dostępne. Niezależnie, co należy przypomnieć, w pracy **P.6** autorka wskazała istotną korelację między zakresem ekspozycji gęstości elektronowej kompleksu **3**, a efektywną adsorpcją barwników.

7) Z kolei, testy fotokatalityczne wykazały największą aktywność dla kompozytu związku **2** (rozumiem, że chodzi o związek **1** z pracy **P.5?**), co wyjaśniono efektywnością w transferze ładunku. Czy da się to jakoś skonfrontować ze strukturami kompleksów **1-3**?

Uwaga techniczna:

8) Na stronie 58 padają dwa sprzeczne stwierdzenia na temat liganda 9-hydroksy-9-fluorenokarboksyłowego: raz zwiększa on, a raz zmniejsza przerwę HOMO-LUMO, wpływając odpowiednio na właściwości fotokatalityczne. Proszę o uściślenie.

Wydział Chemii

Podsumowując, w mojej opinii przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska p. mgr Barbary Kubiak spełnia wszelkie wymogi stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora nauk chemicznych określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*. Postawione cele pracy zostały bez wątpienia osiągnięte i wnoszę o dopuszczenie p. mgr Barbary Kubiak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Już poza kryteriami oceny pracy doktorskiej, chciałbym docenić aktywny udział p. mgr w konferencjach naukowych Kubiak w postaci 3 prezentacji ustnych i 9 prezentacji plakatowych, jak również udział w krajowym zgłoszeniu patentowym i w realizacji 5 projektów badawczych (2x wykonawstwo w dużych projektach NCN i MNiSW oraz 3x kierownictwo w grantach uzyskanych jednostki macierzystej). Uczestniczyła też organizacji konferencji naukowych organizowanych przez Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu.

Prof. dr hab. Robert Podgajny

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl