

Jacek Waluk

IChF PAN

Warszawa, 27.10.2017

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr Bartosza Kaloty:

Synteza i badania spektroskopowe wybranych związków kompleksowych lantanowców(III) do luminescencyjnego oznaczania tlenu i temperatury

Porfiryny, słusznie nazywane „pigmentami życia” ze względu na ważną rolę, jaką odgrywają w procesach biologicznych, stanowią jeden z najpopularniejszych wśród chemików obiektów badań, zarówno podstawowych, jak i o charakterze aplikacyjnym. Te ostatnie często wykorzystują charakterystyczne właściwości spektroskopowe i fotofizyczne porfiryn: silną absorpcję elektronową w świetle widzialnym, wydajne przejście do stanu trypletowego, czy też efektywną generację tlenu singletowego. Porfiryny stosowane są m. in. jako sensybilizatory w terapii fotodynamicznej, jako składniki tzw. pamięci molekularnych, czy wreszcie jako czujniki: tlenu, ciśnienia, temperatury, pH. I właśnie do tego nurtu nawiązuje praca doktorska Pana mgr Kaloty, której promotorem był prof. dr hab. Mikhail Tsvirko, a promotorem pomocniczym dr Agnieszka Mikus-Ostrowska. Rozprawa realizowana była w Instytucie Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie oraz w Zakładzie Syntezy Organicznej Uniwersytetu Przyrodniczo-Humanistycznego w Siedlcach. Celem była synteza i zbadanie właściwości (głównie luminescencyjnych) związków, które potencjalnie nadają się do zastosowania w oznaczaniu tlenu oraz jako czujniki temperatury. Obiektami badań były głównie, ale nie wyłącznie, porfiryny.

Układ rozprawy jest tradycyjny. Po wstępie, w którym Autor przedstawia wprowadzenie do tematyki rozprawy, jej cele oraz strukturę, następuje część literaturowa. Znajdujemy w niej podstawowe definicje fotofizyki, omówione w kontekście opartego o pomiary luminescencji oznaczania tlenu. Autor opisuje także strukturę i właściwości porfiryn, a w szczególności ich kompleksy z lantanowcami. W dalszej części przedstawia luminofory czule na tlen. Rozdział kończy omówienie luminescencyjnych metod oznaczania stężenia

tłenu, ze wskazaniem ważnej roli, jaką w tym obszarze odgrywają porfiryne kompleksy lantanowców. Warto w tym miejscu dodać, że doktorant i jego promotor są autorami dwóch prac przeglądowych poświęconych tej tematyce.

Następne trzy rozdziały zawierają wyniki badań własnych doktoranta. Rozdział 3 przedstawia wyniki prac syntetycznych. Autor zoptymalizował proces otrzymywania porfirynowych kompleksów lutetu(III) z odpowiednich porfiryn nie zawierających metalu wewnątrz, badając wpływ takich parametrów jak rodzaj użytego rozpuszczalnika, temperatura i ciśnienie. Najważniejszym wynikiem okazało się opracowanie wydajnej (88%) i szybkiej metody syntezy kompleksów dzięki użyciu sulfolanu w wysokiej temperaturze (285°C) jako rozpuszczalnika. Z sukcesem przetestowano także metodę syntezy pod wysokim ciśnieniem w roztworach 1,2,4-trichlorobenzenu. Niższa wydajność w tym wypadku jest kompensowana łatwością wyodrębnienia produktu z mieszaniny poreakcyjnej oraz możliwością odzyskiwania substratu.

Uzyskane powyższymi metodami kompleksy lutetu(III) z różnymi porfirynami wykazują fosforescencję z maksimum około 770 nm. Jest to optymalny obszar spektralny dla zastosowań biologicznych czy medycznych, ze względu na stosunkowo dobrą przepuszczalność tkanek w tym zakresie. Równie ważnym parametrem jest długi czas zaniku fosforescencji, co może pozwolić na dokładne oznaczanie małych ilości tlenu.

Tematyka oznaczania tlenu kontynuowana jest w następnym rozdziale, w całości poświęconemu badaniom spektralnym i fotofizycznym. Autor porównał kompleksy lutetu i gadolinu dla trzech ligandów: (i) 3,8,13,18-tetraetylo-2,7,12,17-tetrametyloporfiryny; (ii) 5,10,15,20-tetrakis(*p*-tolilo)porfiryny oraz (iii) tetrabenzoporfiryny. Związki te wykazują zarówno fosforescencję jak i fluorescencję, co stwarza możliwość oznaczania tlenu na podstawie stosunku intensywności sygnałów dwóch emisji pochodzących od tego samego chromoforu. Taka metoda wewnętrznej kalibracji pozwala na wyeliminowanie wielu czynników zakłócających pomiar, co skutkuje lepszą dokładnością.

Kompleksy lutetu charakteryzują się większą czułością na tlen niż ich odpowiedniki gadolinowe. Z kolei spośród ligandów najlepsza wydaje się tetrabenzoporfiryna, ze względu na największą wydajność kwantową fluorescencji.

Trzeci i ostatni rozdział omawiający badania własne nie dotyczy porfiryn. Autor proponuje w nim nowy materiał sensorowy oparty na luminescencji β -diketonianowego

kompleksu europu(III) umieszczonego w matrycy z trój octanu celulozy. Badania tego układu pokazały jego dużą czułość na temperaturę, o 20% lepszą od opisanych w literaturze podobnych materiałów, a także stabilność sygnału niezależną od kierunku zmian temperatury. Zaproponowano możliwość użycia badanego kompleksu, zarówno do samodzielnego użycia jako czujnika temperatury, jak i w tandemie z luminoforem wrażliwym na tlen. Tego rodzaju system pozwalałby na jednoczesny wiarygodny pomiar temperatury i stężenia tlenu.

Wyniki badań własnych przedstawione zostały jasno i logicznie, nie mam większych uwag krytycznych. Może warto byłoby pokusić się o próbę wyjaśnienia, dlaczego właśnie sulfolan okazał się tak dobrym otoczeniem dla wydajnego kompleksowania lutetu ligandem porfiryńowym, a także dlaczego związki o strukturze symetrycznej uzyskuje się z większą wydajnością niż niesymetryczne. Innego typu uwaga dotyczy niezależności wydajności fluorescencji od temperatury. Autor postuluje takie zachowanie, a w Tabeli 4.1 znajdujemy dokładnie takie same wartości wydajności w temperaturach 25 i -196°C dla sześciu różnych chromoforów porfiryńowych. Jest to wynik tak niecodzienny, że sugeruje raczej założenie stałości wydajności niż jej pomiar. Sprawa ta niewątpliwie wymaga wyjaśnienia.

Na stronie 79 długość fali 766-768 nm zdaniem autora odpowiada bliskiej podczerwieni. Jest to nieprawda, nasze oczy całkiem dobrze widzą w tym zakresie.

Charakterystykom spektralnym otrzymanych przez autora porfiryń (rozdział 3) brakuje wartości ważnego parametru: współczynników absorpcji. Podano jedynie długości fal odpowiadające maksimum absorpcji.

W części literaturowej znalazłem kilka nieścisłych informacji. Pierwsza dotyczy skal czasowych relaksacji oscylacyjnej i konwersji wewnętrznej (błędnie nazywanej przez autora przejściem międzysystemowym). Czytamy na str. 23-24, że ten ostatni proces jest wolniejszy. Na ogół jest jednak odwrotnie. Z kolei na str. 26 zdefiniowano czas τ_{nr} jako odwrotność stałej szybkości przejścia bezpromienistego do elektronowego stanu podstawowego. Jest to oczywiście nieprawda, w szczególności w przypadku porfiryń, gdzie dominującym kanałem dezaktywacji bezpromienistej jest populowanie stanu trypletowego.

Nie zrozumiałem, co autor ma na myśli mówiąc o makrocyklu π -elektronowym $C_{12}N_4$ (str. 31). Na tej samej stronie znajdujemy też niepoprawną informację o liczbie π -elektronów w porfiryńie.

Strona redakcyjna rozprawy robi znakomite wrażenie. Praca napisana jest niemal bezbłędnie, szata graficzna jest bez zarzutu. Trochę razi używanie pojęcia „ilość” zamiast „liczba” oraz „transfer energii” (str. 52). „Świetlistość” (str. 51) to zapewne jasność. Zamiast „absorpcja trypletowo-trypletowa” powinno być (str. 51) „absorpcja tryplet-tryplet”. Świetnym pomysłem jest oznakowanie numerów stron poszczególnych rozdziałów różnymi kolorami. Czytając rozprawę miałem wrażenie, że jej przygotowanie sprawiało autorowi przyjemność.

Podsumowując, Pan mgr Kalota umiejętnie połączył prace syntetyczne i spektroskopowe prowadzące do otrzymania i scharakteryzowania ciekawych związków, które w przyszłości mogą znaleźć zastosowanie w urządzeniach sensorowych. Warto podkreślić, że wyniki zostały już opublikowane w pięciu pracach w międzynarodowych czasopiśmie. Były też przedmiotem ośmiu komunikatów konferencyjnych. Nie mam wątpliwości, że rozprawa spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane pracom doktorskim (ustawa z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy - Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw (Dz.U. 2011 nr 84 poz. 455)). Wnioskuje o dopuszczenie mgr Bartosza Kaloty do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jacek Waluk

