

ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce, tel./fax: (025) 643 11 66, e-mail: wns@uph.edu.pl

Siedlce, 03 marca, 2017 r.

Stanisław Ostrowski
Uniwersytet Przyrodniczo–Humanistyczny w Siedlcach,
Wydział Nauk Ścisłych

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Iwony Marii RUTKOWSKIEJ,
zatytułowanej
"Charakterystyka spektroskopowa i struktura elektronowa sześciokoordynacyjnych
kompleksów Fe-porfiryn zawierających ligandy imidazolu, histydyny i β -pikoliny"**

Rozprawa doktorska **mgr inż. Iwony M. Rutkowskiej** dotyczy badań sześciokoordynacyjnych kompleksów oktaetyloporfiryny z jonem żelaza Fe^{3+} . Ze względu na swoje właściwości spektroskopowe i obecność tego typu układów (choć bardziej złożonych) w przyrodzie, są one niezwykle ważne i w ostatnim czasie budzące spore zainteresowanie badaczy z różnych dziedzin.

Praca została wykonana w Instytucie Fizyki Politechniki Częstochowskiej, a promotorem rozprawy jest prof. Kazimierz Dziliński (promotorem pomocniczym – dr inż. Marcin Jarosik). Mieści się ona w obszarze zainteresowań promotora.

Doktorantka wybrała do badań trzy modele w/w sześciokoordynacyjnych kompleksów oktaetyloporfiryny: (a) z imidazolem, (b) z β -pikoliną i (c) z histydyną. Doniesienia literaturowe dotyczące badań tych związków są ubogie; informacje na temat syntezy – szczerkowane, zwykle nie pozwalające odtworzyć syntezy. Kompleks z histydyną był nieznanym. Literatura jest fragmentaryczna, mało jest spójnych prac dotyczących wszelkich porfiryn tego typu, które obejmowałyby badania z użyciem możliwie szerokiego wachlarza metod eksperymentalnych, dodatkowo wspartych badaniami teoretycznymi. A właśnie to jest w tej pracy.

Wybór tematyki, a także narzędzi badawczych, uważam za właściwy, trafny i wystarczający na pracę doktorską. Choćby dlatego, że niezależnie od elementów czysto poznawczych i naukowych kompleksy porfiryny z jonami żelaza połączonego dodatkowo z dwoma pierścieniami imidazolu stanowią proste układy modelowe, głównie cytochromów-*b*, które w żywych organizmach (ludzi i zwierząt) są odpowiedzialne za przenoszenie ładunków elektrycznych. „Najbliższe życia” są kompleksy z naturalnym aminokwasem histydyną. Te ostatnie zdania to także odpowiedź na pytanie: dlaczego porfiryny? Tego wyboru do pełnienia kluczowej roli w ważnych dla życia procesach na poziomie molekularnym dokonała za nas Natura. Teraz chodzi o to, by zgłębić tajemnice tego wyboru i poznać mechanizmy działania, na które wpływ ma zarówno rodzaj, jak i liczba koordynowanych ligandów. Pomocna w zrozumieniu będzie także znajomość struktury elektronowej jonu żelaza w tych układach.

Główne cele pracy koncentrowały się na:

- po pierwsze, zbadaniu zależności pomiędzy strukturą molekularną a elektronową trzech sześciokoordynacyjnych kompleksów żelazooktaetyloporfiryny;

- po drugie, określeniu wpływu ligandów osiowych (imidazol, histydyna, β -pikolina) na konfigurację elektronową jonu żelaza Fe^{3+} ;
- po trzecie, podaniu możliwie pełnej charakterystyki spektroskopowej i struktury elektronowej wymienionych na wstępie związków modelowych.

Muszę jednak stwierdzić, że Autorka nie sformułowała ich w sposób zwięzły. Niepotrzebnie zaopatrzyła objaśnieniami i dodatkowymi informacjami, które i tak pojawiają się w innych częściach pracy.

Recenzowana praca doktorska zawiera badania doświadczalne wspomnianych wcześniej układów takimi metodami spektroskopowymi jak ^1H NMR, EPR, spektroskopia Mössbauera i elektronowa spektroskopia absorpcyjna. Ponadto, obejmuje pomiary za pomocą spektrometrii mas i pomiary magnetyczne. Badania mocno podbudowane są obliczeniami teoretycznymi. Praca zawiera także część syntetyczną, co w doktoracie z fizyki jest chyba rzadkością i zasługuje na szczególne podkreślenie – zwłaszcza, że rozwiązywany problem nie był trywialny.

W obszernym *Rozdziale 1* (79 stron), który można nazwać literaturowym, mamy przegląd stanu badań sześciokoordynacyjnych żelazoporfiryn. Trudno go jakoś zdefiniować tematycznie. Właściwie jest to szczegółowe omówienie platformy badawczej, która została zastosowana w dalszych częściach pracy. Obejmuje on fizykę, chemię, biologię, elementy medycyny i mikro- oraz optoelektroniki, a także wykorzystujące te nauki technologie. Dla każdego Czytelnika będzie bardzo pomocny, ponieważ właśnie tutaj Autorka wprowadza większość pojęć i wzorów (chemicznych i matematycznych) niezbędnych do studiowania pracy. Kilka uwag szczegółowych do tej części. Na *Rys. 1.3* wszystkie związki są porfirynoidami, ale porfiryną jest tylko protoporfiryna IX (wbrew temu, co jest podane na stronie poprzedniej). Objaśnienie konformacji siodłowej (to samo dotyczy innych konformacji) generalnie jest dość zawile i chyba nie koresponduje z *Rys. 1.4b*. Hem-a na str. 27 narysowany jest jako racemat, a hem-a to izomer o konfiguracji absolutnej (S) (na atomie węgla w bocznym łańcuchu z grupą OH). Odsyłając do informacji o przyznanej Nagrodzie Nobla (na str. 44; pozycja [114] w spisie literatury), Autorka zacytowała pracę ogłoszoną drukiem w roku 1987. Tymczasem Nagroda została przyznana dopiero w roku 1991.

Na stronie 61 (i dalszych) omawiane są widma EPR niskospinowych kompleksów hemowych trzech typów. Dobrze by się stało, gdyby obok widm Autorka dała przykładowe struktury przestrzenne kompleksów. Sprawdziłem w tekstach źródłowych; niestety, większość autorów podaje tak samo. Ale nie wszyscy. Na przykład w pracy O.Q. Munro (*J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 935) są i rysunki, i struktury rentgenograficzne (diagramy ORTEP). Na końcu tego rozdziału są omówione metody stosowane w obliczeniach kwantowo-mechanicznych (półempiryczne, *ab initio*, DFT).

Wróćmy jeszcze do początku pracy. Na stronach 5/6 podany jest wykaz skrótów oraz odpowiednie nazwy dla badanych kompleksów. I z tym Doktorantka sobie nie poradziła. Podam tylko jeden najprostszy przykład, bo nie sposób komentować wszystkich przypadków: Fe(III)(OEP)Cl to jest chlorek oktaetyloporfirynianu żelaza(III), a w wykazie znajdziemy 'Fe-oktaetyloporfiryna z ligandem chloru'. Fraza 'z ligandem chloru' nie może być zaakceptowana jako część nazwy. Poza tym, nie dowiedzieliśmy się jaki jest stopień utlenienia żelaza w tym związku.

Część pracy poświęcona badaniom własnym (trzy rozdziały), obejmuje 77 stron. Otwiera ją rozdział syntetyczny. Dwa kompleksy do badań (z imidazolem i β -pikoliną) zostały otrzymane na zamówienie na zewnątrz (w Instytucie Fizyki Białoruskiej Akademii Nauk w Mińsku). Z syntezą najtrudniejszego do otrzymania układu, z histydyną, Doktorantka musiała radzić sobie sama. Przed rozpoczęciem prac osobiście oceniłbym, że powodzenie tej syntezy może być jedynie szczęśliwym zbiegiem okoliczności. Nawiązując współpracę z dr A. Mikus z UP-H w Siedlcach, Autorka poradziła sobie (o

szczegółach za chwilę). Podaje, że kompleks z histydyną otrzymano w/g zmodyfikowanej procedury. Myślę, że można ją śmiało nazwać nową, opracowaną procedurą, ponieważ ostateczny sukces sprowadza się do skutecznego wyodrębnienia produktu. A to nie było łatwe.

Związek modelowy udało się otrzymać; wprowadzie z niewielką wydajnością, wprowadzie nie do końca czysty (co Doktorantka przyznała z pełną uczciwością), ale pomiary spektroskopowe wskazują na jego zakładaną strukturę. Być może jest to uchylenie drzwi dla dalszych badań w przyszłości. Została bowiem zgromadzona określona wiedza na ten temat. Od strony warsztatowej nie mam uwag do prowadzenia syntezy, chociaż w publikacjach poświęconych syntezie organicznej trochę inaczej konstruuje się tekst: wyniki, dyskusja, część doświadczalna. Tutaj mamy większe wymieszanie, ale nie zapominajmy, że jest to praca doktorska z fizyki.

Na marginesie rozważań dotyczących syntezy, chciałbym zauważyć, że odesłanie do artykułu o charakterze przeglądowym oznaczonego jako [272] nie jest najszcześliwsze. Nie ma w nim konkretnych procedur, w/g których dałoby się syntezę powtórzyć. Mam jeszcze uwagę ogólną. Doktorantka praktycznie w całej pracy podaje wzory (i prowadzi dyskusję) dla zasadniczego zrębu kompleksów, zapominając o przeciwjonach. To zaniedbanie, które może być brzemienne w skutkach. Przez moment sądziłem (z przerażeniem!), że analizy elementarne badanych modeli są podane dla kationów (str. 95). Rzecz niemożliwa do określenia, ale tak jest zapisane. Po przeliczeniu wyników, odkryłem, że chodzi o odpowiednie nadchlorany.

Dalsza część pracy ma charakter: (a) po pierwsze, dowodowy (zebranie argumentów, że wszelkie metody potwierdzają strukturę badanych kompleksów), (b) po drugie, z naukowego punktu widzenia, poznawczy – podana jest możliwie pełna charakterystyka spektroskopowa i magnetyczna tych układów. Pominę w recenzji sprawy oczywiste, odniosę się jedynie do pewnych kwestii dyskusyjnych.

Widma MS (technika ESI) wszystkich związków modelowych były praktycznie identyczne, ponieważ ligandy osiowe w trakcie pomiaru bardzo łatwo odrywały się. Dociekliwy eksperymentator zwróci uwagę na każdy szczegół. Tak było w tym przypadku. Doktorantka oszacowała od ręki dla ligandów osiowych energię wiązania Fe–N_L. Obliczenia DFT w programie ADF dały wartości pomiędzy 0.96–1.52 eV, czyli raczej małe. Energia wiązania Fe–N_L w odpowiednim kompleksie z *m*-TPP także znalazła się w tym przedziale (1.179 eV), a wyznaczona dla tego przypadku długość wiązania wyniosła aż 2.35 Å (patrz str. 110). Przeliczając to na wartości, którymi posługują się chemicy, zwłaszcza chemicy organicy, jest to ok. 90-150 kJ/mol. Ligandy miały więc prawo się odrywać. Dość powiedzieć, że w „starej” metodzie EI (by skutecznie pozrywać wiązania) bombardowano cząsteczki energią rzędu 70 eV. W opisie pojawia się jedna niezręczność: „obliczone wartości energii mają [...] przybliżony charakter”. Przybliżony charakter mogą mieć raczej obliczenia, a nie wartości.

Szczególną nietrwałość kompleksu z histydyną Autorka wiąże z obecnością grup COOH i NH₂; i trafnie próbuje wyjaśnić możliwością występowania wiązania wodorowego. No to przyjrzyjmy się teraz kompleksowo sytuacji. Wiązanie wodorowe to energia rzędu 10-50 kJ/mol. Biorąc pod uwagę te dwa przedziały energetyczne (energia wiązania ligandu z metalem / wiązanie wodorowe), można powiedzieć, że diskutowany efekt odgrywa istotną rolę i otwiera drogę do rozpadu sześciokoordynacyjnego układu.

Ale w rozważaniach Doktorantka poszła za daleko, ponieważ jeszcze oszacowała energię jonizacji kompleksu, co w tym przypadku miało dać odpowiedź, czy możliwy jest pomiar jonu molekularnego. Na podstawie obliczonych wartości energii wniosek był taki, że łatwiej oderwać ligandy osiowe niż zjonizować kompleks. To prawda, ale bez żadnego wpływu na widmo MS, ponieważ kompleks od samego początku jest dodatnim jodem gotowym do pomiaru, a fakt, że labilne ligandy nie przetrzymują warunków pomiarowych i odrywają się, to sprawa całkowicie niezależna.

Ważną rzeczą w dysertacji to obliczenia teoretyczne. Są bardzo pomocne. Uzupełniają badania i pomagają wyjaśnić wiele kwestii. Na przykład, obliczono i podano w pracy względną zmianę energii całkowitej kompleksu w zależności od kąta pomiędzy pierścieniami ligandów osiowych (generalnie, Autorka prawie zawsze uwzględnia ten czynnik w obliczeniach). Wartości wynoszą: $\Delta E = 0.033$ eV dla imidazolu, $\Delta E = 0.214$ eV dla kompleksu z histydyną i $\Delta E = 0.272$ eV dla kompleksu z β -pikoliną. Pierwsza wartość jest o jeden rząd mniejsza i oczekiwałbym krótkiego skomentowania tego wyniku.

W przypadku ligandów osiowych orientacja równoległa lub prostopadła pierścieni ma wpływ na rozmieszczenie orbitali. Za cenną uważam obserwację (dla β -pikoliny), że kąt pomiędzy płaszczyznami ligandów ma wpływ na zmianę stanu spinowego jonu żelaza Fe^{3+} ; zmiana jest indukowana obrotem. Analizę przeprowadzono na podstawie obliczeń różnicy energii ΔE pomiędzy stanami spinowymi $S = 1/2$ i $S = 5/2$ (w funkcji kąta). Dodam, że poruszamy się tu w obszarze, gdzie literatura milczy. Przy obliczaniu parametru deformacji ΔZ_{sr} powinien być podany błąd wyznaczania, bo z danych zestawionych w tabeli wychodzi 0.12 Å, a nie 0.13 Å (jak podano w tekście). Ta rozbieżność to zapewne wynik zaokrąglania wartości (do obliczeń ΔZ_{sr} wzięto bardziej dokładne dane).

Bazując na doniesieniach opublikowanych przez Collinsa, Countrymana i Hoarda, dotyczących badań rentgenostrukturalnych, Autorka zaobserwowała bardzo dobrą zgodność obliczeń, dotyczących deformacji pierścienia, z danymi eksperymentalnymi. Jednakże przemilczała pewien wyjątek: atomy węgla C(7) i C(8) jednego z pierścieni pirolowych znalazły się po przeciwnych stronach umownej płaszczyzny pierścienia porfiryny, co oznacza, że pierścień pirolowy skrzywił się w drugą stronę. Ale co ciekawe, odległość między płaszczyznami zawierającymi te atomy jest taka sama (obliczona i wyznaczona eksperymentalnie) i wynosi 0.32 Å. Oczekiwałbym skomentowania tego faktu (odwrotne skrzywienie) w czasie obrony.

Zamykając ten wątek chciałbym dodać, że w pracy są jeszcze podane obliczenia energii orbitali molekularnych HOMO/LUMO. Początkowo sądziłem, że mogą być przydatne do czegoś więcej, a mianowicie do projektowania bardziej złożonych metaloporfiryn o rozszerzonym chromoforze, które często uzyskuje się w reakcjach cykloaddycji. Jednak późniejsze badania raczej to wykluczają – m.in. dlatego, że kompleksy okazały się być labilne i zapewne nie przetrzymają warunków reakcji.

Jeśli chodzi o widma 1H NMR generalnie interpretacja wyników i przypisanie sygnałów są poprawne. Między innymi przychyliam się do poglądu, że w widmie kompleksu z imidazolem pod sygnałem 6.4–6.6 ppm „ukryły się” dwa protony *mezo*- (jak najbardziej przesunięcia chemiczne tych protonów mogą się w tym przypadku różnicować). Drobną uwagę do opisu widm: przesunięcia chemiczne przyjęto się podawać z dokładnością do 0.01 ppm (z dokładnością 0.1 ppm podaje się stałe sprzężenia J). Zapis '(Im-H₂)' jest niepoprawny. Poza tym, nie ma tutaj ugrupowania, gdzie któryś z atomów imidazolu byłby związany z dwoma protonami. Prosiłbym o komentarz w trakcie obrony.

Lektura tej części pracy nie jest łatwa. Stwierdzenie na str. 125 „widmo 1H NMR [...] przedstawiono na rys. 3.1, natomiast liczbowe parametry tego widma w Tabeli 3.1” jest nieuprawnione, ponieważ parametry w tabeli są obliczone (teoretyczne), a widmo jest rzeczywiste. Z widma 1H NMR kompleksu z histydyną – jak podaje Autorka – rzeczywiście wynika, że mamy do czynienia z szybkim rozkładem produktu w roztworze (Rys. 3.2; str. 127). Szkoda, że dla pochodnej β -pikolinowej w widmach nie wydrukowano wartości powierzchni całkowania dla poszczególnych sygnałów. Znacznie ułatwiłoby to pracę recenzentowi. I jeszcze jedno pytanie. Jak wyglądałaby interpretacja tego widma, gdyby sygnał 1.60 ppm pochodził od protonów z wody, która zawsze znajduje się w pewnych ilościach w powszechnie stosowanym deuterowanym chloroformie?

Oddzielny fragment stanowią badania EPR, z których płyną ciekawe wnioski. Interpretując widmo kompleksu z β -pikoliną, Doktorantka wykazała, że stan spinowy jonu

Fe³⁺ zmienia się zarówno ze zmianą temperatury, jak i ze zmianą wzajemnej orientacji ligandów osiowych. Ponadto, wszystko wskazuje na słabe oddziaływania pomiędzy cząsteczkami kompleksów, ponieważ w niskiej temperaturze widma w fazie stałej i w roztworze są praktycznie takie same. To oznacza, że także oddziaływania z rozpuszczalnikami są słabe, zapewne w wyniku wysycenia koordynacyjnego wokół jonu żelaza Fe³⁺.

Co do kompleksu histydyny, Autorka przedyskutowała otrzymane wyniki i dowiodła, że pożądaný sześciokoordynacyjny układ został otrzymany (ma ligandy histydynowe osiowe). Kompleks z histydyną w roztworze bardzo szybko się rozkłada. Towarzyszy temu zmiana spinu z $S = 1/2$ na $S = 3/2; 5/2$ (stan kwantowo-mechanicznie mieszany). Najcenniejszą obserwacją jest to, że jego widmo jest podobne do widm materiałów biologicznych zawierających cytochromy-*b*.

Na koniec krótka refleksja. Na str. 58 są przykłady ligandów osiowych z 3-chloropirydyną, Fe(OEP)(3-CIPy)₂. Tu chlor jest w pozycji *meta*-. Wprawdzie nie należy to do oceny pracy, ale zbadanie układów *para*-chloro i *orto*-chloro (a jeszcze lepiej układów z grupą metoksyłową, OCH₃), ze względu na możliwy efekt mezomeryczny podstawnika, jawi się jako naturalne rozwinięcie tematu. Tego typu podstawniki będą mocno oddziaływać na centrum, z którym związany jest metal (czyli jon żelaza). Ciekawa byłaby też analiza porównawcza dla wszystkich pikolin (α -, β - i γ -). Jedną z nich zajmowała się Doktorantka, obserwując ciekawą spektroskopię, ale rozszerzenie badań na pozostałe pozwoliłoby określić wpływ efektu indukcyjnego grupy metylowej (ale może i sterycznego?) na moc wiązania ligandu osiowego.

Kompleks z β -pikoliną ma także ciekawą spektroskopię Mössbauera. Trochę szkoda, że w tym przypadku nie można było zarejestrować (i porównać) widm wszystkich związków modelowych. A to dlatego, że jest to metoda mniej czuła niż np. EPR; tymczasem Autorka nie dysponowała odpowiednią ilością próbki kompleksu histydynowego do pomiarów (t.j. kilkadziesiąt miligramów).

Dla kompleksów imidazolu i β -pikoliny Doktorantka uzyskała dobrą zgodność danych UV-Vis (eksperymentalnych i teoretycznych). Inaczej jest dla kompleksu z histydyną (dotyczy to głównie składowych pasma Q). W opinii recenzenta Autorka słusznie tłumaczy rozbieżności słabą stabilnością w roztworze. Ale widma są czytelne, zwłaszcza w przypadku próbek rejestrowanych w THF. Sądzę, że może tutaj dochodzić do wymiany ligandów (THF za histydynę). Szybka odpowiedź przyniosłoby obliczenie energii odpowiednich wiązań Fe-N_(histydyna) i Fe-O_(THF). Dane dotyczące koordynowania THF można znaleźć w literaturze (m.in. wspomniano o tym na str. 51; odsył. [132]).

Rozdział 4 pracy, poświęcony magnetyzmowi, zawiera obszerne ustępy, bądź podrozdziały, o charakterze literaturowo-informacyjnym. Z jednej strony to pewnego rodzaju zakłócenie opisu badań własnych, z drugiej zaś, może to i dobrze, że te fragmenty zostały tutaj włączone. Pozwólą nawet średnio zorientowanemu czytelnikowi zrozumieć przedstawiane wyniki. Tak więc do metod spektroskopowych dołożono badania magnetyczne. Potwierdzono, że badane kompleksy są paramagnetyczne. Na str. 167 wkradło się niedopowiedzenie: „określono zależność wypadkowego momentu magnetycznego paramagnetycznych jonów”. Nie podano od czego jest to zależność. Oczywiście z kontekstu wynika, że chodzi o zależność od temperatury. I tak powinno być zapisane.

Dla porządku dodam, że praca zawiera także *Streszczenie* (w języku polskim i angielskim), *Wstęp*, *Wnioski końcowe* i *Spis literatury*. Ten ostatni rozdział liczy sobie 323 pozycje. Cytowanie nie zawsze jest jednolite, tzn. tytuły niektórych czasopism nie są zapisane w ogólnie przyjętej formie skróconej.

I część oceny odnosząca się do samego tekstu, jego strony redakcyjnej, wszelkich potknięć literowych i innych błędów. Szereg uwag zechcę omówić bezpośrednio z Autorką. W recenzji podaję tylko kilka przykładów:

- 1) protony w pozycjach metinowych to protony 'mezo', a nie 'meso';
- 2) str. 16: zamiast określenia „porfiryny posiadają swoje nazwy”; powinno być 'mają nazwy';
- 3) na str. 38 pojawia się tajemniczy jon HCO_3^- . Czyż nie chodzi przypadkiem o jon wodorowęglanowy HCO_3^- ?;
- 4) w niektórych miejscach niezręczne jest numerowanie atomów: np. H_2 (str. 53 pod tabelą); tak nie można zapisywać (raczej $\text{H}(2)$); bo wygląda jakby dotyczyło molekularnego wodoru;
- 5) str. 59, 156: rozbieżności w oznaczaniu magnetonu Bohra;
- 6) str. 79: „znajdujących się w symetrii D_{4h} ”, powinno być 'mających symetrię D_{4h} ';
- 7) str. 89: „porównanie [...] dla samego rozpuszczalnika”; chyba powinno być 'dla tego samego rozpuszczalnika';
- 8) określenia „nasze badania odnoszą się” (str. 89), „poniżej przedstawimy dyskusję wyników / omówienie widm” (np. str. 124, 132), „omówmy pokrótce” (str. 138) są niewłaściwe; powinno być 'moje', 'przedstawię', 'omówię';
- 9) str. 104: niezręczność, „ R_1 jest podstawnikiem protonów w pierścieniu imidazolowym”; należało np. napisać, że jest to podstawnik na atomie azotu o hybrydyzacji sp^3 ;
- 10) str. 120/121: określenie „zostały uwzględnione przy pomocy relatywistycznej metody ZORA” jest niepoprawne (powinno być 'za pomocą'); podobne potknięcia są na str. 26 i na str. 44;
- 11) struktura kompleksu na *Rys. 3.1* jest przedstawiona niepoprawnie; tak narysowane ligandy imidazolowe należy odczytać jako tetrametylo-podstawione;
- 12) str. 125: co oznacza ' δ_{para} ' w *Tabeli 3.1*?
- 13) str. 126: „pik 6.4–6.6 ppm kryje sygnały”; raczej powinno być na przykład 'nakłada się z sygnałami';
- 14) str. 138: „minimalna ilość masy próbki”; wystarczyłoby 'minimalna ilość próbek'.

Na koniec ciekawostka. Zdanie na str. 148 jest zapisane w 9 wierszach. Jest poprawne, ale wymaga od czytelnika ogromnej uwagi, by śledzić przekaz. Powinno się tego unikać.

Reasumując, zawarte w recenzji uwagi krytyczne nie zmieniają mojej pozytywnej oceny pracy doktorskiej. Wyznaczone na początku cele zostały osiągnięte. Opisane badania nie są zawieszane w przysłowiowej próżni rozważań teoretycznych. Po pierwsze, Autorka wykazała, że wyniki eksperymentalne otrzymane różnymi metodami badawczymi dla poszczególnych związków korelują ze sobą i wzajemnie się uzupełniają. Po drugie, są zgodne z dostępnymi danymi otrzymanymi metodą bezpośrednią, tzn. z badań rentgeno-strukturalnych kryształu sześciokoordynacyjnych kompleksów żelaza z porfiryną. Przybliża nas to do rzeczywistego poznania natury tych kompleksów i daje jednolity obraz ich struktury molekularnej i elektronowej. Jest to wartość tej pracy. Z badań wynika także, że kompleks z imidazolem może być traktowany jako model układów biologicznych, zawierających odpowiednie pierścienie hemowe.

Dorobek Autorki to 3 publikacje. Bezpośrednio z pracą jest związana jedna pozycja. Większość opisanego materiału badawczego nie została jeszcze opublikowana.

Przedstawiona przez Panią mgr inż. Iwonę Marię Rutkowską rozprawa spełnia ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim. Wnoszę zatem do Rady Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie o dopuszczenie jej autorki do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

