



prof. dr hab. Iwona Łakomska
Zespół naukowy *Chemia Bionieorganiczna*
Wydział Chemii UMK
ul. Gagarina 7
87-100 Toruń
email: iwolak@chem.umk.pl

Toruń, 14.05.2019 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Małgorzaty Ostrowskiej pt:**

***„Wpływ struktury ligandów hydroksamowych na właściwości termodynamiczne
metalakoronowych kompleksów Cu(II), Zn(II) i Ni(II)”***

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Małgorzaty Ostrowskiej wykonana w Zespole Biologicznej Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego pod kierunkiem dr hab. Elżbiety Gumiennej-Konteckiej, prof. UW, ukierunkowana na opis termodynamicznych aspektów oddziaływania jonów metali z metalakoronami, wpisuje się swoją tematyką w nurt najbardziej aktualnych badań o zasięgu międzynarodowym. Obiektem zainteresowania Doktorantki są metalakorony – samoorganizujące metaloorganiczne związki cykliczne uważane, z uwagi na strukturę i funkcję za nieorganiczne analogi eterów koronowych, które dzięki skierowanym do wnętrza cyklicznej struktury atomu donorowego zdolne są wiązania cząsteczek gości, kationów lub anionów wewnątrz centralnej wnęki, co wykorzystuje się do tworzenia nowych funkcjonalnych materiałów stosowanych m.in. w katalizie, urządzeniach fotoelektrycznych czy czujnikach obrazowania. Ta nieprawdopodobna możliwość modyfikowania struktury inspirująca naukowców od 30 lat nadal zachęca do poszukiwania nowych zastosowań, a poznanie termodynamicznych aspektów oddziaływania jonów metali z metalakoronami stanowi nieocenioną wiedzę. Zgłębienie tej właśnie wiedzy zainspirowało Doktorantkę do podjęcia badań zmierzających do określenia czynników wpływających na trwałość termodynamiczną i zakres występowania kompleksów metalakoronowych oraz znalezienia korelacji pomiędzy strukturą liganda i rodzajem kationu



metalů, a samoorganizującymi metalakoronami. Jak wiadomo, wlsciwoci zwizkw ompleksowych modulowane są głwnie za pośrednictwem ligandw, dlatego za uzasadnione uważam zastosowanie przez Autork 4 wybranych ligandw hydroksamowych (kwasu chinolinhidroksamowego (QuinHA), pikolinhidroksamowego (PicHA), kwasu pirazynohidroksamowego (PyzHA) i kwasu etylenofosfonoacetohidroksamowego (PAHAEt) do tworzenia kompleksw metalakoronowych z udziałem Cu(II), Zn(II) i Ni(II).

Z formalnego punktu widzenia oceniana rozprawa doktorska zawarta jest na 148 stronach maszynopisu i obejmuje 11 podstawowych częsci, typowych dla rozpraw doktorskich opartych na eksperymencie: wykaz skrtw i symboli, wprowadzenie, częsc teoretyczna, cele pracy, opis eksperymentu, wyniki i dyskusja, podsumowanie i wnioski, perspektywy rozwoju tematu, streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz rysunkw i tabel, bibliografia. Dodatkowo do rozprawy doktorskiej dolczony jest spis prac wlsnych.

Ocena merytoryczna pracy

Czsc teoretyczna

Bardzo dobrze wprowadza czytelnika w problematyk realizowaną w częsci doświadczalnej. Opracowanie to rozpoczyna się od charakterystyki kwasowo-zasadowej ligandw hydroksamowych i ich zdolności do tworzenia rwnorodnych zwizkw koordynacyjnych metali z udziałem dostępnych atomw donorowych oraz polce metalakoronowych. W kontekście badań realizowanych w dysertacji szczegłnie cenne opracowanie stanowi materiał prezentujący aktualny stan wiedzy w zakresie wlsciwoci termodynamicznych kompleksw Cu(II) typu 12-MC-4 i 15-MC-5, oraz Ni(II) i Zn(II), które pokazują, iż ligandy α -aminohidroksamowe tworzą z Cu(II) metalakorony 12-MC-4 w wąskim zakresie pH, a ich stałe trwałości są niższe niż dla polce z ligandami β -hidroksamowymi, dominującymi w roztworze w szerokim zakresie pH.

Reasumując pragn podkreślić, że mgr inż. Małgorzata Ostrowska w częsci teoretycznej bardzo wnikliwie przedstawiła najbardziej istotne zagadnienia, stanowiące zakres problemw poruszanych bezpośrednio już w badaniach objętych rozpraw doktorską. Dokonała doboru aktualnej i bogatej bazy literaturowej (131 pozycji literaturowych), a logiczne opracowanie tej częsci rozprawy pozwoliło na precyzyjne sformułowanie celw pracy. Wśród szczegółowych



celów pozwalających Doktorantce rozwiązać postawiony problem naukowy wymienić należy: **i)** określenie termodynamicznej trwałości i zakresu pH dla metalakoronowych kompleksów Cu(II), Zn(II) i Ni(II); **ii)** ustalenie wpływu różnych czynników na trwałość kompleksów metalakoronowych; **iii)** określenie możliwości samoorganizacji ternarych kompleksów metalakoronowych. Realizacji tych celów Doktorantka dokonała prowadząc badania eksperymentalne z wykorzystaniem szerokiego wachlarza metod takich jak: spektroskopia MS, miareczkowanie potencjometryczne, spektroskopia UV-Vis, spektroskopia EPR i izotermiczne miareczkowanie kalorymetryczne, dlatego za wartościową częścią rozprawy doktorskiej uważam zwięzły opis procedur badawczych, które stanowią dobrą podstawę do analizy wyników eksperymentalnych.

Część oryginalna pracy

Zgodnie z tematem rozprawy doktorskiej, Autorka w badaniach swoich skoncentrowała się na określeniu parametrów termodynamicznych, które dostarczają cennych informacji na temat trwałości metalakoron w roztworze i ich obecności w różnych zakresach pH. Bogaty materiał eksperymentalny zaprezentowany z wykorzystaniem rysunków, tabel i widm, stanowi bazę do dyskusji i formułowania wniosków końcowych. Do niewątpliwych osiągnięć Doktorantki należy zaliczyć: **i)** przeprowadzenie pionierskiego kompleksowania Cu(II) ligandem etylenofosfonoacetohydroksamowym, zakończonego sukcesem, tj. utworzeniem trwałej metalakorony (12-MC-4); **ii)** określenie dominującej roli Cu(II) w tworzeniu trwałych kompleksów metalakoronowych; **iii)** wykazanie braku selektywności w tworzeniu ternarych kompleksów metalakoronowych; **iv)** przedstawienie szerokiej i bardzo merytorycznej dyskusji nad czynnikami determinującymi powstawanie kompleksów metalakoronowych (rola liganda – jego właściwości kwasowo-zasadowych, jonu metalu, rozpuszczalnika; etc); **v)** wnikliwa analiza wyników eksperymentalnych, która wzbogaca chemię bionieorganiczną i koordynacyjną o nową wiedzę, która może być w przyszłość wykorzystana z powodzeniem do projektowania nowych materiałów biomedycznych.

Praca jest napisana bardzo starannie. Jednak w trakcie lektury rozprawy doktorskiej nasunęły mi się pewna uwaga i problemy do dyskusji o wyjaśnienie, których poproszę Autorkę dysertacji:



uwaga:

- w podrozdziale 4.1.5 opisującym korelację pomiędzy strukturą kompleksów uzyskaną w cieple stałym i roztworze użyto nazwy - struktura krystalograficzna zamiast poprawnej, **struktura krystaliczna** (np. s. 100);

problemy do wyjaśnienia:

- czym sugerowano się przy wyborze jonów metali?
- zbyt ogólne wydaje mi się sformułowanie wniosku – „*tworzenie ternarnych kompleksów metalakoronowych nie zachodzi w sposób selektywny*”.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że Autorka wykazała się bardzo dobrą znajomością tematyki i umiejętnością posługiwania się współczesnymi technikami analitycznymi i spektroskopowymi. W pełni zrealizowała cel pracy, a otrzymane wyniki w istotny sposób pogłębiły wiedzę na temat termodynamicznej trwałości metalakoron Cu(II), Zn(II) i Ni(II). W realizacji celów pracy niewątpliwą rolę odegrało wsparcie finansowe przyznane Jej z Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu Preludium 13 oraz możliwość prowadzenia badań w międzynarodowym zespole w trakcie realizacji 7 PR Unii Europejskiej. W tym miejscu chciałabym podkreślić bardzo ważną rolę jaką odegrał w planowaniu rozwoju naukowego Doktorantki, promotor dysertacji, Pani Profesor Elżbieta Gumienna-Kontecka.

Całkowity dorobek naukowy mgr inż. Małgorzaty Ostrowskiej stanowi 8 publikacji o wysokim sumarycznym **IF 36.375** (przeciętnie aż 4.55 na publikację), niewątpliwie świadczącym o jakości badań realizowanych w międzynarodowym zespole z udziałem Doktorantki. W dwóch publikacjach z zakresu tematyki rozprawy doktorskiej mgr inż. M. Ostrowska jest pierwszym autorem (*New. J. Chem.* – praca oryginalna (IF=3.201), *Coord. Chem Rev.*, – praca przeglądowa (IF=13.324)). Kolejny manuskrypt z zakresu tematyki rozprawy doktorskiej dotyczący charakterystyki metalakoron Cu(II), Zn(II) i Ni(II) z aromatycznymi pochodnymi ligandów hydroksamowych jest w przygotowaniu (*Inorganic Chemistry*). Pierwsze miejsce Doktorantki na liście autorów publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej wyraźnie wskazuje na Jej wiodącą rolę w przeprowadzaniu eksperymentów.



Reasumując, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim zawarte w art. 13 Ustawy z dnia 14.03.2003 r. (Dz.U. 2003 r. numer 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) o tytułach i stopniach naukowych i z całym przekonaniem stawiam wniosek Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie Pani mgr inż. Małgorzaty Ostrowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.