



UNIWERSYTET  
MIKOŁAJA KOPERNIKA  
W TORUNIU  
Wydział Chemii

dr hab. Iwona Łakomska, prof. UMK  
Wydział Chemii UMK  
Katedra Chemii Analitycznej  
i Spektroskopii Stosowanej  
Zespół naukowy Chemia Bionieorganiczna  
ul. Gagarina 7  
87-100 Toruń

Toruń, 05.03.2017 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej  
mgr inż. Agnieszki Dylong pt:

***„Struktura i właściwości N,O-donorowych dwupierścieniowych pochodnych kwasu imidazooctowego i ich kompleksów z wybranymi metalami bloku d”***

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Dylong, wykonana w Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem dr hab. Ewy Matczak-Jon, prof. PWr, ukierunkowana na wykorzystanie właściwości modelowych ligandów heterocyklicznych do tworzenia związków koordynacyjnych dobrze wpisuje się swoją tematyką w nurt aktualnych badań z zakresu chemii bionieorganicznej. Istotą podjętego problemu naukowego jest poznanie i zrozumienie natury pochodnych kwasu imidazooctowego, które zawierając w swojej budowie N,O-donorowe atomy, dobrze nadają się do modelowania sfery koordynacyjnej dwuwartościowych jonów metali bloku d. Zgłębienie właśnie tej wiedzy zainspirowało doktorantkę do podjęcia badań, których **podstawowym celem było otrzymanie nowych związków koordynacyjnych Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) i Zn(II) z kwasem (imidazo[2,1-*b*]triazol-6-yl)octowym, kwasem (imidazo[1,2-*a*]pirymidyn-2-yl)octowym, kwasem imidazo[1,2-*a*]pirydyn-2-yl)octowym, kwasem imidazo[1,2-*a*]pirydyn-3-yl)octowym oraz przedstawienie ich pełnej charakterystyki strukturalnej.** Wśród szczegółowych celów pozwalających doktorantce rozwiązać nadrzędny

problem naukowy wymienić należy: **i)** przeprowadzenie reakcji kompleksowania ligandów N,O-donorowych z wybranymi jonami metali bloku d, **ii)** określenie składu sfery koordynacyjnej i sposobu wiązania ligandów, **iii)** zbadanie stabilności termicznej uzyskanych związków koordynacyjnych, **iv)** ustalenie czynników determinujących strukturę otrzymanych połączeń.

Realizację powyższych celów badawczych mgr A. Dylong dokonała prowadząc badania eksperymentalne z wykorzystaniem:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR, IR, Ramana, analizy rentgenostrukturalnej i analizy termogravimetrycznej.

Z formalnego punktu widzenia oceniana rozprawa doktorska zawarta jest na 197 stronach maszynopisu i ma postać książki, której estetyka szaty graficznej zasługuje na wyróżnienie, gdyż jest na poziomie pozycji wydawanych przez renomowane wydawnictwa naukowe. Opracowanie obejmuje 6 podstawowych części, typowych dla rozpraw doktorskich opartych na eksperymencie: wstęp, cel, część eksperymentalna, wyniki i dyskusja, podsumowanie i wnioski, literatura. Dodatkowo do rozprawy doktorskiej dołączony jest suplement na nośniku CD.

### **Ocena merytoryczna pracy**

#### Część literaturowa

Obejmująca 33 strony rozpoczyna się od zwięzłego przedstawienia biologicznej roli dwupierścieniowych pochodnych imidazolu, które odegrały istotną rolę przy projektowaniu leków (m.in. hipnotycznych, przeciwłękowych, antybakteryjnych czy antynowotworowych). W dalszej części dysertacji doktorantka prezentuje aktualny stan wiedzy dotyczący właściwości i struktur krystalicznych jonów metali bloku d z pochodnymi imidazo[2,1-*b*]triazolu, imidazo[1,2-*a*]pirydyny, imidazo[1,2-*a*]pirymidyny i kwasu imidazolo-6-*o*-ctowego. Wydaje się, że dobrym dopełnieniem tego opracowania byłoby wyjaśnienie przesłanek, które zainspirowały doktorantkę do wyboru atomów centralnych stanowiących obiekty jej badań.

Reasumując pragnę podkreślić, że mgr inż. Agnieszka Dylong zwięzłe przedstawiła najistotniejsze zagadnienia, stanowiące tło problemów poruszanych bezpośrednio już w badaniach objętych rozprawą doktorską. Zrobiła to w oparciu o 116 pozycji literaturowych. W tym opracowaniu doktorantka popełniła tylko nieliczne i bardzo drobne błędy językowe i edytorskie, które jako nieistotne dla meritum pracy pozwolę sobie pominąć.

### Część oryginalna pracy

Przedstawia szeroki materiał badawczy, który stanowi bazę do dyskusji i formułowania wniosków końcowych. Zgodnie z tematem rozprawy doktorskiej, autorka do badań zastosowała 4 pochodne kwasu imidazooctowego wcześniej otrzymane w zespole, dla których przeprowadziła badania strukturalne, a następnie reakcje kompleksowania z jonami Mn(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) otrzymując 19 nowych połączeń koordynacyjnych. Geometrię nowych związków koordynacyjnych określiła głównie na podstawie badań spektroskopowych (NMR, IR, X-ray). Uzyskany materiał eksperymentalny zaprezentowała w postaci tabel, widm i rysunków co świadczy o rzetelnym przeprowadzeniu eksperymentów. Dużym osiągnięciem doktorantki jest uzyskanie aż 19 struktur krystalicznych związków koordynacyjnych. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że doktorantka równolegle z badaniami strukturalnymi wykonała pilotażowe badania aktywności mikrobiologicznej ligandów i wyselekcjonowanych nowych połączeń koordynacyjnych. Dużym walorem pracy jest również umiejętność połączenia danych eksperymentalnych z obliczeniami kwantowo-mechanicznymi. Większość wyników prezentowanych w rozprawie doktorskiej zostało wcześniej pozytywnie ocenione w skali międzynarodowej i opublikowane z udziałem doktorantki w 3 artykułach w czasopismach z bazy JCR: *Polyhedron*, *J. Coord. Chem.*, *J. Mol. Struc.*, (sumaryczny IF ~6). Ponadto, doktorantka jest współautorką 2 patentów i jednego zgłoszenia patentowego RP oraz 15 wystąpień na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Warto również podkreślić, iż zainteresowania naukowe doktorantki nie ograniczył się tylko do tematyki rozprawy doktorskiej o czym przekonują kolejne 2 publikacje naukowe w *Polyhedron* i *RSC Advance*, w których mgr inż. A. Dylong jest współautorką ( $\Sigma$  IF~6).

W trakcie lektury rozprawy doktorskiej nasunęły mi się pewne problemy do wyjaśnienia:

- 1) czy poprawne jest sformułowanie "ligandy jednokleszczowe"?
- 2) zbyt ogólne wydaje mi się również sformułowanie dotyczące ilościowej specyfikacji oddziaływań międzycząsteczkowych z wykorzystaniem analizy powierzchni (s. 142).

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że cel pracy został w pełni zrealizowany, a otrzymane wyniki są pozytywne i istotne naukowo. Trochę ubolewam nad zbyt opisowymi wnioskami końcowymi. Do najważniejszych osiągnięć omawianej pracy zaliczam: **i)** wybór ciekawej naukowo tematyki badawczej; **ii)** zgromadzenie bogatego materiału eksperymentalnego; **iii)** wyizolowanie ciekawej i unikalnej struktury trójrzędniowej Zn(II);

- iv) określenie wpływu natury chemicznej liganda N,O-donorowego na sposób koordynacji;
- v) wstępna ocena aktywności mikrobiologicznej uzyskanych związków koordynacyjnych.

Reasumując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca, 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 kieruję wniosek do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr Agnieszki Dylong do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Halomik*