

Warszawa, 21/8/2017

Dr hab. Dariusz Plewczyński, prof. UW
Laboratorium Genomiki Funkcjonalnej i Strukturalnej
Centrum Nowych Technologii
Uniwersytet Warszawski
Ul. Banacha 2c, 02-097 Warszawa, Polska

RECENZJA

rozprawy doktorskiej pana magistra Wojciecha Jankowskiego

**BADANIA KWANTOWO-CHEMICZNE KOMPLEKSÓW WYBRANYCH
ALKALOIDÓW Z JONAMI CYNKU(II) I MIEDZI(II)**

wykonanej w Pracowni Chemii Kwantowej
na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
pod kierunkiem promotora
profesora doktora habilitowanego Marcina Hoffmanna

Przedstawiona mi do recenzji praca jest owocem udanego połączenia badań obejmujących pomiary potencjometryczne i spektroskopowe oraz obliczenia kwantowomechaniczne w oparciu o teorię funkcjonału gęstości (DFT). Rozprawa doktorska mgr Wojciecha Jankowskiego ma formę spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych. Przedmiotem mojej oceny, w myśl wymagań Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z

dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. 2016 poz. 882, z późn. zm.) oraz Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. 2016 poz. 1586), jest oryginalność rozwiązanego problemu naukowego, ogólna wiedza teoretyczna Kandydata w dziedzinie nauk chemicznych, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Ponieważ rozprawę doktorską mgr Wojciecha Jankowskiego stanowi część pracy zbiorowej, moja recenzja zawiera ocenę indywidualnego wkładu Kandydata w jej powstanie na podstawie załączonych oświadczeń współautorów.

Rozprawa doktorska zawiera spis opublikowanych przez Doktoranta prac naukowych będących podstawą rozprawy, około 40 stronicowy opis w języku polskim stanowiący streszczenie celów i wyników przedstawionych prac oraz kopii trzech publikacji naukowych doktoranta. Całość podsumowana jest w streszczeniu w języku polskim (4 str.) i angielskim (3 str.). Doktorant przedstawił oświadczenia współautorów określające indywidualny wkład każdego z nich w jej powstanie. Spójnie tematycznie zbiór artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych wskazanych przez Doktoranta to:

- Bregier-Jarzębowska, R., Malczewska-Jaskóła, K., **Jankowski, W.**, Jasiewicz, B., Hoffmann, M., Gąsowska, A., Jastrząb, R.
Experimental and quantum-chemical studies of anabasine complexes with copper(II) and zinc(II) ions.
Polyhedron 85 (2015) 841-848.
- Malczewska-Jaskóła, K., **Jankowski, W.**, Warżajtis, B., Jasiewicz, B., Hoffmann, M., Rychlewska, U.
Chalcogenated (S)-(-)-nicotine derivatives as chiral linkers for 1D coordination polymers.
Polyhedron 100 (2015) 404–411.
- **Jankowski, W.**, Kurek, J., Barczyński, P., Hoffmann, M.
Quantum-chemical, NMR, FT IR, and ESI MS studies of complexes of colchicine with Zn(II).
Journal of Molecular Modeling 23 (2017) 127.

Poza tym mgr W. Jankowski jest współautorem jeszcze dwóch artykułów naukowych: (i) Jankowski W., Hoffmann M. *Journal of Medical Internet Research* 18 (2), (2016) e38; (ii) Kurek J., Bartkowiak G., Jankowski W., Kwaśniewska-Sip P., Schroeder G., Hoffmann M., Cofta G., Barczyński P. *IOSR Journal of Pharmacy* 6 (2016) 40-55.

Jak sformułował to Doktorant, głównymi celami prowadzonych badań było zbadanie (1) możliwych sposobów koordynacji jonów cynku (II) przez cząsteczki anabazyny oraz kolchicyny, (2) konformacji kompleksów laktamu, tiolaktamu oraz selenolaktamu nikotyny z chlorkiem cynku (II), (3) możliwych sposobów koordynacji jonów miedzi (II) przez cząsteczki anabazyny. Aby zrealizować tak sformułowany cel rozprawy, Doktorant wykorzystał odpowiednio dobrane metody badawcze chemii komputerowej. Obliczenia zostały wykonane z zastosowaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT – Density Functional Theory) przy użyciu popularnego funkcjonału M06 w połączeniu z bazą funkcyjną SDD adekwatną dla związków zawierających w swej strukturze metale przejściowe. Aby zasymulować środowisko rozpuszczalnika stosowano model ciągły rozpuszczalnika (PCM – Polarizable Continuum Model).

Jak słusznie zauważa W. Jankowski: „przeprowadzone (...) badania kwantowo-chemiczne wykazały, że najbardziej korzystne energetycznie struktury kompleksów anabazyny z jonami cynku (II) lub miedzi (II) otrzymywane są, gdy jedna lub dwie cząsteczki anabazyny koordynują atom centralny atomem azotu pierścienia piperydynowego. Jedynym wyjątkiem jest kompleks z miedzią (II), który zawierał w swoim składzie jedną cząsteczkę anabazyny, ponieważ w tym przypadku możliwe jest istnienie zarówno formy, w której anabazyna koordynuje przez azot pierścienia piperydynowego jak i tej, w której koordynuje ona przez azot pierścienia pirydynowego.” Pokazano ponadto, że po koordynacji jonów cynku (II) struktury laktamu i tiolaktamu nikotyny ulegają niewielkiej zmianie. Porównanie eksperymentalnych i obliczonych przesunięć chemicznych w widmach NMR sugeruje, że cząsteczka kolchicyny koordynuje przez atomy tlenu O5 i O6 albo przez atomy tlenu O1, O2 oraz O4. Analiza konformacji siedmioczłonowych pierścieni niearomatycznych kolchicyny w otrzymanych kompleksach wykazała, że pierścienie te przyjmują konformację skręconej łódki lub skręconego krzesła.

Przechodząc do uwag polemicznych i szczegółowych.

Na str. 11 Doktorant wymienia trzy grupy alkaloidów (alkaloidy prawdziwe, protoalkaloidy i pseudoalkaloidy) po czym bezpośrednio wskazuje, że zbadał kompleksy przedstawicieli związków z grupy alkaloidów prawdziwych i pseudoalkaloidów. Proszę o uzasadnienie takiego a nie innego wyboru związków do badań. Dlaczego wśród badanych układów zabrakło przedstawiciela protoalkaloidów?

Czym podyktowany był wybór jonów cynku (II) i miedzi (II) jako atomów centralnych. Rozumiem, że oba te metale należą do bloku d i w stosunkowo dużych ilościach występują w organizmach ssaków, tym niemniej żelazo również należące do bloku d, a występuje w większych ilościach. Jaki był powód, że nie badano także związków kompleksowych żelaza?

Proszę, aby Doktorant przedstawił w jaki otrzymał struktury początkowe dla prowadzonych optymalizacji geometrii kompleksów oraz skomentował czy prezentowane struktury po optymalizacji są minimami globalnymi czy lokalnymi.

Czy rzeczywiście „początkowe badania eksperymentalne wykorzystujące miareczkowanie potencjometryczne” mogły wskazać na obecność cząsteczki wody jako elementu tworzącego związek kompleksowy, co wydaje się sugerować autor na str. 15.

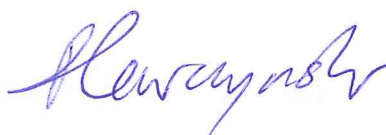
Należy zwrócić uwagę Doktoranta na fakt, iż sformułowanie (str 5) „*najbardziej korzystne energetycznie struktury w metanolu*” choć stosowane dość często nie jest poprawne, gdyż chodzi o roztwór metanolowy.

W streszczeniu w j. polskim (str 5) jest: „*mające na celu wyłonieni*” winno być: „*mające na celu wyłonienie*”

Ocena końcowa

Opis rozprawy przedstawiony przez Doktoranta, pomimo drobnych usterek językowych, napisany jest interesująco. Doktorant pokazał, że dobrze rozumie i umiejętnie używa różne metody obliczeniowe, potrafi formułować hipotezy badawcze i je następnie weryfikować. Nie sposób nie zauważyć, że wyniki badań Doktoranta były poddane szczegółowej ocenie przez recenzentów wybranych przez edytorów poszczególnych czasopism. Tak więc włączony do rozprawy dorobek naukowy magistra Wojciecha Jankowskiego został już oceniony przez wielu ekspertów. Rozprawa doktorska przedstawiona przez mgr Wojciecha Jankowskiego świadczy o dobrym zrozumieniu stawianych zadań badawczych. Cele rozprawy udało się zrealizować. Doktorant wykazał, że zna i umiejętnie używa odpowiednio dobrane metody obliczeniowe, formułuje hipotezy badawcze i je weryfikuje, tak więc ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dziedzinie nauk chemicznych należy ocenić pozytywnie. W podsumowaniu mojej oceny rozprawy doktorskiej pana magistra Wojciecha Jankowskiego pragnę przede wszystkim stwierdzić, że prezentowany dorobek naukowy rozprawy oceniam pozytywnie. Biorąc pod uwagę niewątpliwe walory rozprawy doktorskiej, udane połączenie użycia technik obliczeniowych i eksperymentalnych, oraz walory aplikacyjne oceniam rozprawę doktorską mgr Wojciecha Jankowskiego jako istotny wkład do naszej wiedzy o chemii.

Oceniam, że rozprawa ta spełnia zwyczajowe i ustawowe wymogi, stawiane rozprawom doktorskim, stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, unaocznia ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w zakresie chemii oraz pokazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wnoszę zatem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie pana magistra Wojciecha Jankowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Dr hab. Dariusz Plewczynski, prof. UW