

Szczecin, 30.01.2017

dr hab. inż. Beata Michalkiewicz, prof. ZUT
Instytut Technologii Chemicznej
Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Recenzja rozprawy doktorskiej „Wieloaspektowe badania właściwości nowych kompleksów metali d-elektronowych” pani mgr Marty Anny Fik wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Violetty Patroniak

Rozprawa doktorska mgr Marty Fik ma formę spójnego tematycznie zbioru pięciu publikacji w czasopismach notowanych na liście Journal Citation Reports (JCR). Do zbioru artykułów składającego się na rozprawę doktorską doktorantka dołączyła: przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską, streszczenie w języku angielskim, ankietę dorobku naukowego, oświadczenia współautorów o udziale w procesie badań i powstawaniu publikacji.

Pięć artykułów stanowiących osiągnięcie naukowe w myśli art. 13 ust 2 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki to:

1. Marta A. Fik, Adam Gorczyński, Maciej Kubicki, Zbigniew Hnatejko, Agnieszka Fedoruk-Wyszomirska, Eliza Wyszko, Małgorzata Giel-Pietraszuk, Violetta Patroniak; „6,6"-Dimethyl-2,2':6',2"-terpyridine revisited: new fluorescent silver(I) helicates with in vitro antiproliferative activity via selective nucleoli targeting”, European Journal of Medicinal Chemistry 2014 (86) 456–468; IF = 3,447, udział 34%
2. Ariel Adamski, Marta A. Fik, Maciej Kubicki, Zbigniew Hnatejko, Dorota Gurda, Agnieszka Fedoruk-Wyszomirska, Eliza Wyszko, Dariusz Kruszka, Zbigniew Dutkiewicz, Violetta Patroniak; „Full characterization and cytotoxic activity of new silver(I) and copper(I) helicates with quaterpyridine”, New Journal of Chemistry 2016 (40) 7943-7957; IF = 3,277, udział 30,5%
3. Marta A. Fik, Adam Gorczyński, Maciej Kubicki, Zbigniew Hnatejko, Anna Wadas, Paweł J. Kulesza, Agnieszka Lewińska, Małgorzata Giel-Pietraszuk, Eliza Wyszko,

Violetta Patroniak; „New vanadium complexes with 6,6''-dimethyl-2,2':6',2''-terpyridine in terms of structure and biological properties”, *Polyhedron* 2015 (97) 83-93; IF = 2,011, udział 25%

4. Marta A. Fik, Marta Löffler, Marek Weselski, Maciej Kubicki, Maria J. Korabik, Violetta Patroniak; „New Fe(II) complexes with Schiff base ligand: synthesis, spectral characterization, magnetic studies and thermal stability”, *Polyhedron* 2015 (102) 609–614; IF = 2,011, udział 65%
5. Marta A. Fik, Angelika E. Odachowska, Maciej Kubicki, Joanna Karpińska, Violetta Patroniak; „Helicity in photocatalysis: advantage or obstacle? Studies on novel silver complexes – synthesis, structure and photocatalytic activity”, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2016 (36) 5530-5538; IF = 2,686, udział 70%

Impact factor według listy Journal Citation Reports na rok wydania wszystkich publikacji jest wysoki i wynosi więcej niż 2. Sumaryczny impact factor jest natomiast równy 13,432. W dwóch publikacjach udział Doktorantki jest wyraźnie dominujący, gdyż przy sześciu współautorach wynosi 65 i 70%. W trzech pozostałych waha się pomiędzy 25 a 34% przy 8 i 10 współautorach, co świadczy również o dużym Jej udziale w powstawaniu tych prac.

Celem pracy doktorskiej mgr Marty Fik była synteza kompleksów metali d-elektronowych oraz badanie ich właściwości, a szczególnie właściwości biologicznych, magnetycznych i fotokatalitycznych. Jako kationy zostały wykorzystane: Ag^+ , Cu^+ , Fe^{2+} , VO^{2+} i VO^+ . Ligandami organicznymi były opisane i zbadane ligandy polipirydynowe: 6,6''-dimetylo-2,2':6',2''-terpirydynę i 6,6'''-dimetylo-2,2':6',2''':6'',2'''-tetrapirydynę, ale także, co jest warte podkreślenia, nowe ligandy hydrazonowe z jednostką benzoksazolową lub benzotiazolową: 2-(1-metylo-2-(pirydyno-2-ylometyleno)hydrazinylo)benzokazol oraz 2-(1-metylo-2-(pirydyno-2-ylometyleno)-hydrazinylo)benzotiazol. Kompleksy zawierające srebro, miedź i wanad były badane w kontekście mechanizmów działania w komórkach zdrowych i nowotworowych. Kompleksy zawierające żelazo badano pod kątem właściwości magnetycznych, w poszukiwaniu nowych substratów do budowy nanoprzełączników bazujących na zjawisku *spin crossover*. Kompleksy zawierające srebro stosowano również jako fotokatalizatory w procesie oczyszczania wody.

W przewodniku po publikacjach Doktorantka przedstawiła dotychczasowy stan wiedzy dotyczący związków kompleksowych metali d-elektronowych oraz potencjalnego zastosowania tych kompleksów. Opis ten stanowi logiczne i spójne uzasadnienie wyboru tematyki nie pozostawiając wątpliwości, co do tego jak istotne i w wielu aspektach nowatorskie są Jej badania.

Trzy pierwsze publikacje w cyklu stanowiącym rozprawę doktorską dotyczą aktywności biologicznej kompleksów srebra, miedzi oraz wanadu. Oceniano aktywność cytotoksyczną kompleksów za pomocą testu MTT. Wykorzystując szereg metod spektroskopowych, badano oddziaływanie kompleksów w komórkach. Sprawdzano również zdolności niektórych kompleksów do hamowania namnażania bakterii szczepów: Gram-dodatnich i Gram-ujemnych.

Dwie ostatnie publikacje w cyklu dotyczą związków kompleksowych żelaza oraz srebra z ligandami hydrazonowymi. Opisano dotychczas niezbadany wpływ ligandów N₃-donorowych typu zasad Schiffa z jednostką benzoksazolową na strukturę elektronową żelaza(II) pod kątem zastosowania jako przełącznika molekularnego. Badano właściwości fotokatalityczne nowych kompleksów srebra(I) zawierających cząsteczkę benzotiazolu. Jako modelowe zanieczyszczenia wykorzystano błękit metylenowy oraz żółcień chinolinową. Kompleksy wykorzystano również w celu zredukowania zanieczyszczeń w próbce wody otrzymanej z oczyszczalni ścieków.

Należy podkreślić, że Doktorantka sama zaprojektowała nowe cząsteczki ligandów hydrazonowych z jednostką benzoksazolową oraz benzotiazolową. Opracowała syntezę i krystalizację tych ligandów oraz ich związków kompleksowych odpowiednio z żelazem(II) i rebrem(I). Mgr Marta Anna Fik opanowała szereg technik, które z powodzeniem wykorzystywała do badania swoich nowych kompleksów i ligandów, a także do scharakteryzowania właściwości kompleksów i ligandów polipirydynowych. Badała aktywność cytotoksyczną ligandów i kompleksów wobec komórek nowotworowych i zdrowych metodą MTT oraz ich właściwości bakteriostatyczne dla szczepów *Staphylococcus aureus* oraz *Escherichia coli*. Zajmowała się miareczkowaniem spektrofotometrycznym i fluorymetrycznym kompleksów przez CT-DNA, konkurencyjnym miareczkowaniem fluorescencyjnym kompleksu EtBr – CT-DNA kompleksami metali. W swoich badaniach wykorzystywała metody spektroskopowe (NMR, FT-IR) oraz spektrometrię mas (ESI-MS).

Za najważniejsze osiągnięcia i dokonania mgr Marty Fik uważam:

- zaprojektowanie dwóch nowych cząsteczek ligandów hydrazonowych z jednostką benzoksazolową oraz benzotiazolową oraz opracowanie ich syntezy
- syntezę nowych kompleksów hydrazonowych zawierających srebro oraz żelazo
- wykazanie aktywności cytotoksycznej niektórych kompleksów srebra, miedzi i wanadu w mikromolowych stężeniach wobec komórek rakowych

- wykazanie, że wielkość kationów helikatów ma wpływ na ich aktywność cytotoksyczną
- udowodnienie selektywnej migracji helikatów srebra do jądra komórkowego, w szczególności do jąderek
- wykazanie wpływu budowy liganda poliprydynowego na sposób wiązania się helikatów z DNA opisanie po raz pierwszy związków wanadu aktywnych cytotoksycznie wobec komórek raka piersi bez konieczności naświetlania.

Podsumowując pragnę stwierdzić, że pani mgr Marta Fik w ramach pracy doktorskiej zajmowała się bardzo ciekawą, a w dodatku niełatwą tematyką wymagającą szerokiej wiedzy i znajomości wielu technik badawczych. Jej prace zakończyły się sukcesem o czym świadczy pięć artykułów naukowych opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach. Efekty badań Doktorantki zawierają wiele nowości naukowych i wnoszą znaczący wkład w rozwój rozwiązań konkretnych problemów naukowych oraz mają również znaczenie aplikacyjne.

Rozprawa doktorska mgr Marty Fik spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr Marty Fik do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

W związku z wysokim poziomem rozprawy doktorskiej, jakością wykonanych badań oraz elementami nowości naukowej wnoszę do Rady Wydziału Chemii UAM o rozważenie możliwości wyróżnienia pracy mgr Marty Fik.

Michollicien