UNIWERSYTET w BIAŁYMSTOKU
Wydział Chemii
WYDZIAŁ CHEMII UwB
dr hab. Agnieszka Z. Wilczewska, prof. UwB
15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (85) 738 80 37, fax: 738 80 99, e-mail: agawilcz@uwb.edu.pl

Białystok, 07.09.2020 r

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Krystyny Bocian pt. „Nowe architektury supramolekularne na bazie ligandów N-heterocyklicznych oraz heteropolianionów skondensowanych" przedstawionej w formie cyklu publikacji wraz z opisem

Praca doktorska Pani mgr Aleksandry Krystyny Bocian została wykonana w Zakładzie Nanostruktur Funkcjonalnych Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, pod kierunkiem Prof. dr hab. Violetty Patroniak i dr Adama Gorczyńskiego (promotora pomocniczego) .

Dorobek badawczy Pani mgr Bocian w zakresie przedstawionej pracy stanowi cykl pięciu publikacji i patentu o charakterze eksperymentalnym. Artykuły zostały opublikowane w latach 2019-2020, wszystkie w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i dobrym oraz bardzo dobrym współczynniku oddziaływania IF (*Polyhedron, New J. Chem, Molecules, J. Mol. Liq., Nanoscale*). Doktorantka jest również współautorką 4 prac z listy JRC, niewchodzących w cykl. Na wyróżnienie zasługuje również mobilność naukowa doktorantki – dwa krótkoterminowe staże naukowe we Włoszech, jeden we Francji oraz w firmie BioScientia Sp z o.o. w Polsce. Pani mgr Bocian uczestniczyła w realizacji 4 projektów naukowych, które uzyskały finasowanie z Narodowego Centrum Nauki oraz MNiSW. Jest ona współautorką 17 wystąpień konferencyjnych (postery i komunikat) prezentowanych na konferencjach i seminariach o zasięgu ogólnopolskim (5) i międzynarodowym (12). Doktorantka jest także laureatką 7 stypendiów i nagród za osiągnięcia naukowe.

Dostarczona do recenzji dysertacja zawiera 53 strony autoreferatu. Obejmuje on wstęp teoretyczny, cel pracy, wyniki badań (stanowiące omówienie treści poszczególnych prac), wnioski i spis literatury. Dodatkowo do pracy doktorantka załączyła kopie publikacji, streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz stosowanych skrótów, spis dorobku naukowego zawierającego wykaz: publikacji, odbytych staży naukowych, udziału w konferencjach, listę stypendiów i nagród, jak i wykaz oraz określenie charakteru udziału w projektach badawczych.

Oświadczenia doktorantki oraz współautorów opublikowanych prac jednoznacznie wskazują na wiodącą rolę Pani Aleksandry K. Bocian w prowadzonych badaniach. Wynika z nich, że większość eksperymentów i analiz jest jej autorstwa. Brała ona również aktywny udział w pracach związanych z przygotowaniem manuskryptów oraz odpowiedzi na recenzje.

W związku z tym, że wszystkie prace wchodzące w skład rozprawy doktorskiej zostały poddane wnikliwej ocenie recenzentów na etapie edytorskim, moja rola jako recenzenta sprowadza się do oceny zgodności celu badań/zagadnień badawczych z osiągniętymi wynikami.

Przedmiotem badań przedstawionej do recenzji pracy są kompleksy metali d-elektronowych z N-heterocyklicznymi ligandami organicznymi oraz hybrydy organiczno-nieorganiczne zawierające heteropolianiony skondensowane o charakterze układów koordynacyjnych.

Wprowadzeniem do badań własnych jest krótki wstęp na temat chemii supramolekularnej oraz wykorzystania do syntezy kompleksów metali przejściowych jako ligandów chelatowych zasad Schiffa. Doktorantka przestawiła zastosowania takich kompleksów ze zwróceniem uwagi na wykorzystanie w fotokatalizie i klasycznej katalizie chemicznej, kompleksowaniu kwasów nukleinowych do aplikacjach biomedycznych: przeciwnowotworowych, przeciwgrzybiczych i przeciwbakteryjnych. W dalszej części krótko przedstawiła skład i struktury heteropolianionów skondensowanych oraz sposoby tworzenia hybryd organiczno-nieorganicznych.

W publikacjach w *Polyhedron* i *New Journal of Chemistry* doktorantka przedstawia syntezę i pełną charakterystykę liganda terpidynowego oraz uzyskanych z jego udziałem nowych kompleksów kobaltu(II), złota(III), srebra(I) i żelaza(III). Podstawą do podjęcia badań dotyczących kompleksów z ligandem terpirydynowym były prace prowadzone w grupie Pani prof. Violetty Patroniak. Doktorantka do identyfikacji struktur uzyskanych związków wykorzystała metody dyfraktometryczne, spektroskopię w podczerwieni, analizę elementarną oraz spektrometrię mas z elektrorozpylaniem. Wnikliwie scharakteryzowała budowę przestrzenną kompleksów kobaltu, które krystalizowały w układach typu „otwartego" i „zamkniętego" w zależności od zastosowanego nieorganicznego przeciwjonu. Stwierdziła ona, że grupy metylowe znajdujące się przy pierścieniach aromatycznych liganda organicznego mają znikomy wpływ na stosunek liganda do jonu kobaltu w kompleksach. Ciekawym przypadkiem okazał się kompleks kobaltu uzyskany w DMSO (3a), w którym zaobserwowano utlenienie do ugrupowania hydroksymetylenowego jednej z dwóch grup metylowych (podstawników w pierścieniach aromatycznych organicznego liganda). Nieoczekiwane struktury przestrzenne doktorantka zaobserwowała w przypadku kompleksów Au(III), w których zauważyła niekonwencjonalne typy koordynacji charakterystyczne dla ligandów monodentnych. Uzyskane związki kompleksowe z jonami Ag(I) tworzyły struktury typu „otwartego", przy czym doktorantka zauważyła (również na podstawie porównania kompleksów uzyskanych wcześniej

były w wodzie, w łagodnych warunkach. Pozytywne wyniki badań skłoniły autorów do objęcia ich ochroną patentową.

Cennym wkładem w badania kompleksów jest ostatnia praca z cyklu opublikowana w *Nanoscale*. Celem prowadzonych syntez było uzyskanie oraz charakterystyka hybryd organiczno-nieorganicznych typu klastrów enkapsulowanych surfaktantem oraz klastrów enkapsulowanych surfaktantem udekorowanych kompleksami metali. Doktorantka uzyskała trzy rodzaje materiałów hybrydowych: jeden zawierający polioksometalan z enaminowym ligandem organicznym oraz dwie hybrydy polioksometalanu udekorowane organicznymi kompleksami cynku. Do tego celu wykorzystała ona oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy polianionem skondensowanym a ligandem organicznym zawierającym kompleksujący układ typu zasady Schiffa oraz jego kompleksami z cynkiem z różnymi przeciwjonami. Stwierdzono, że uzyskane układy ulegały samoorganizacji z utworzeniem hierarchicznych struktur trójwymiarowych, co wykazano za pomocą zdjęć wykonanych metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Dodatkowo udowodniono, że na wyższy poziom aglomeracji wpływa rodzaj rozpuszczalnika, jego polarność i możliwość tworzenia wiązań wodorowych.

Kompleksy metaloorganiczne skupiają obecnie uwagę badaczy ze względu na zakres potencjalnych aplikacji. Zagadnienia podjęte w rozprawie doktorskiej mgr Aleksandry Bocian wskazują na te zastosowania, dobrze wpisując się w nowoczesne trendy badawcze takie jak poszukiwania nowych leków (terapia przeciwnowotworowa) oraz nowych materiałów (chromoelektronowych). Badania te poszerzają wiedzę na temat wpływu warunków syntezy na tworzenie i samoorganizację kompleksów i hybryd organiczno-nieorganicznych na bazie poliosometalanów w struktury o budowie hierarchicznej. Przedstawione wyniki udowodniły jednocześnie duży potencjał koordynacyjny ligandów N-heterocyklicznych do kompleksowania jonów metali z bloku d.

Doktorantka wykazała się biegłością w stawianiu hipotez i celów oraz skutecznością w ich realizacji. Zakres wykonanej przez nią pracy badawczej, tj. synteza różnych układów koordynujących, zbadanie wpływu różnych czynników na rodzaj tworzących się struktur krystalicznych oraz przeprowadzone badania fizykochemiczne, wymagały umiejętności preparatywnych i znajomości w zakresie wykorzystania technik takich jak NMR, UV-VIS, FT-IR, CV, ESI-MS, analizy elementarnej do identyfikacji składu uzyskanych kompleksów i hybryd organiczno-nieorganicznych oraz analizy rentgenograficznej do zaawansowanych badań strukturalnych. Ponadto do charakterystyki właściwości wykorzystała ona badania luminescencyjne, elektrochemiczne i katalityczne. Pani mgr Bocian wykazała się sprawnością i fachowością w opracowywaniu wyników i wyciąganiu wniosków oraz dyskusją na bardzo dobrym poziomie merytorycznym.

w grupie Pani prof. Patroniak), że typ samoorganizacji zależy od rodzaju rozpuszczalnika zastosowanego do syntezy lub krystalizacji. Interesującym zagadnieniem podjętym w badaniach przedstawionych w *Polyhedron* są właściwości fluorescencyjne uzyskanych kompleksów, które zbadano dla układów rozpuszczonych w acetonitrylu i w ciele stałym. Kompleksy terpidyny z jonami żelaza(III) uzyskano w celu zbadania ich właściwości elektrochemicznych metodą woltamperometrii cyklicznej oraz pomiarów spektroelektrochemicznych *(New Journal of Chemistry)*. Na podstawie analiz doktorantka stwierdziła, że redukcja jonu centralnego kompleksu jest łatwiejsza w przypadku podstawników charakteryzujących się ujemnym efektem indukcyjnym. Proces utleniania/redukcji w przypadku uzyskanego przez nią kompleksu jest odwracalny, a cząsteczki kompleksu mogą swobodnie dyfundować w kierunku powierzchni elektrody. Dodatkowo kompleks ten charakteryzuje się wysoką stabilnością spektroelektrochemiczną i może zostać wykorzystany jako materiał elektochromowy.

W pracach opublikowanych w *Molecules* i *Journal of Molecular Liqiuds* doktorantka przedstawiła syntezy kompleksów Fe(II/III) i Cu(II) z ligandami zawierającymi w strukturze ugrupowania iminowe. Uzyskała ona struktury typu „otwartego" lub „zamkniętego", na co wpływ miały nieorganiczne przeciwjony (np. obecność jonu chlorkowego) oraz donorowe wiązania wodorowe. Uzyskane związki poddano wnikliwej analizie rentgenostrukturalnej. Identyfikację uzupełniono o badania spektroskopowe UV-Vis oraz NMR w przypadku kompleksów diamagnetycznych. Kompleksy żelaza zsyntezowano w celu ich zbadania pod względem aktywności w reakcjach syntezy 2-aminofenoksazyn-3-onu (związku będącego jednostką strukturalną antybiotyków z grupy cytostatyków - np. daktynomycyny - stosowanych w leczeniu wielu chorób nowotworowych). Doktorantka porównała wartości obliczonych stałych szybkości katalizy swoich kompleksów w tej reakcji, z wartościami stałych katalizatorów znanych z literatury. Ustaliła zależności pomiędzy budową katalizatora a jego aktywnością katalityczną. Wysunęła wnioski pozwalające na zaproponowanie mechanizmu reakcji utleniania oraz przedstawiła go na przykładzie reakcji katalizowanej kompleksem chlorkowym żelaza z ligandem z podjednostką benzimidazolową K9.

Kompleksy miedzi(II) uzyskane z ligandem benzotiazolowym zastosowano jako katalizatory utleniania alkoholi benzylowych w procesach prowadzonych w wodzie. W tym celu doktorantka otrzymała odpowiedni ligand, który poddała następie reakcji kompleksowania z solami Cu(II) uzyskując w ten sposób 5 nowych kompleksów (mono i bimetalicznych) różniących się rodzajem przeciwjonu. Uzyskane kompleksy zbadano pod względem aktywności katalitycznych w reakcjach utleniania alkoholi benzylowych i alkoholi cyklicznych do odpowiednich aldehydów lub ketonów. Doktorantka potwierdziła, że uzyskane katalizatory wykazują dobre właściwości katalityczne w reakcjach utleniania tlenem z powietrza I rzędowych alkoholi. Procesy charakteryzowały się dużym stopniem konwersji i selektywności, prowadzone

Podsumowując, pracę doktorską Pani mgr Aleksandry Krystyny Bocian oceniam wysoko. Wnosi ona wymagane w rozprawach doktorskich elementy nowości naukowej, co zostało również udokumentowane artykułami opublikowanymi w bardzo dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, znajdujących się na liście filadelfijskiej. Dysertacja stanowi ważny wkład w rozwój chemii supramolekularnej. W szczególności badań nad tworzeniem kompleksów z ligandami N-heterocyklicznymi i poszerzenia spektrum ich zastosowań.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca Pani mgr Aleksandry Krystyny Bocian pt. „Nowe architektury supramolekularne na bazie ligandów N-heterocyklicznych oraz heteropolianionów skondensowanych" spełnia wymagania „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki" z dnia 14 marca 2003 r i późniejszymi zmianami ogłoszonymi w Dzienniku Ustaw z września 2017 r., poz. 1789 rozdz. 2, art. 13 i zwracam się do Wysokiej Rady Dyscypliny Naukowej - Nauki Chemiczne Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr Aleksandry Bocian do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę całkowity dorobek naukowy Doktorantki oraz wysoki poziom merytoryczny badań, wnoszę również o wyróżnienie rozprawy.

AWilczewska

.....

dr hab. Agnieszka Z. Wilczewska, prof. UwB