

Katedra  
Chemii  
Analitycznej

Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233  
Gdańsk

tel. 58 347 10 10 – Kierownik Katedry

58 347 19 10 – Sekretariat

58 347 21 10 – Laboratorium

fax. 58 347 26 94

E-mail: chemanal@pg.edu.pl

prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik  
Katedra Chemii Analitycznej  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Gdańska  
ul. Gabriela Narutowicza 11/12  
80-233 Gdańsk

Gdańsk, 02.08.2018 r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Marii Tesmar pt: "**Struktura, właściwości fizykochemiczne i biologiczne kompleksów jonów metali bloku d z ligandami aminopolikarboksylianowymi**" pod kierownictwem prof. dr hab. inż. Lecha Chmurzyńskiego prof. zw. UG w Katedrze Chemii Ogólnej i Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

Badania kompleksów metali z różnego typu ligandami, które obejmują zarówno określanie ich struktury jak i właściwości fizykochemicznych to z pewnością ciekawy temat badawczy bo stosunkowo łatwo tutaj znaleźć elementy nowości naukowej jak i myśleć o potencjale innowacyjnym efektów zrealizowanych prac w postaci nowych materiałów, które mogą znaleźć zastosowanie zarówno w laboratoriach jak i na wielką skalę w działalności technologicznej. W tym kontekście należy rozpatrywać program badawczy realizowany przez mgr A. M. Tesmar w ramach rozprawy doktorskiej. Przedmiotem jej zainteresowania są kompleksy określonej grupy jonów metali a mianowicie metali bloku d z ligandami aminopolikarboksylianowymi.

Badania tego typu oprócz celu poznawczego mogą doprowadzić do otrzymania materiałów, które mogą znaleźć szerokie zastosowanie praktyczne. Ligandy aminopolikarboksylianowe tworzą trwałe termodynamicznie kompleksy chelatowe

z większością jonów metali bloku d. Właściwości kompleksotwórcze aminopolikarboksylianów wynikają z obecności w strukturze tych związków kilku atomów donorowych zdolnych do tworzenia trwałych wiązań koordynacyjnych. Dzięki temu ligandy aminopolikarboksylianowe oraz ich kompleksy z jonami metali bloku d znajdują szerokie zastosowanie:

*w chemii analitycznej:*

- miareczkowanie kompleksometryczne, miareczkowanie konkurencyjne, ekstrakcja jonów metali z jednego rozpuszczalnika do drugiego, rozpuszczanie trudno rozpuszczalnych osadów, regulowanie rozpuszczalności i tworzenie barwnych, rozpuszczalnych indywiduów chemicznych.

*w medycynie:*

- terapia chelatowa, w chorobie Wilsona czyli wykorzystanie właściwości kompleksotwórczych ligandów aminopolikarboksylianowych do usuwania z organizmu nadmiaru jonów miedzi zgromadzonej w wątrobie w wyniku genetycznego zaburzenia jej metabolizmu,
- zastosowanie kompleksów aminopolikarboksylianowych jako związków wykazujących właściwości przeciwutleniające do usuwania ze środowiska reakcji aminorodnika ponadtlenkowego i stabilnych rodników organicznych,
- małowczątkowe związki kompleksowe jonów metali bloku d z ligandami aminopolikarboksylianowymi mogą być w przyszłości wykorzystane w leczeniu chorób o różnej etiologii i do osłony tkanek zdrowych w trakcie terapii.

W literaturze można znaleźć informacje o konkretnych przykładach zastosowania związków z tej grupy w ochronie środowiska i diagnostyce medycznej. Z pewnością zakres praktycznego wykorzystania związków z tej grupy będzie się rozszerzał w miarę jak będą postępowały badania w tym zakresie.

Zainteresowanie kompleksami jonów metali bloku d z ligandami aminopolikarboksylianowymi wzrasta znacznie w ostatnim czasie. Jest ono bowiem stymulowane względami technologicznymi. Odpowiednia strategia syntezy oraz dobór ligandów aminopolikarboksylianowych umożliwia otrzymanie nowych kompleksów jonów metali bloku d o różnorodnej topologii oraz bogatej architekturze sieci krystalicznej (jedno-, dwu- lub trójwymiarowej). Tego rodzaju kompleksy wykorzystywane są jako związki modelowe do badania właściwości magnetycznych, elektrycznych oraz fotochemicznych nowych materiałów mogących w przyszłości

znaleźć zastosowanie w nowoczesnych technologiach, w tym między innymi do budowy urządzeń optycznych (lasery, wzmacniacze optyczne, filtry optyczne).

Dalsza część mojej recenzji będzie poświęcona ocenie zarówno strony redakcyjnej pracy jak i wartości merytorycznej efektów badań przeprowadzonych przez Doktorantkę.

### **Ocena strony redakcyjnej rozprawy**

Pani mgr A. M. Tesmar przygotowała swoją rozprawę doktorską w postaci opracowania monograficznego, w którym uwzględniono wyniki prac własnych. To opracowanie liczące ogółem aż 235 stron ma klasyczną "konstrukcję" i składa się z następujących części:

- przegląd literaturowy ukierunkowany na przedstawienie charakterystyki wybranych kompleksów jonów metali z ligandami aminopolikarboksylianowymi. Osobny rozdział poświęcono omówieniu właściwości biologicznych naturalnych i syntetycznych związków wanadu (50 stron). Po lekturze tej części pracy odczuwam duży niedosyt bo brakuje mi ogólnego wprowadzenia i usytuowania problematyki rozprawy na tle stanu wiedzy. Szkoda, że Doktorantka nie pokusiła się o przedstawienie możliwości praktycznego wykorzystania kompleksów takiego typu jak sama bada w praktyce. Czytelnik może się czuć przytłoczony ilością szczegółowych informacji;

- cel pracy (4 strony). Mam pewne wątpliwości czy cel zamierzonych badań jest naturalną konsekwencją wniosków wynikających z analizy danych literaturowych.

- część doświadczalna (20 stron);

- dyskusja uzyskanych wyników i wnioski (125 stron). W tym rozdziale przedstawiono bardzo szczegółowy - odnoszę wrażenie, że zbyt szczegółowy opis przeprowadzonych badań, których zakres jest bardzo duży i musi zrobić wrażenie na każdym czytelniku rozprawy. Jestem przekonany, że objętość tej części rozprawy można by z łatwością zredukować a w maszynopisie pracy podać odnośniki do prac oryginalnych, których współautorką jest Doktorantka, i które powinny być zamieszczone w spisie cytowanej literatury;

- podsumowanie (8 stron);

- spis literatury. Zamieszczono w nim 327 pozycji literaturowych, które stanowią prace przeglądowe i oryginalne związane z różnymi aspektami programu badawczego rozprawy doktorskiej. W tym spisie zamieszczono tylko 3 publikacje, których współautorką jest Doktorantka. Do rozprawy dołączono wykaz 7 publikacji opublikowanych w latach 2014

- 2017 w czasopismach z listy JCR, które są związane z ocenianą rozprawą doktorską. W przypadku 6 z tych prac mgr A. m Tesmar jest pierwszym autorem. Dziwi mnie jednak, że żadna z tych siedmiu prac nie jest cytowana we wcześniej wspomnianym spisie literatury. Będę prosił o wyjaśnienie tego stanu rzeczy w trakcie publicznej obrony rozprawy.

Całkowity dorobek naukowy Doktorantki jest imponujący i obejmuje:

- 23 publikacje w czasopismach o renomie międzynarodowej (lista JCR);
- 9 prac w innych czasopismach i materiałach pokonferencyjnych;
- 12 wystąpień ustnych przedstawionych na konferencjach (w tym 6 na konferencjach międzynarodowych) opublikowanych w postaci streszczenia;
- 38 prezentacji posterowych (w tym 15 posterów na konferencjach i sympoziach krajowych) również opublikowane w postaci streszczenia w odpowiednich materiałach konferencyjnych.

Sugerowałbym jednak by w przyszłości ograniczyć działalność w zakresie aktywności konferencyjnej i prezentacji różnych opracowań. Część z nich ma znikomą wartość naukową i można je raczej traktować jako szum informacyjny. Trzeba się skupić na tym co charakteryzuje się elementami nowości naukowej i/lub ma potencjał innowacyjny. Nowe zasady ewaluacji dyscyplin naukowych a więc i z pewnością oceny aktywności naukowej doktorantów i pracowników zapisane w ustawie 2.0 przyczynia się z pewnością do większej dyscypliny publikacyjnej również wśród doktorantów.

Lektura pracy nie jest łatwa ze względu na ogromną liczbę szczegółów i brak wprowadzenia w tematykę która ma charakter niszowy. Oczywiście ta opinia ma charakter subiektywny i jest przedstawiona przez osobę, której zainteresowania naukowe są dość dalekie od tych zagadnień. Dla Doktorantki, która świetnie opanowała wiedzę w zakresie tematyki rozprawy poruszanie spraw bardziej ogólnych może wydawać się trywialne.

Mam jeszcze dwa pytania do Doktorantki:

1. W tekście pracy brak jest informacji na temat udziału Doktorantki w przeprowadzeniu tak szerokiego zakresu prac badawczych. Bardzo prosiłbym o krótkie wyjaśnienie.
2. Dlaczego w pracy nie ma informacji o systemach kontroli i zapewnienia jakości wyników analitycznych (QA/QC), które zostały zastosowane w trakcie prowadzonych badań analitycznych. Zastosowanie właściwych systemów QA/QC ma pierwszorzędne znaczenie jeśli uzyskane dane pomiarowe mają być źródłem miarodajnych informacji analitycznych.

## Podsumowanie

Jestem pod wrażeniem zakresu zrealizowanych prac badawczych a uzyskane wyniki charakteryzują się elementami nowości naukowej i potencjałem innowacyjnym. Jako najważniejsze elementy nowości naukowej należy wymienić:

- Opracowanie metod syntezy nowych, nie opisanych jak dotychczas w literaturze, aminopolikarboksyłanowych kompleksów wybranych metali przejściowych.
- Określenie struktur krystalicznych 9 nowych związków kompleksowych kobaltu(II), oksowanadu (IV) oraz miedzi (II) z ligandami aminopolikarboksyłanowymi.
- Określenie cech strukturalnych liganda oraz jonu metalu mających wpływ na trwałość badanych kompleksów przy wykorzystaniu dwóch wzajemnie się uzupełniających technik pomiarowych: izotermicznego miareczkowania kalorymetrycznego oraz miareczkowania potencjometrycznego.
- Określenie na podstawie wyników pomiarów potencjometrycznych trwałości badanych kompleksów w zależności od pH środowiska reakcji.
- Określenie wpływu liganda oraz wpływu kationu na aktywność cytoprotekcyjną aminopolikarboksyłanowych kompleksów oksowanadu (IV) względem uszkodzenia oksydacyjnego mysich komórek neuronowych hipokampa (linia komórkowa HT22).
- Analiza cech strukturalnych badanych kompleksów oksowanadu (IV) decydujących o aktywności wobec komórek nowotworowych (kostniakomiesak: linie komórkowe MG-63 oraz HOS) oraz ich wpływie na komórki kości nietransformowane nowotworowo (linia komórkowa: ludzkie płodowe osteoblasty hFOB 1.19).

Wyniki badań prowadzonych przez Doktorantkę charakteryzują się również potencjałem innowacyjnym. Szczególną uwagę chciałbym zwrócić na następujące zagadnienia:

- Opisane warunki syntezy aminopolikarboksyłanowych związków kompleksowych mogą zostać wykorzystane do otrzymania nowych połączeń o pożądanych właściwościach fizykochemicznych i biologicznych.
- Wyznaczone wartości funkcji termodynamicznych reakcji jonów cynku ze składnikami powszechnie stosowanych roztworów buforowych umożliwiają uwzględnienie w analizie danych fizykochemicznych reakcji konkurencyjnej

składnika roztworu buforowego i badanego liganda względem jonu metalu oraz reakcji konkurencyjnej protonu i jonu metalu względem liganda. To z kolei pozwala na wyznaczenie parametrów badanych reakcji z udziałem jonów cynku ( $K$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  oraz  $T\Delta S$ ) niezależnych od warunków pomiarowych (pH oraz rodzaj roztworu buforowego).


- Uzyskane wyniki badań nad strukturą oraz właściwościami fizykochemicznymi i biologicznymi pozwolą w przyszłości wnikliwiej prowadzić poszukiwania kompleksów kandydujących do roli farmaceutyków o pożądanych właściwościach biologicznych, mogących znaleźć zastosowanie w nowoczesnej medycynie do leczenia chorób o różnej etiologii.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że są spełnione wszystkie wymogi formalne i merytoryczne by Rada Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego mogła podjąć uchwałę o dopuszczeniu mgr **Aleksandry M. Tesmar** do ostatniego etapu postępowania kwalifikacyjnego czyli do publicznej obrony rozprawy przed nadaniem stopnia naukowego doktora nauk chemicznych. Udzielam jednoznacznego poparcia dla takiego wniosku.

Jak już wspomniałem wcześniej Doktorantka przedstawiła listę prac oryginalnych opublikowanych w czasopismach z listy JCR, które są bezpośrednio związane z problematyką rozprawy doktorskiej. Są to prace opublikowane w następujących czasopismach:

- Journal of Molecular Recognition (IF = 1.868) - 2 prace;
- Journal of Inorganic Biochemistry (IF = 3.063) - 1 praca;
- Polyhedron (IF = 2.067) - 2 prace;
- Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie (IF = 1.179) - 1 praca;
- BioMetals (IF = 2.478) - 1 praca;

Sumaryczna wartość współczynnika oddziaływania czasopism, w których te prace zostały opublikowane wynosi  $\Sigma$  IF = 14.590. Spełnione są wymogi formalne zawarte w regulaminie wyróżnienia prac doktorskich, które zatwierdzone zostały przez Radę Wydziału Chemii UG i w związku z tym z całym przekonaniem składam wniosek o wyróżnienie tej rozprawy doktorskiej.

**KIEROWNIK**  
Katedry Chemii Analitycznej  
prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik  
prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik