



Wrocław 25.09.2022 r.


prof. dr hab. Robert Wieczorek

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski

Recenzja rozprawy doktorskiej „Syntezy, struktury, widma oscylacyjne i obliczenia metodami DFT kompleksów halogenopochodnych 7-azaindolu z jonami Pd(II) i Pt(II)” autorstwa mgr Karoliny Dysz.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Karoliny Dysz została wykonana pod opieką Pani dr hab. Barbary Morzyk-Ociepy, prof. UJD. Dysertacja przedstawia wyniki badań dotyczące syntezy, charakterystyk, właściwości strukturalnych, właściwości spektralnych (które zgodnie z deklaracją Autorki znajdują się w centrum Jej zainteresowań) i wybranych właściwości biologicznych związków kompleksowych 7-azaindolu i jego halogenopochodnych (L) - monopodstawionych (3-chloro-, 4-chloro-, 3-bromo-, 4-bromo-, 5-bromo-7-azaindolu) i dwupodstawionych (3-bromo-4-chloro-7-azaindolu i 5-bromo-3-chloro-7-azaindolu) z jonami Pd(II) i Pt(II). Wyniki badań są udokumentowane bardzo szeroko, w swojej gamie, analizą doświadczalną i obliczeniową. Treść pracy odpowiada jej tytułowi. Praca zawierająca łącznie 179 stron składa się z czterech części: ok. 20 stronicowego wstępu i przeglądu literaturowego, około 10 stron rozważań metodologicznych i ponad 120 stron dyskusji wyników dotyczących przeprowadzonych badań. Dysertację zamyka prawie 10 stronicowe podsumowanie wyników.

Przedmiot badań jest starannie wybrany, a podjęte zagadnienia badawcze umożliwiły Autorce zastosowanie kombinacji metod teoretycznych oraz eksperymentalnych, które dają komplementarne i spójne wyniki przekute na imponujący wynik publikacyjny. Ponadto prowadzenie badań związków oraz kompleksów mających potencjalne zastosowanie jako leki antynowotworowe ma głębokie uzasadnienie nie tylko naukowe ale i społeczne, dlatego warto w tym miejscu zarówno Doktorantce jak i Promotorce pogratulować podjętego tematu. Cytowana literatura obejmuje 165 pozycji. Warto zauważyć, że Autorka w znakomitej części pracy pisze w sposób zwięzły i przejrzysty. Można znaleźć niestety również mniej szczęśliwe sformułowania takie jak np. cyt.

Wzięto 04.10.2022. 





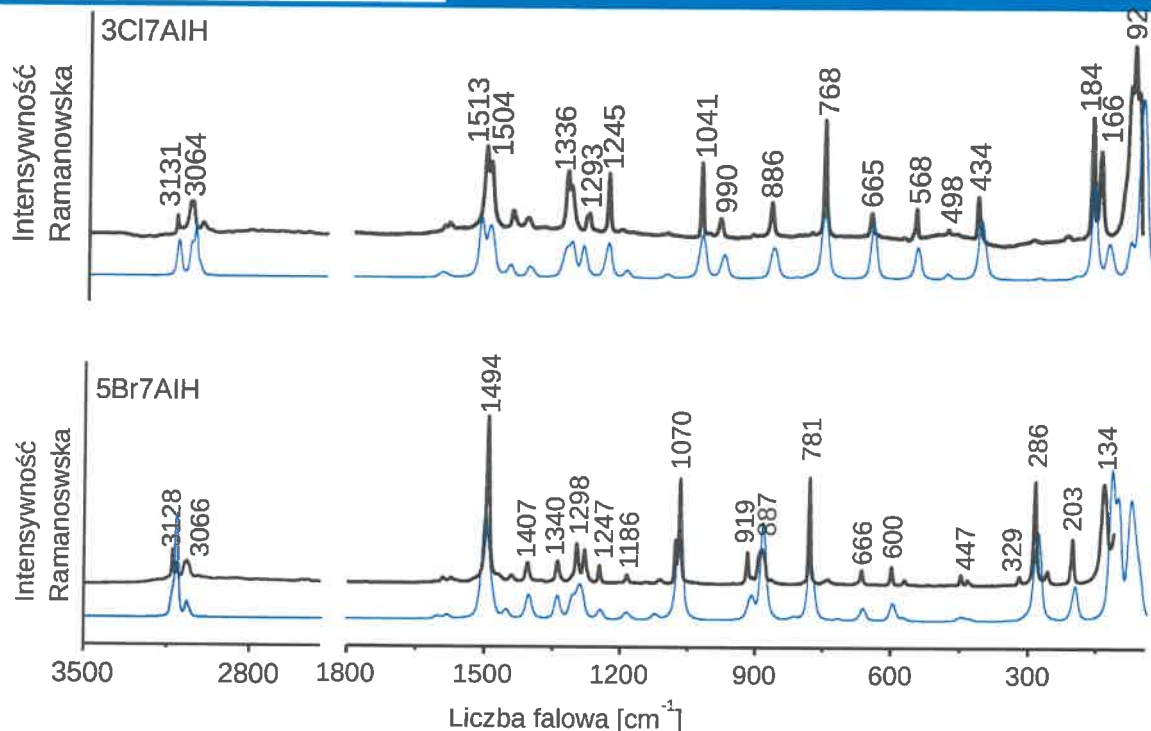
„Głównym obiektem zainteresowania w tej pracy jest spektroskopia oscylacyjna (ramanowska i absorpcyjna w podczerwieni) siedmiu badanych ligandów (L), ośmiu izomerów *cis*-[PtCl₂L₂] i ośmiu izomerów *trans*-[PdCl₂L₂] tych ligandów.”. W tym zdaniu co prawda we wzorach Autorka wskazuje na zainteresowanie badaniem kompleksów w formach *cis* i *trans* jednak w samej treści zdania nieco brakuje mi właśnie słowa „kompleksów”. Inny przykład to cyt. „optymalizacja geometrii”. Są to jednak wyjątki, które chyba zawsze można odnaleźć w dysertacjach pomimo wysiłku promotorów, w tej liczbie posypującego głowę popiołem autora niniejszej recenzji.

Zwyczajowo we wstępie autor powinien uzasadniać potrzebę rozwiązania problemu naukowego podjętego w trakcie przygotowania dysertacji. Autorka dokonuje tego, ale z oszczędnością ocierającą się o grzech.

Przy tak doskonałym wyborze tematu badawczego obszerny wstęp napisany z wdziękiem i swadą mógłby być użyty jako modelowy skrypt dla studentów Wydziału Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego w Częstochowie.

Autorka dokonuje porównania parametrów struktury ligandów, danych eksperymentalnych i teoretycznych, które świadczą o dobrze wybranej metodzie obliczeniowej do uzupełniania eksperymentalnych badań ligandów. Trochę inną wymowę ma to właśnie porównanie dotyczące stabilizujących oddziaływań międzycząsteczkowych. Tu (np. tabela 6) odnajdziemy dość systematyczne różnice, które mogą wskazywać, że użyty funkcjonal być może nie opisuje poprawnie struktury oddziaływań międzycząsteczkowych tak jak robi to w przypadku ligandów. Będę prosił Doktorantkę o krótki komentarz w tej materii.

Dla całej serii ligandów Autorka przedstawia widma Ramana, które zgodnie z formułą pracy są konsekwentnie prezentowane w zestawieniu z wynikami obliczeń kwantowochemicznych. Autorka uzyskała doskonałą zgodność pasm. Zgodność, która nie cieszy teoretyka. Spójrzmy zatem na przykład (Rys. 15):



Pomijam prezentowaną w dysertacji szerokość półwkową obliczonych pasm, ale czy stosując metody teoretyczne, przybliżone nie powinniśmy otrzymać widm odmiennych od eksperymentalnych? Odpowiedzi na to pytanie Autorka udziela na stronie 27, cyt. „Dla wszystkich badanych ligandów i związków kompleksowych obliczone harmoniczne liczby falowe przeskalowano przez następujące czynniki skalujące: 0,96 dla drgań rozciągających NH, ND, CH oraz 0,98 dla pozostałych drgań, jak we wcześniejszych pracach dla pochodnych indolu”. Policzone w przybliżeniu harmonicznym widma przeskalowano o dwa współczynniki w celu lepszego dopasowania do widm eksperymentalnych. Takie podejście zapewne wynika z przeprowadzenia obliczeń wersją programu obliczeniowego Gaussian 09, który nie dysponuje algorytmami do obliczeń anharmonicznych, choć w wersji nowszej (Gaussian 16) takie obliczenia byłyby dla Doktorantki dostępne. Chciałbym w trakcie obrony tez dysertacji zapytać Autorkę czy stosowanie czynników skalujących do otrzymanych wyników DFT nie redukuje przybliżenia DFT w swej finalnej istocie do poziomu metody półempirycznej? Czy zastosowane współczynniki skalujące są wynikiem skalowania empirycznego czy może skalowania stałych siłowych? Dlatego trudno zgodzić się z niektórymi zdaniem Autorki np. tym zawartym na stronie 118 cyt. „Pomimo, że wszystkie wyniki teoretyczne odnoszą się do izolowanych izomerów $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{L})_2]$ w fazie gazowej, obliczone widma teoretyczne wykazują bardzo dobrą zgodność z widmami doświadczalnymi, co potwierdza struktury molekularne otrzymanych



kompleksów.”. To zdanie, w mojej opinii, powinno otrzymać brzmienie odrobinę mniej stanowcze w swoim wydźwięku, za to bliższe w swej treści zastosowanej metodologii. Moja propozycja: „Pomimo, że wszystkie wyniki teoretyczne odnoszą się do **kompleksów cis-[PtCl₂(L)₂]** w fazie gazowej, **odpowiednio przeskalowane** widma obliczone teoretycznie wykazują bardzo dobrą zgodność z widmami doświadczalnymi, co w **znacznej mierze** potwierdza struktury otrzymanych kompleksów.”.

Autorka dokonuje bardzo dokładnej analizy PED i przypisania pasm badanych związków co jest znakiem rozpoznawczym Pani dr hab. Barbary Morzyk-Ociepy, prof. UJD i czytelnik łatwo dostrzeże doskonałe umiejętności zarówno Mistrzyni jak i Uczennicy.

Pan mgr. Karolina Dysz postawiła w swojej pracy sześć celów: otrzymanie monokryształów ligandów – halogenopochodnych 7AIH, których struktury krystaliczne nie zostały dotychczas opublikowane, syntezę nowych i znanych z literatury związków kompleksowych 7AIH oraz jego halogenopochodnych, opisanie oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w kryształach otrzymanych ligandów i ich związków kompleksowych, dokonanie szczegółowej analizy widm oscylacyjnych ligandów i otrzymanych związków kompleksowych z jonami Pd(II) i Pt(II), wspartej obliczeniami DFT i obliczonymi rozkładami energii potencjalnej (PED) oraz opracowanie pełnej charakterystyki strukturalnej i spektroskopowej badanych układów. W mojej ocenie wszystkie cele badawcze zostały osiągnięte.

Przedstawione wyniki są rzetelnie udokumentowane oraz ciekawe z naukowego punktu widzenia na co doskonałym dowodem jest ich publikacja w sześciu artykułach naukowych. Autorka daje się poznać jako wszechstronny chemik o bardzo dobrym warsztacie pracy i olbrzymiej pracowitości. Wyniki tej dysertacji z pewnością będą stanowiły solidny fundament dalszych badań dla Autorki oraz dla innych.

Mgr Karolina Dysz jest właścicielką bogatego portfolio prac, wystąpień konferencyjnych oraz jednego patentu. Niech przemówią liczby:

opublikowanych prac – 15 (w tym 6 z zakresu dysertacji),

wystąpień na konferencjach – 10,

projektów badawczych – 2 (wykonawca).



KONKLUZJA RECENZJI

Przedłożona mi do oceny rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane Ustawą stanowiąc oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz z naddatkiem zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. **Wnoszę o dopuszczenie rozprawy mgr Karoliny Dysz do etapu publicznej obrony jej tez.**