



Prof. dr hab. Maciej Kubicki

Poznań, 21 stycznia 2025

Zakład Krystalografii

Wydział Chemii UAM

Recenzja

rozprawy doktorskiej przedstawionej przez p. mgr Karolinę Dorotę Kałduńską

Pani mgr Karolina Dorota Kałduńska przedstawiła rozprawę doktorską, wykonaną pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Wojtczaka, jako promotora i dr Anny Kozakiewicz-Piekarz jako promotora pomocniczego, zatytułowaną *Synteza i badania strukturalne biomimetycznych kompleksów żelaza(iii) i miedzi(ii)*. Uchwałą nr 94/2023 z dnia 13 grudnia 2023 Rada Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu powierzyła mi zaszczyt i przyjemność dokonania oceny tej rozprawy.

Praca jest napisana w formie klasycznej dysertacji, składa się zasadniczo z części literaturowej, eksperymentalnej, wyników i dyskusji, uzupełnionych o spis 141 pozycji literaturowych, spisy tabel i rysunków, listę publikacji Autorki, wykaz skrótów i listę uzyskanych zasad Schiffa. Podział jest jasny, logiczny, każda część pracy ma swoje miejsce i jest to miejsce właściwe.

Praca zawiera imponującą ilość informacji. To niemal 300 stron, na których opisana jest synteza i badania strukturalne kilkudziesięciu związków.

Zasadniczą część pracy rozpoczyna kompetentnie napisana część literaturowa, w zasadzie jest to mała monografia prezentująca aktualny stan wiedzy na temat dość specyficznych rodzin związków. Wychodząc od katecholi, poprzez dioksygenazy katecholowe, ich podział, propozycje mechanizmu działania, Autorka dochodzi do bardzo szczegółowego opisu szczególnych kompleksów żelaza, badanych jako biomimetyki dioksygenaz katecholowych, a następnie powtarza tę drogę rozumowania dla oksydaz katecholowych i kompleksów miedzi i żelaza. W pierwszej części Autorka wykorzystuje oczywiście prace przeglądową, którą wraz z innymi współautorami opublikowała w *Materials* w roku 2021 (14, 3250), druga część to niemal gotowa kolejna taka praca. Bardzo wysoko oceniam tę część pracy, chociaż muszę przyznać, że przedzieranie się przez dosłownie setki ligandów i kompleksów jest zadaniem dość wymagającym... ale warto było.

Po tym wprowadzeniu autorka formułuje cel pracy, zwięźle i precyzyjnie: zaprojektowanie, synteza i charakterystyka szczególnych, dobrze określonych zasad Schiffa, które dalej posłużą do otrzymania i zbadania ich kompleksów z żelazem(III) i miedzią(II) i zbadanie aktywności tych kompleksów (mogących zawierać także katechol) wobec 3,5-di-*tert*-butylokatecholu i sprawdzenie ich przydatności jako biomimetyków dioksygenaz katecholowych i/lub oksydaz katecholowych.

Część doświadczalna zaczyna się od zwięzłego (bardzo zwięzłego) opisu stosowanych metod (dlaczego wybrała Pani 30% prawdopodobieństwo do rysunków ORTEP?). Następnie Autorka opisuje wystarczająco tym razem szczegółowo syntezy kilkudziesięciu ligandów i kompleksów. Widać tu ogrom pracy laboratoryjnej.

Po tym wszystkim, około 115. strony dysertacji Doktorantka przechodzi do chyba zasadniczej części pracy – opisu struktur kryształów tych z otrzymanych związków, dla których udało się wyhodować/znaleźć kryształy o jakości wystarczającej do pomiarów dyfrakcyjnych. Struktury są opisane i zanalizowane w sposób bardzo kompetentny i precyzyjny, trudno cokolwiek do tej analizy dodać. Widać dobrą szkołę badań małych cząsteczek... Czytałem ten fragment z wielką przyjemnością,

coraz rzadziej ma się okazję lektury tak wnikliwej analizy strukturalnej. Niemniej, parę pytań i wątpliwości w czasie lektury się pojawiło – przy tej ilości materiału to nieuniknione – i poniżej się nimi dzielę, prosząc o wyjaśnienia i komentarze.

1. W tabeli 1 i kilku innych w kilku przypadkach wzory strukturalne są – przynajmniej dla mnie – nie do końca jasne. Np. dla MB2-diFe wzór strukturalny podany jest jako $2(C_{72}H_{104}N_4O_5Fe_2) \cdot 2(C_2H_6O)$, a Z jest równe 2 – dlaczego? Nawiasem mówiąc, podejrzenie tu wyglądają odchylenia standardowe i wartości kątów komórki elementarnej: wszystkie kończą się na zero i mają identyczne, równe 10, odchylenie?
2. Pytanie bardziej ogólne – w kilku tabelach przedstawia Pani wiązania wodorowe i oddziaływania międzycząsteczkowe, w tym dość długie i o wątpliwej geometrii. Jakie kryteria Pani stosowała, aby dany kontakt uznać za wiązanie czy oddziaływanie? Czy może Pani jakoś ten wybór uzasadnić?
3. S. 119 – czy próbowała Pani określić strukturę samego liganda, aby dowieść obecności tam etylenodiaminy?
4. S. 121 – atom wodoru przy O5 został być może znaleziony na różnicowej mapie gęstości elektronowej, ale był następnie, mówiąc slangiem, afiksowany ;-). Czy próbowano udokładniać inne, znalezione na mapach atomy wodoru? To samo s. 145, tutaj to nawet bardziej istotne – skąd taki pomysł na przypisanie atomów wodoru do atomów tlenu i azotu?
5. Niejasne jest dla mnie zdanie na s. 145 „Dla obu cząsteczek w S17 geometrię walencyjną wyznaczono z taką samą precyzją, więc analiza długości wiązań wskazuje na istotne statystycznie różnice pomiędzy cząsteczkami 1 i 2. Jaka jest logiczna zależność między dwoma częściami tego zdania, połączonymi „więc”?
6. Trochę mnie razi sformułowanie „długość oddziaływania” – poproszę o wyjaśnienie.

7. W kilku przypadkach określone zostały struktury związków, obecnych już w bazie danych (identycznych, a nie analogicznych, s. 150). Może nie szukałem wystarczająco uważnie, ale nie udało mi się znaleźć odnośników do oryginalnych prac...
8. S. 156, pseudosymetria – czy może Pani oszacować ‘jakość’ pseudosymetrii? Jak bardzo w rzeczywistości cząsteczki łamią tę symetrię?
9. S. 175: jak dla mnie, te kąty torsyjne nie różnią się znacznie...
10. Rys. 62 – stronę wcześniej pisze Pani, że w symetrycznie niezależnych częściach komórek znajdują się pojedyncze cząsteczki kompleksów, na rysunku widać, że niezależne są dwie połówki dwóch różnych cząsteczek. Czy próbowała Pani oszacować stopień izostrukuralności S27-Fe-Cat-H₂O i S27-Fe-Cat-MeOH? Jakoś nie mogę się na rysunkach doliczyć cząsteczek rozpuszczalników: widzę dwie cząsteczki wody, co prawda tak samo nazwane (?) i jedną MeOH, odwrotnie niż w odpowiedniej tabeli.

Pragnę ponownie podkreślić, że pytania te wynikają z ciekawości i/lub niewiedzy i w żaden sposób nie wpływają na wysoką ocenę całej rozprawy. Ten fragment pracy w sposób najbardziej dla mnie przekonujący potwierdza, że p. mgr Karolina Dorota Kałduńska jest już samodzielnym naukowcem, potrafiącym stawiać pytania, znajdować sposoby na znalezienie odpowiedzi, używać odpowiednio dobranych narzędzi, a w końcu analizować uzyskane wyniki, odpowiedzieć na swoje pytania i znajdować kolejne.

Pracę kończą wyniki badań zdolności kompleksów uzyskanych w formie monokryształów do konwersji 3,5-di-*tert*-butylokatecholu, analiza tych wyników i zwięzłe podsumowanie najważniejszych wyników pracy.

Tak zwany, z nieznanym mi bliżej przyczyn, recenzencki obowiązek nakazywałby teraz wspomnienie o błędach redakcyjnych, literówkach, pomyłkach w opisach rysunków i tak dalej. Oczywiście, takie pomyłki w pracy się znajdują – niemożliwe, żeby ich nie było w niemal trzystustronicowym tekście - ale nie widzę

powodu (innego niż udowodnienie, że jednak pracę przeczytałem), by się tym zajmować, jako że praca jest zredagowana starannie. Rysunki są dobrane precyzyjnie, język pracy jest poprawny.

Podsumowując:

Rozprawa, którą miałem przyjemność przeczytać i zrecenzować, zawiera wyniki bardzo solidnej, olbrzymiej pracy, popartej niewątpliwym talentem Autorki.

Na podstawie szczegółowej analizy rozprawy zatytułowanej „Synteza i badania strukturalne biomimetycznych kompleksów żelaza(iii) i miedzi(ii)” stwierdzam, że rozprawa ta spełnia bez zastrzeżeń, a wręcz z nadmiarem, wymagania stawiane pracom doktorskim w myśl obowiązującej Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. Wnoszę tym samym o dopuszczenie Pani Karoliny Doroty Kałduńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo, biorąc pod uwagę ogrom pracy, solidność i rzetelność analizy i potencjalne znaczenie wyników wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o rozważenie wyróżnienia rozprawy p. mgr Kałduńskiej. Moim zdaniem wszystkie kryteria zawarte w Uchwale nr 94/2023 Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu z dnia 13 grudnia 2023 roku w sprawie przyjęcia kryteriów wyróżniania rozpraw doktorskich na Wydziale Chemii UMK są spełnione zakładając (bo tych danych nie mam), że pkt 4 tej uchwały (terminowość złożenia rozprawy) jest także spełnione.



