

Dr hab. inż. Marek Daszkiewicz
Oddział Badań Strukturalnych
INTiBS PAN
tel. +48 71 3954 145
m.daszkiewicz@intibs.pl

Wrocław, 31 sierpnia 2023 r.

**RECENZJA
PRACY DOKTORSKIEJ**

mgr. Kamila Twaroga

pt. „Sieci koordynacyjne miedzi(II) z aminokarboksylanami”

wykonanej w Zespole Struktury i Dynamiki Makroukładów
Wydziału Chemii
Uniwersytetu Wrocławskiego

Promotor: dr hab. Andrzej Kochel, prof. UWr

Przesłana mi do recenzji praca doktorska mgr. Kamila Twaroga dotyczy aktualnej problematyki budowy ciała stałego i samoorganizacji cząsteczkowej w kryształach związków koordynacyjnych. Znaczny wzrost zainteresowania tego rodzaju materiałami związany jest z interesującymi własnościami luminescencyjnymi i optycznymi przy zachowaniu relatywnie dużej odporności mechanicznej struktury na odkształcenia wywołane zmianami temperatury lub ciśnienia. Cechy te powodują, że polimery koordynacyjne przedstawiają dużą wartość aplikacyjną. Jako przedmiot swoich badań Autor rozprawy wybrał karboksylowe pochodne pirydyny w połączeniu z jonami miedzi w celu utworzenia sieci koordynacyjnych o różnej wymiarowości, wykorzystując metodę syntezy solwotermalnej. Uważam, że wybór jednej grupy związków oraz jednego sposobu otrzymywania kryształów produktu było podejściem trafnym, gdyż zmniejszyło liczbę czynników wpływających na sformowanie końcowych wniosków pracy.

Dysertacja mgr. Kamila Twaroga ma formę typowego opracowania charakterystycznego dla prac doktorskich. Układ pracy jest klasyczny i liczy 123 strony, w tym trzystronicowy suplement zawierający tabelaryczne zestawienia danych

pomiarowych kryształów i udokładnienia struktur krystalicznych. Jak przystało na pracę z dziedziny krystalografii, Autor zamieścił również dane parametrów geometrycznych dla wiązań wodorowych, które znajdują się w podrozdziałach dla każdego omawianego związku. Literatura cytowana zawiera 142 pozycje, jest trafnie wybrana i aktualna. Mgr Kamil Twaróg odnosi się do prac, które w przeważającej większości pochodzą z ostatniego dwudziestolecia, jednakże brakuje odnośników literaturowych do wykorzystanych programów komputerowych *Mercury* i *Diamond*. O ile zawartość poszczególnych rozdziałów jest wyważona w sposób poprawny, to jednak lektura całości pracy pozostawia u czytelnika swego rodzaju niedosyt, który w niektórych miejscach pracy zostałby w zupełności zaspokojony poprzez dodanie tylko kilku słów komentarza. Na przykład Autor we wstępie przedstawia przykłady sieci koordynacyjnych, po czym prezentuje cel oraz zakres prowadzonych badań. Niestety nie wiadomo dlaczego wybrał akurat te struktury spośród bardzo licznych zbioru danych zdeponowanych w bazie *Cambridge Structural Database*. Ponadto mile widziany byłby komentarz zamykający część literaturową, z którego wynikałaby problematyka naukowa poruszona w pracy doktorskiej i podany w kolejnym rozdziale cel pracy. Mgr Kamil Twaróg zdefiniował cel swojej pracy doktorskiej w sposób klarowny i szeroki, który wymagał zastosowania wielu technik analitycznych. Przeprowadził pomiary dyfrakcji rentgenowskiej monokryształów, podatności magnetycznej w zależności od temperatury, widm w podczerwieni oraz widm elektronowych. Dzięki zebranych danym możliwe było wyznaczenie struktury krystalicznej związków, określenie sfery koordynacyjnej jonów miedzi i geometrii łączników w polimerach koordynacyjnych oraz skorelowanie wyników badań strukturalnych i magnetycznych. Lektura dysertacji nie pozostawia wątpliwości, że Doktorant zrealizował postawione cele pracy doktorskiej. Niewątpliwie kluczem do sukcesu było opracowanie efektywnej metody syntezy związków w postaci krystalicznej za pomocą reaktora Berghof oraz wyznaczenie ich struktury krystalicznej i molekularnej, co było podstawą interpretacji pozostałych rezultatów badań. Rozdział poświęcony analizie i dyskusji wyników stanowi objętościowo największą część pracy doktorskiej. Mgr Kamil Twaróg omawia struktury wszystkich jedenastu otrzymanych związków koordynacyjnych zgodnie z podziałem na grupy struktur o różnej wymiarowości. Przyjęta systematyka dobrze porządkuje zebrany materiał badawczy, który dopełniony jest przez analizę właściwości magnetycznych wraz z podaniem

modelu oddziaływań. Warto w tym miejscu wspomnieć, że Doktorant zsyntezował również pięć związków, które posłużyły później jako ligandy w preparatyce związków koordynacyjnych. Są to dwa hydraty i trzy sole chlorkowe, dla których również wyznaczył strukturę krystaliczną. Dwie struktury były już wcześniej znane w literaturze, a pozostałe są nowe (na podstawie bazy CSD wersja 5.43, listopad 2021 + cztery aktualizacje). Ogólnie praca doktorska zawiera bogaty i spójny materiał badawczy, który świadczy o umiejętności Doktoranta łączenia różnych technik badawczych. Niemniej jednak kilka zagadnień wymaga wyjaśnień, do których, mam nadzieję, Autor ustosunkuje się podczas publicznej obrony pracy doktorskiej.

1. Struktury krystaliczne związków zostały wyznaczone na podstawie pomiarów wykonanych w temperaturze 100 K. Zatem niewłaściwym jest twierdzenie, że krystalizują one w podanych układach krystalograficznych dopóty, dopóki nie wykona się eksperymentów zaprzeczających istnieniu przemiany fazowej w zakresie od temperatury krystalizacji do $T = 100$ K. Czy zostały wykonane takie eksperymenty?
2. Z rysunku 43 wynika, że pozycje atomów wodoru pomiędzy różnymi grupami karboksylowymi w związku L5 zostały określone w połowie odległości pomiędzy najbliższymi atomami tlenu, co wskazuje na istnienie dwóch symetrycznych wiązań wodorowych. Niestety w tabeli 8 nie ma parametrów geometrycznych dla tych oddziaływań. Jaką wartość miał czynnik obsadzenia atomów wodoru? Ponadto struktura tego związku była znana już w literaturze. Czy przedstawiony w rozprawie model strukturalny jest lepszy? Jeśli tak, to w jakim zakresie?
3. Czym kierowano się dla związków L5 i PK6, wybierając komórkę elementarną z tak dużym kątem jednoskośności? Czy transformacja do komórki o mniejszym kącie beta i alternatywny wybór grupy przestrzennej $P2_1/n$ daje mniejsze korelacje podczas udokładnienia niż w ustawieniu dla grupy przestrzennej $P2_1/c$? (patrz G. C. Feast, J. Haestier, L. W. Page, J. Robertson, A. L. Thompson and D. J. Watkin, Acta Cryst. (2009). C65, o635-o638)
4. W całej pracy błędnie propagowany jest termin grupy punktowej, podczas gdy z tekstu jasno wynika, że chodzi o grupę przestrzenną.
5. Niestety w pracy nie znalazłem choć krótkiego komentarza interpretacji widm w podczerwieni, a jedynie zestawienia przypisania pasm w części eksperymentalnej.

- a) Dlaczego dla widm związków L7 i L9 drganiom rozciągającym νOH zostały przypisane dwa pasma tak bardzo różniące się energią: 3437 cm^{-1} i 1941 cm^{-1} (zw. L7); 3401 cm^{-1} i 1110 cm^{-1} (zw. L9).
- b) Jaki rodzaj drgania oznaczono jako πCH (str. 29; 35, 37–39)?
- c) Dla widma IR związku $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ nie ma przypisanych pasm dla drgań νOH i νCH (str. 38).

Ponadto ze względu na rolę, która przypada recenzentowi muszę wspomnieć o drobniejszej wagi niedociągnięciach, jak na przykład: brak odnośników do rysunków, pominięcie czasu krystalizacji związków w części syntetycznej, niefortunne sformułowanie we wstępie „kanał 1D” (Jak wyobrazić sobie kanał 2D lub 3D?), użycie terminu motywu zamiast schematu dla zestawu grafów posiadających więcej niż jeden rodzaj wiązania wodorowego (str. 45). Niestety widoczna jest również niewielka działalność chochlika, który w niektórych miejscach powoduje uśmiech u czytelnika, np. $\beta = 179,02(5)^\circ$ (str. 54) lub „perforowana jest struktura oktaedru” (str. 104).

Pomimo powyższych uwag sądzę, że przedstawiona mi do recenzji praca była dobrze zaplanowana i zrealizowana. Mając na uwadze przeciwności losu, które spotkały Doktoranta w trakcie realizacji pracy, nie sposób w tym miejscu nie wspomnieć o roli promotora dr. hab. Andrzeja Kochla, prof. UWr, w staraniach doprowadzenia do pozytywnego zakończenia przewodu doktorskiego. Wierzę, że tekst zawarty na trzeciej stronie pracy dobrze oddaje relację mistrz – uczeń. Uważam, że w efekcie tej współpracy recenzowana dysertacja zawiera wartościowe wyniki, które już częściowo zostały opublikowane w trzech artykułach w czasopismach z listy filadelfijskiej (*Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry* oraz *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*), a także zostały zaprezentowane na siedmiu konferencjach naukowych. Za szczególne osiągnięcia pracy doktorskiej uważam:

1. Opracowanie i zoptymalizowanie metodologii otrzymywania zaprezentowanych w pracy związków koordynacyjnych w postaci krystalicznej.

2. Otrzymanie trójwymiarowego polimeru koordynacyjnego $\{[\text{Cu}_3(\text{L9})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{BF}_4]_2\}_n$ – PK9, zawierającego jony miedzi o różnej wartościowości, w którym obecne są oddziaływania ferromagnetyczne.
3. Korelacja geometrii otoczenia jonu centralnego otrzymanych związków koordynacyjnych z topologią struktury polimerów koordynacyjnych.

Podsumowując, stwierdzam, że mgr Kamil Twaróg zrealizował cele badawcze, które postawił sobie w pracy doktorskiej. Praca jest wartościowa i poszerza wiedzę na temat możliwości zastosowania aminokarboksylianów jako elementów budulcowych w syntezie nowych polimerów koordynacyjnych. Ponadto spełnia wymagania zwyczajowe oraz ustawowe stawiane pracom doktorskim (Ustawa z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki). Wnioskuje do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie mgr. Kamila Twaroga do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

