



Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

Łódź, 07.08.2023

dr hab. inż. Małgorzata Szczesio, prof. PŁ

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

Wydział Chemiczny

Politechnika Łódzka

90-924 Łódź

ul. Żeromskiego 116

Recenzja rozprawy doktorskiej

Recenzowana rozprawa doktorska mgr. Kamila Twaróg pt: „Sieci koordynacyjne miedzi(II) z aminokarboksylanami” została wykonana w Zespole Struktury i Dynamiki Makroukładów Wydziału Chemii pod kierunkiem Pana dr hab. Andrzeja Kochla, prof. UWr na Uniwersytecie Wrocławskim.

Chemia koordynacyjna miedzi jest niezwykle ważną dziedziną nauki, gdyż badania te są wykorzystywane zarówno w biologii, jak i w przemyśle. Związki miedzi odgrywają istotną rolę biologiczną wykazując aktywność przeciwbakteryjną, przeciwgrzybiczą, stosowane są jako pestycydy, a także jako katalizatory. Polimery koordynacyjne wyróżniają się porowatością. Jednym z przewidywanych zastosowań MOF jest odwracalna wymiana gazów, co może mieć znaczenie w dziedzinie przechowywania energii i separacji substancji, czy zdolność do adsorpcji wody i jej wykorzystania w procesach przemiany ciepła.

Celem pracy była synteza solwotermalna w reaktorach Berghof, charakterystyka magneto-strukturalna nowych aminokarboksylowych połączeń metaliczno-organicznych tworzących połączenia koordynacyjne i układy polimerów koordynacyjnych Cu(II) o wymiarowości od 1D do 3D oraz określenie wpływu liganda N–O donorowego na strukturę i właściwości magnetyczne. Praca obejmowała dobór warunków syntezy, określenie struktury krystalicznej uzyskanych związków metaliczno-organicznych, określenie geometrii sfery koordynacyjnej jonu centralnego oraz sposobu koordynacji do liganda aminokarboksylowego, pomiary podatności magnetycznej w zależności od temperatury oraz luminescencji.

Z formalnego punktu widzenia oceniana rozprawa doktorska zawarta na 123 stronach, obejmuje 11 rozdziałów: Wstęp, Cel pracy, Wykaz skrótów, Część eksperymentalna, Analiza wyników, Podsumowanie, Bibliografia, Streszczenie, Abstract, Dorobek naukowy i Suplement.

Wstęp obejmuje 14 stron dotyczących chemii miedzi i chemii koordynacyjnej. W pierwszym podrozdziale zostały krótko opisane związki miedzi oraz ich zastosowanie. W następnych podrozdziałach Doktorant opisuje chemię koordynacyjną kładąc szczególny nacisk na polimery koordynacyjne, ich budowę i wykorzystanie. Rozdział ten jest opisany w przejrzysty sposób bez zbędnej szczegółowości.

Kolejny rozdział to jednostronicowy Cel pracy, który określa w jasny sposób zadania, który postawił sobie Doktorant i kolejne badania, które będzie prowadził.

Kolejny rozdział to Wykaz skrótów, który mieści się na dwóch stronach. Czwartym rozdziałem jest część eksperymentalna zajmująca 21 stron. Pan mgr Twaróg opisuje syntezę solwotermalną, którą wykorzystał do otrzymywania sieci metaliczno-organicznych w postaci czysto krystalicznej. Pierwszym etapem pracy było dokonanie optymalizacji

syntezy. Ważnymi elementami na przereagowanie substancji i otrzymanie odpowiednich kryształów były dobór temperatury oraz czasu reakcji. Otrzymane związki były następnie badane przy użyciu wielu technik takich jak krystalografia, badania magnetyczne, spektroskopie IR, NMR, analiza elementarna i luminescencja. Opisana jest szczegółowo wraz z wydajnościami synteza i charakterystyka 5 ligandów. Bazę ligandów powiększono do 9 poprzez zakup 4 analogicznych związków. Następnie opisano syntezę 11 połączeń koordynacyjnych oraz badania otrzymanych związków, dla których zostały przedstawione wyniki badań IR oraz analizy elementarnej. W przypadku ligandów dodatkowo przedstawiono wyniki badań NMR.

Na kolejnych 56 stronach znajduje się analiza wyników. Doktorant kolejno opisuje wyniki badań otrzymanych związków, zarówno ligandów, jak i związków koordynacyjnych. Została szczegółowo opisana geometria związków otrzymanych za pomocą analizy rentgenowskiej monokryształów oraz właściwości magnetyczne. Pierwszymi opisanymi związkami są monohydrat kwasu 2,3'-bipirydyno-2',3-dikarboksylowego (L1) i jego dwurdzeniowy związek koordynacyjny (ZK1). Kolejny związek koordynacyjny (ZK2) zawiera anion kwasu 4-fenylpirydyno-2-karboksylowego (L2). ZK2 jest jednordzeniowym związkiem koordynacyjnym którego struktura krystaliczna jest stabilizowana przez wiązania wodorowe typu: $O-H \cdots O$. Następne opisane związki należą do grupy polimerów koordynacyjnych. Polimer koordynacyjny PK1 zawiera dianion kwasu chinolinowego i jest jednowymiarowym polimerem koordynacyjnym, którego sieć tworzona jest w kierunku [100], a struktura krystaliczna jest stabilizowana przez wiązania wodorowe typu: $O-H \cdots O$. Kolejnymi przykładami jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych są PK2 zawierający anion kwasu 2-(pirydyn-4-ylo)chinolino-4-

karboksylowego, PK3 zawierający dianion kwasu 3,3'-bipirydyno-2,2'-dikarboksylowego, PK4 zawierający dianion kwasu 2,2'-bipirydyno-3,3'-dikarboksylowego oraz PK5 zawierający anion kwasu 2-(pirydyn-2-ylo)chinolino-4-karboksylowego. Następne trzy związki PK6-PK8 są dwuwymiarowymi polimerami koordynacyjnymi. Związki PK6 i PK7 zawierają ten sam ligand co ZK1 (di)anion kwasu 2,3'-bipirydyno-2',3'-dikarboksylowego. W przypadku PK6 do jonu Cu^{2+} skoordynowane są trzy ligandy L1 oraz jedną cząsteczkę wody. Natomiast dla związku PK7, do jonu Cu^{2+} skoordynowane są cztery ligandy L1. Związek PK8 zawiera anion kwasu 2-pirydyno-3-yl-chinolino-4-karboksylowego. Ostatni związek PK9 zawiera dianion kwasu 2-(pirazyn-2-ylo)chinolino-4-karboksylowego i należy do grupy trójwymiarowych polimerów koordynacyjnych (3D). Struktura polimeru koordynacyjnego zawiera dwa niezależne od symetrii jony miedzi o mieszanej wartościowości, tj. jeden jon Cu^{2+} i jeden jon Cu^+ . Ostatnim podrozdziałem jest opis luminescencji. Wszystkie zbadane ligandy oraz związki koordynacyjne wykazywały właściwości luminescencyjne. Doktorant wskazał, że przejścia w ligandach można przypisać głównie jako $\pi \cdots \pi^*$ oraz LLCT. Przejścia w związkach koordynacyjnych można przypisać głównie do przejść LMCT pomiędzy zdelokalizowaną gęstością elektronową orbitali typu π , a orbitalami typu d pochodzących z miedzi(II). Następny rozdział to trzystronicowe Posumowanie. Doktorant otrzymał jedenaście nowych sieci koordynacyjnych. Wszystkie związki udało się mu otrzymać w postaci monokrystalicznej, dodatkowo otrzymał także struktury 6 ligandów. Otrzymane związki scharakteryzował za pomocą takich metod jak: analiza rentgenostrukturalna, spektroskopia IR, analiza elementarna, fotoluminescencja, badania magnetyczne. Wykazał istotny wpływ warunków syntezy (takich jak czas, temperatura) na produkt końcowy. Tabela zawarta w podsumowaniu dotycząca otrzymanych związków według

mojej oceny powinna być zmieniona. Dwa ostatnie wiersze powinny być połączone. W tym momencie można przyjąć, że doktorant opisuje dwa związki.

Rozdział Bibliografia obejmuje 142 odnośniki. Kolejne dwa rozdziały to Streszczenie i Abstract, gdzie w jasny sposób jest opisany cel i wyniki pracy. Dziesiąty rozdział dotyczy dorobku naukowego. Natomiast ostatni to Suplement, w którym znajdują się dane krystalograficzne dotyczące zbadanych związków. Brakuje mi w tym miejscu przedstawionych „checkcifów” lub numerów z bazy CCDC, jeśli struktura została zdeponowana. Dodatkowo umieszczenie plików cif (na płycie) umożliwiłoby pełniejszą analizę pracy. Prosiłabym o wyjaśnienie dużych różnic na mapie rozkładu gęstości elektronowej (np. dla struktur ZK1 czy PK1).

W rozdziale Analiza wyników Pan mgr Twaróg opisując informacje krystalograficzne używa pojęcia grupy punktowej zamiast grupy przestrzennej. Na rysunku 40 warto by było zaznaczyć oddziaływania typu stacking, które są opisane w tekście. Dla związku PK6 warto byłoby przedstawić rysunek pokazujący dwuwymiarowość. W tym momencie jedynie można się domyślać, który fragment Doktorant opisuje. W tabeli 8 uwzględnione są wiązania wodorowe poniżej 120° . Czy Doktorant mógłby podać kryteria stosowane dla geometrii wiązań wodorowych.

Nieliczne błędy edytorskie w żaden sposób nie wpływają na jakość przedstawionej pracy doktorskiej. Dodatkowo należy podkreślić aktywność naukową Doktoranta. Pan Twaróg jest współautorem 5 publikacji, w tym trzech wchodzących w skład rozprawy doktorskiej i 7 komunikatów konferencyjnych. Brał udział w 3 warsztatach i 2 seminariach naukowych. W roku akademickim 2016/2017 uzyskał stypendium dla najlepszego

doktoranta. Wyróżnia się także pracą organizacyjną, czego dowodem jest pomoc przy organizacji czterech konferencji.

Przedstawiona mi rozprawa doktorska niewątpliwie poszerza stan dotychczasowej wiedzy na temat nowych połączeń aminokarboksyłanowych, które dzięki swoim specyficznym właściwościom koordynacyjno-strukturalnym mogą być z dużym powodzeniem użyte do syntezy nowych polimerów koordynacyjnych z innymi metalami bloku d o nowych ciekawych właściwościach strukturalnych i aplikacyjnych. Otrzymano jedenaście nowych sieci koordynacyjnych. Dużym osiągnięciem pracy syntetycznej było otrzymanie polimeru trójwymiarowego z miedzią na mieszanym stopniu utlenienia. Wyniki mogą posłużyć do opracowania nowych polimerów 3D z innymi metalami bloku d.

Reasumując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca, spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim zawarte w art. 13 Ustawy z dnia 14.03.2003 r. (Dz.U. 2003 r. numer 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) o tytułach i stopniach naukowych i z całym przekonaniem kieruję wniosek do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie mgr. Kamila Twaroga do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

M. Szlachetko