



Toruń, 2024-11-14

dr hab. Iwona B. Szymańska, prof. UMK

Wydział Chemii

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Eweliny I. Śliwy

**pt. „Karboksyłanowe związki koordynacyjne Cu(II) oraz Cu(I/II)
z 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanem (PTA) i jego tlenkiem (PTA=O)”**

Magister Ewelina I. Śliwa przygotowała rozprawę doktorską realizując pracę badawczą na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, w Zespole Chemii i Struktury Heterocykli oraz ich Sieci Koordynacyjnych pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Piotra Smoleńskiego. Śledząc literaturę światową można zauważyć, że wciąż rośnie znaczenie polimerów koordynacyjnych (CP) oraz sieci metalo-organicznych (MOF) ze względu na ich coraz szersze zastosowania. Tego typu połączenia stanowiły inspirację do prowadzonych przez Doktorantkę badań.

Główny cel badawczy rozprawy doktorskiej stanowiła synteza oraz analiza strukturalna nowych karboksyłanowych kompleksów miedzi z 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanem (PTA) oraz jego tlenkiem (PTA=O), a także poszukiwanie potencjalnych zastosowań dla otrzymanych związków koordynacyjnych. Można śmiało powiedzieć, że praca była wykonywana w grupie badawczej, bardzo doświadczonej w pracy z ligandami zawierającymi klatkę adamantanową, co pozwoliło na trafny dobór centrum koordynacji pod kątem powstawania złożonych, jedno- lub wielowymiarowych struktur. Z kolei karboksyłany (RCO_2^-) należą do sprawdzonych linkerów wykorzystywanych przy otrzymywaniu struktur typu MOF, jednakże trzeba podkreślić, że zmieniając podstawnik R w sposób uporządkowany od H, poprzez Me, do Et, a także



wprowadzając do grupy metylowej fluor, (podstawniki $R = CH_2F, CF_3$) Doktorantka modulowała twardość ligandów, co mogło stanowić dobrą podstawę do systematycznych rozważań. Obiecujące było również wprowadzenie ligandów PTA i PTA=O ze względu na liczne doniesienia na temat ich kompleksów, które znajdują zastosowanie w medycynie, katalizie, czy wykazują właściwości luminescencyjne. Wciąż ważny problem stanowi znalezienie zależności ułatwiających projektowanie nowych struktur typu MOF o zadanych właściwościach, dlatego też nie ma wątpliwości, że podjęty przez mgr Ewelinę I. Śliwę temat znajduje się w nurcie najbardziej współczesnych problemów badawczych i aplikacyjnych chemii koordynacyjnej.

Rozprawa doktorska mgr Eweliny I. Śliwy, licząca sobie 115 stron, została przygotowana w układzie klasycznym i obejmuje: krótki *Wstęp* do podjętej tematyki badawczej, adekwatny dla realizowanej problematyki, *Przegląd literaturowy* (28 stron), jasno sprecyzowany *Cel pracy*, szczegółowo opisane *Badania własne* (70 stron), które zawierają interesujący i zarazem najistotniejszy rozdział *Prezentacja i dyskusja wyników* (57 stron), po którym następuje *Podsumowanie*, a całości dopełnia *Abstract* w języku angielskim oraz obszerna i dobrze dobrana *Bibliografia* (126 pozycji). Autorka zamieściła również *Wykaz skrótów i oznaczeń*, krótki *Załącznik* zawierający termogramy oraz dane krystalograficzne dla siedmiu charakteryzowanych kompleksów, a także *Spis tabel* (17 pozycji) i *Spis rysunków* (74 pozycje). Wymienione elementy stanowią udogodnienie dla Czytelnika zapoznającego się z tekstem rozprawy. Dysertacja jest uzupełniona o *Dorobek naukowy Autorki*. Mgr Ewelina I. Śliwa jest autorką 4 publikacji (Crystal Growth and Design, Chemistry – An Asian Journal, Molecules oraz Inorganic Chemistry, $\Sigma IF = 17,698$; liczba cytowań 62, Indeks Hirscha 4, gdzie w 3 jest pierwszym autorem). Ponadto, Doktorantka prezentowała swoje wyniki w ramach konferencji naukowych, w tym 5 międzynarodowych.

Osiągnięcie postawionego sobie przez Autorkę celu wymagało realizacji szeregu zadań szczegółowych poczynwszy od zaplanowania syntezy, otrzymania związków, a także przeprowadzenia charakterystyki składu (AE CHN) i struktury (IR, X-ray) karboksylanowych kompleksów o mieszanej wartościowości miedzi(I)/(II) zawierających fosfan (PTA) oraz miedzi(II) z tlenkiem fosfanu (PTA=O). Następnie, dla zsyntezowanych połączeń należało



dokonać oceny potencjału aplikacyjnego, co Doktorantka zrobiła poprzez wyznaczenie podatności magnetycznej oraz badania aktywności katalitycznej w reakcji utleniania katecholi.

Należy podkreślić, że Doktorantka w części *Badania własne* szczegółowo przedstawiła procedury prowadzonych prac syntetycznych i parametry pomiarowe dla metod wykorzystywanych do charakterystyki strukturalnej (FT-IR, X-ray), określenia właściwości termicznych, magnetycznych oraz aktywności katalitycznej (UV-ViS). Podała szczegóły dotyczące obliczenia parametrów kinetycznych oraz magnetycznych. Trzeba również w tym miejscu zaznaczyć, że wybrane zostały metody adekwatne do rozwiązywanego problemu badawczego. Zebranie danych fizykochemicznych dotyczących danego związku w formie jednostronicowej „metryczki” ułatwiało studiowanie tekstu, podobnie jak zestawione w Tabeli 16 dane krystalograficzne dla charakteryzowanych połączeń.

Do najważniejszych osiągnięć części oryginalnej przedstawionej w rozdziale *Badania własne* zaliczyłabym:

- wyizolowanie i charakterystykę rentgenostrukturalną dwóch związków koordynacyjnych o mieszanej wartościowości Cu(I)/Cu(II), a szczególnie kompleksu (2) zawierającego rdzeń $\text{Cu}_{20}(\text{II})$ oraz $\text{Cu}_6(\text{I})$, dla którego Doktorantka przeprowadziła wnikliwe badania w celu ustalenia drogi jego tworzenia się;
- otrzymanie monokryształów dla pięciu związków koordynacyjnych miedzi(II) i charakterystyka tych połączeń, spośród których kompleksy octanowe z $\text{PTA}=\text{O}$ (4) i (5) wykazały aktywność katalityczną w reakcji utleniania katecholi, co stanowi istotny wkład w poszukiwanie inspirowanych oksydazami „katalizatorów syntetycznych”;
- udowodnienie, że wybrany zestaw ligandów (odpowiednie karboksylany oraz fosfan albo jego tlenek) umożliwia otrzymywanie zarówno jednostek izolowanych (0D), jak i polimerów koordynacyjnych 1D, 2D, a także 3D wymiarowych. Przy czym otrzymane związki (2) i (6) stanowią dowód na możliwość wykorzystywania również fluorowanych karboksylanów do konstruowania takich polimerów koordynacyjnych miedzi, co powinno przyczynić się do dalszych badań w tym zakresie. Istotne było również



uzyskanie po raz pierwszy sieci 3D MOF zawierającej w strukturze miedź oraz ligand PTA=O.

Biorąc pod uwagę powyższe osiągnięcia uważam, że cel główny prowadzonych przez Doktorantkę badań został osiągnięty. W tym miejscu należy podkreślić, że Autorka trafnie dobrała, w oparciu o przesłanki literaturowe i doświadczenie ligandy, a uzyskane wyniki poszerzają chemię związków opartych na szczególnych, ligandach, jakimi są PTA oraz jego tlenek i będą stanowiły inspirację do dalszych badań i poszukiwań w tym obszarze.

Natomiast, podczas lektury dysertacji nasunęły mi się następujące spostrzeżenia i chciałabym, żeby Doktorantka ustosunkowała się do nich podczas obrony:

- Reakcje syntezy prowadzono w atmosferze beztlenowej, a krystalizację prowadzono na powietrzu, czy analizowano również produkty bezpośrednio po pierwszym etapie? Czy potencjalnie, proces krystalizacji prowadzony bez dostępu powietrza pozwoliłby na uzyskanie kolejnej grupy kompleksów, zawierających Cu(I)? Czy były podjęte próby otrzymania związków koordynacyjnych bez procesu redukcji?
- Ustalone struktury dla badanych przez Autorkę kompleksów stanowią okazję do sprawdzenia możliwości stosowania kryterium Nakamoto. Czy rzeczywiście $\Delta\nu$ stanowi „różnicę pomiędzy dwiema częstotliwościami drgań rozciągających asymetrycznych i symetrycznych grupy karboksylowej” (str.48)? Dla których spośród badanych kompleksów kryterium rozstrzyga zgodnie ze sposobem koordynacji ustalonym dla odpowiednich monokryształów?
- Z jakimi problemami Autorka się zetknęła przy badaniach rentgenostrukturalnych kompleksów (szczególnie **(2)**, **(3)** i **(7)**), z czego one wynikały i czy wszystkie udało się rozwiązać?
- Związek **(2)** charakteryzuje się bardzo złożoną budową, czy znajduje to odzwierciedlenie w jego właściwościach magnetycznych?
- Zamieszczone obszerne Podsumowanie pozostawia niedosyt w zakresie konkretnych wniosków, które można byłoby sformułować w oparciu o uzyskane wyniki;



- Gdyby Doktorantka miała możliwość kontynuowania badań to w którym kierunku by je rozwinęła i dlaczego?

Ciekawy element rozprawy stanowi wprowadzenie na początku rozdziału intrygujących sentencji, które pozwalają na chwilę refleksji i oderwanie się od napisanego językiem naukowym tekstu. Natomiast, z obowiązku recenzenta muszę również wskazać pomyłki i niedociągnięcia, co czynię szczegółowo poniżej:

- Str. 37 – AE, TG - brakuje cząsteczek solwującego MeCN;
- Str. 43 nie wykonywano oznaczeń siarki;
- Str. 48 i 62 – wyrażenie slangowe „wartość jonowa”
- Str. 62 i inne – wyrażenie slangowe „jon kwasu mrówkowego”;
- Str. 96 – wystarczyłoby „wytypowane”
- Str. 105 – powtórzenie części wyrażenia „Szybkość większości katalizowanych reakcji, które są katalizowane wzrasta wraz ze wzrostem temperatury”
- Str. 102-107 – w Podsumowaniu oraz Abstrakcie pojawiają się jedynie numery kompleksów, a zabrakło ich wzorów;
- Rysunek 13 – jest „ora” powinno być „oraz”;
- Rysunek 37 „Rrzut” powinno być „rzut”;
- Rysunek 42, Rysunek 59 oraz w tekście niefortunne sformułowanie „widmo dyfrakcyjne”;
- Rysunek 34 i 43 – w widma IR na osi x nieprawidłowa nazwa parametru, zamiast długość fali powinno być liczba falowa;
- Rysunek 60 – brakuje kodu kolorów;
- Rysunek 61 – jest $\chi_{Mcorr}(O)$ oraz $\chi_{Mcorr}T(\bullet)$ powinno być $\chi_{Mcorr}(\bullet)$ oraz $\chi_{Mcorr}T(O)$;
- Rysunek 63 – wyrażenie slangowe „Widma czasowe”;
- Rysunek 67 – jest „3,5-dtbq do 3,5-dtbc” powinno być „3,5-dtbc do 3,5-dtbq”;
- Rysunek 68 - Rysunek 74 – w podpisie jest „zmiana masy próbek”, a przedstawiony jest termogram TG/DTA;
- Tabela 1 – tylko w tytule jest „Magazynowanie gazów”;
- Tabela 7 – podpis pod tabelą – błędnie użyto częstotliwości;
- Tabela 13 – wartości $\chi_{Mcorr}T$ rozbieżne z wykresami (300K) dla (0a), (2), (7);



- Bibliografia – pozycja [93] brakuje autorów; w pozycjach [11], [14], [29], [60], [70], [72], [73], [77], [79], [80], [90], [110], [111], [112], [114], [122], - zmiana formatu zapisu na taki z podaniem jedynie pierwszego autora; [6], [39-42], [54], [94], [116] – brak numerów stron lub rozdziałów; [1], [19] – zapis niejednoznaczny; [5] i [31] oraz [124] i [125] ta sama pozycja; [48] i [49] – różne lata ten sam numer DOI; [82] – brakuje spacji; [108] – są dostępne publikacje dotyczące trifluorooctanów.

Reasumując, przedstawiona do recenzji dysertacja spełnia wymogi Ustawy z dnia 14.03.2003 r. (Dz.U. 2003r., numer 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) o tytułach i stopniach naukowych, stawiane rozprawom doktorskim i wnosząc o dopuszczenie pani mgr Eweliny I. Śliwy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Grzymała