



Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

Łódź, 30.10.2024

dr hab. inż. Małgorzata Szczesio, prof. uczelni

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

Wydział Chemiczny

Politechnika Łódzka

90-924 Łódź

ul. Żeromskiego 116

Recenzja rozprawy doktorskiej

Recenzowana rozprawa doktorska mgr Eweliny Śliwa pt: „Karboksyłanowe związki koordynacyjne Cu(II) oraz Cu(I/II) z 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanem (PTA) i jego tlenkiem (PTA=O)” została wykonana w Zespole Chemii i Struktury Heterocykli oraz ich Sieci Koordynacyjnych Uniwersytetu Wrocławskiego. Promotorem pracy jest prof. dr hab. inż. Piotr Smoleński.

Chemia koordynacyjna, w szczególności polimery koordynacyjne, jest dziedziną, która ciągle rozwija się i budzi zainteresowanie wielu badaczy. Wynika to z szerokiego zastosowania związków kompleksowych zarówno w katalizie, magnetyzmie, przewodnikach, czyli szeroko rozumianym przemyśle, jak i w medycynie, gdzie wykorzystywane są jako leki czy w diagnostyce. Związki koordynacyjne miedzi, w których to miedź może przyjmować liczby koordynacyjne od 2 do 6, mogą odgrywać istotną

rolę biologiczną wykazując aktywność przeciwbakteryjną, przeciwgrzybiczą, stosowane są jako pestycydy, a także jako katalizatory.

Celem pracy była synteza oraz analiza struktur molekularnych karboksylanowych związków koordynacyjnych Cu(II) oraz Cu(I)/Cu(II) z 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanem (PTA) oraz jego tlenkową pochodną (PTA=O). Dodatkowym elementem było poszukiwanie potencjalnych zastosowań otrzymanych związków. Praca obejmuje syntezę soli oraz ligandów 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanem z tlenowymi pochodnymi oraz syntezę związków koordynacyjnych. Kolejnymi etapami było określenie struktury, badanie właściwości i określenie potencjalnego zastosowania.

Recenzowana rozprawa doktorska zawarta jest na 134 stronach, obejmuje 12 rozdziałów: Wstęp, Przegląd literaturowy, Cel pracy, Badania własne, Prezentacja i dyskusja wyników, Podsumowanie, Abstract, Załączniki, Spis rysunków, Spis tabel, Bibliografia i Dorobek naukowy autorki.

Wstęp obejmuje 2 strony dotyczące obiektu badań i powodów wyboru takiej tematyki. Niefortunne wydaje mi się odesłanie czytelnika do rysunku 15. Z mojego punktu widzenia lepiej by było albo zaprezentowanie w tym miejscu rysunku albo nie odsyłanie do niego. Czytelnik w dalszym etapie może się z tym rysunkiem zapoznać nie musi we wstępie. Doktorantka wskazuje cechy miedzi jako atomu centralnego m.in. jego zdolność do przyjmowania liczby koordynacyjnej od 2 do 6 oraz istotne funkcje biologiczne, np. katalityczne. Ligand natomiast został wybrany m.in. pod względem jego rozpuszczalności w rozpuszczalnikach polarnych.

W następnym rozdziale (Przegląd literatury) opisana jest chemia koordynacyjna. Doktorantka opisuje w przejrzysty sposób polimery koordynacyjne oraz ich podział. Następnie opisuje metody syntezy oraz elementy niezbędne do jej projektowania, tj. dobór przeciwjonu, czy

ropuszczalnika. Ważnym elementem jest też odpowiednie dobranie warunków syntezy (pH, temperatura, stosunki molowe reagentów). Kolejny podrozdział dotyczy atomu centralnego w związkach koordynacyjnych. Opisana jest geometria koordynacyjna metali, ale także odkształcenia struktury. Część ta zaprezentowana jest także bardzo dobrze dobranymi i wykonanymi rysunkami, które ułatwiają zrozumienie danych struktur. Kolejny fragment dotyczy wyboru ligandów. Opisane są elementy, które należy uwzględnić przy wyborze związku (liczba atomów donorowych, kształt cząsteczki, obecność łańcuchów alkilowych czy pierścieni aromatycznych). Jako liganda Doktorantka użyła 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantan ze względu na jego właściwości fizykochemicznych, w tym steryczne i elektronowe oraz dobrą rozpuszczalność w wodzie związków koordynacyjnych z PTA. Został dokonany opis znanych związków koordynacyjnych z PTA pod względem struktury, jak i właściwości oraz zastosowania.

Kolejny rozdział to jednostronicowy Cel pracy, który określa w jasny sposób cel badań, który postawiła sobie Doktorantka i kolejne etapy badań, które będzie prowadziła.

Czwartym rozdziałem są Badania własne zajmujące 12 stron. Opisano syntezę 7 związków podając wydajność, użyte rozpuszczalniki oraz metodę syntezy. Produkty reakcji zostały poddane analizie: elementarnej (AE), spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), termograwimetrycznej (TG-DTA), ³¹P NMR oraz ¹H NMR oraz X-ray. Wykonano także badania aktywności katalitycznej.

Następny rozdział to Prezentacja i dyskusja wyników, liczy 57 stron. Na początku tego rozdziału doktorantka opisała strukturę opublikowaną w 2012, która stała się inspiracją do podjętych przez nią badań. Był to homometaliczny, jednowymiarowy związek koordynacyjny o mieszanym

stopniu utlenienia miedzi z karboksylanem oraz ligandem PTA. Następnie Pani Magister omawia otrzymane przez siebie związki koordynacyjne miedzi z ligandem PTA. Opisane wyniki dotyczą badań FT-IR oraz analizy rentgenostrukturalnej. Wśród dwóch otrzymanych związków koordynacyjnych z ligandem PTA przez Doktorantkę jeden z nich stanowi przykład jednowymiarowego polimeru (1D) koordynacyjnego o mieszanym stopniu utlenienia miedzi, Cu(I)/Cu(II). Natomiast związek drugi jest przykładem trójwymiarowego polimeru koordynacyjnego. W rozdziale dokładnie opisana została geometria atomów centralnych otrzymanych związków. Jednorodność próbki została potwierdzona za pomocą analizy proszkowej. Nałożenie dyfraktogramu z teoretycznie wygenerowanym z monokryształu ułatwiłoby analizę. Następnie Doktorantka opisuje geometrię kolejnych pięciu związków koordynacyjnych tym razem z ligandem PTA=O. Wśród tych pięciu związków koordynacyjnych dwa z nich są monomerami i po jednym: jednowymiarowym polimerem koordynacyjnym, dwuwymiarowym polimerem koordynacyjnym oraz trójwymiarowym polimerem koordynacyjnym. W pracy zostały opisane przeprowadzone badania magnetyczne. W opisie dodano dwa związki wcześniej otrzymane, jeden z nich to inspiracja do badań opisana w 2012 roku, a drugi związek to otrzymany przez Doktorantkę w trakcie studiów magisterskich. Autorka wskazuje na silne oddziaływania antyferromagnetyczne pomiędzy jonami Cu(II) połączonymi mostkowymi. W trakcie poszukiwań zastosowań otrzymanych związków wykonano badania aktywności katalitycznej w reakcji utlenienia 3,5-dtbc do 3,5-dtbq w oparciu o model Michaelisa-Menten. Do badań wybrano dwa związki, których wyniki pozwalają wskazywać na oczekiwane właściwości.

W rozdziale Podsumowanie Pani mgr Śliwa podkreśla wagę wykonanych badań. Otrzymała siedem nowych połączeń i opisała geometrię

związków. W skondensowanej formie przedstawia użytą metodykę oraz otrzymane związki wraz z ich charakterystyką.

Kolejnym rozdział to jednostronnicowy Abstract. Kolejne rozdziały to Załączniki zawierający szczegóły pomiarowe oraz spisy rysunków i tabel.

Rozdział Bibliografia obejmuje 126 dobrze dobranych odnośników. Ostatni rozdział to Dorobek naukowy autorki. Pani mgr Ewelina Śliwa jest współautorką czterech publikacji (w tym trzech jest pierwszym autorem). Prezentowała wyniki na 5 konferencjach międzynarodowych (w tym jedna to prezentacja ustna) oraz 6 konferencjach krajowych. Była zatrudniona jako samodzielny chemik (09.2014-05.2015) do realizacji zadania “Nowa technologia do otrzymywania preparatów wspomagających produkcję roślinną z hydrolizatów białkowych” finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

Poniżej przedstawiam kilka uwag, które prosiłabym o skomentowanie. W pracy brakuje mi przedstawionych „checkcifów”, w celu weryfikacji plików cif. W przypadku związku 3 została użyta inna długość fali, czym było to spowodowane. Prosiłabym o wyjaśnienie dużych różnic na mapie rozkładu gęstości elektronowej, szczególnie dla związku 7. Także dla związku 7 występują duże wartości wskaźników jakości struktury, prosiłabym o skomentowanie. Brakuje mi też pełniejszego opisu oddziaływań w strukturze, m.in. wiązań wodorowych, które mogą stabilizować strukturę.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że cel pracy został zrealizowany, a otrzymane wyniki są istotne naukowo. Przedstawiona mi rozprawa doktorska niewątpliwie poszerza stan dotychczasowej wiedzy na temat chemii koordynacyjnej PTA i jego pochodnej PTA=O oraz rozszerza potencjalne możliwości aplikacyjne tej klasy związków.

Reasumując stwierdzam, że przedstawiona 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 Eweliny Śliwa do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

M. Szczęsio