UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU
prof. dr hab. Maria Gdaniec
Wydział Chemii, Zakład Krystalografii

Poznań, 27.05.2022

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Emilii Ganczar

zatytułowanej

Wpływ podstawników halogenowych na strukturę i właściwości związków koordynacyjnych miedzi(I) z zasadami Schiffa

Praca doktorska mgr Emilii Ganczar wykonana została pod kierunkiem dr hab. Agaty Białońskiej w Zespole Chemii i Struktury Heterocykli oraz ich Sieci Koordynacyjnych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Doktorantka w swojej rozprawie przedstawia systematyczne badania kompleksów Cu(I) z ligandami typu zasady Schiffa, które otrzymane zostały na bazie 1,2,4-triazolo-4-aminy i halogenopochodnych benzaldehydów lub aldehydów cynamonowych. Badania nad związkami koordynacyjnymi Cu(I) z ligandami tego typu zapoczątkowali przed około 20-laty na Uniwersytecie Wrocławskim prof. Krzysztof Drabent wraz z prof. Zbigniewem Ciunikiem odkrywając ich bardzo ciekawe właściwości sorpcyjne. Doktorantka w swojej rozprawie udowadnia, że warto było do tych związków wrócić i dalej drążyć temat. Wprowadzenie systematycznych modyfikacji w strukturze liganda i zastosowanie w syntezie związków koordynacyjnych szerokiej gamy soli Cu(I) pozwoliło na prześledzenie pewnych trendów w strukturze molekularnej i krystalicznej tych związków i powiązanie ich z obserwowanymi właściwościami. Tematyka rozprawy, która jest w mojej opinii zarówno aktualna jak i ważna, stworzyła Doktorantce możliwość zabłyśnięcia różnorodnymi umiejętnościami eksperymentalnymi jak i szeroką wiedzą chemiczną.

Rozprawa pani mgr Ganczar napisana została w języku polskim i wraz z dołączonym uzupełnieniem liczy 134 strony. Ponadto wraz z rozprawą otrzymałam płytę CD z nagranymi plikami w formacie CIF zawierającymi dane krystalograficzne dla 44 opisanych w rozprawie struktur kryształów. Jeśli wziąć pod uwagę ogrom materiału eksperymentalnego zebranego przez Doktorantkę, zwięzłość rozprawy budzi mój podziw, a dodam, że pracę czytałam z przyjemnością. Układ rozprawy jest w miarę jasny. Praca zaczyna się 7-stronicowym wstępem, w którym Doktorantka omówiła pokrótce materiały porowate oraz związki koordynacyjne Cu(I) z ligandami1,2,4-triazolowymi. Po wstępie sformułowała cel pracy i sześć bardziej szczegółowych zadań. Głównym celem rozprawy była synteza i charakterystyka licznej grupy związków koordynacyjnych Cu(I) z ligandami typu zasady Schiffa wywodzącymi się z 1,2,4-triazolo-4-aminy i zawierającymi grupę fenylową z podstawnikami halogenowymi. Otrzymane przez Doktorantkę ligandy różniły się rodzajem, miejscem podstawienia, liczbą podstawników halogenowych oraz długością łącznika między pierścieniem triazolowym a grupą fenylową. Ponadto w syntezie związków koordynacyjnych użyte zostały różne sole miedzi(I) co, poza wpływem modyfikacji w strukturze liganda, miało pozwolić również na śledzenie wpływu anionu na strukturę krystaliczną otrzymanych połączeń. W oparciu o badania strukturalne kryształów Doktorantka miała wyselekcjonować te związki, które powinny dobrze rokować jako materiały sorpcyjne. W rozdziale 'Część doświadczalna' Doktorantka zamieściła procedury syntetyczne stosowane przy syntezie 11

ligandów (z których 3 to nowe związki) wraz z ich charakterystykę chemiczną, procedury prowadzące do otrzymania 28 związków koordynacyjnych Cu(I) w postaci monokryształów, dane krystalograficzne dla tych kryształów a w niektórych przypadkach również rentgenogramy proszkowe otrzymanych próbek oraz wyniki analizy termicznej. Rozdział kończy półtorastronicowy fragment zatytułowany 'Metody eksperymentalne'. Jeśli chodzi o ten rozdział, odczuwam spory niedosyt, gdyż wszystko co w nim można znaleźć to wykaz aparatury stosowanej do charakterystyki badanych związków oraz niektóre parametry pomiarowe. Z dalszej części rozprawy wynika, że Doktorantka w swoich badaniach strukturalnych wielokrotnie napotykała na problemy metodyczne związane z modulacją niewspółmierną, zbliźniaczeniem czy też zjawiskiem nieporządku w kryształach. Ponieważ znaczna część materiału rozprawy nie jest jeszcze opublikowana, wielka szkoda, że Doktorantka nie pochwaliła się w tym miejscu swoimi umiejętnościami. Brakuje mi również opisu eksperymentów prowadzących do postsyntetycznych modyfikacji badanych związków koordynacyjnych. Krótkie wzmianki zamieszczone w rozdziale 'Wyniki i dyskusja' oraz dane zawarte w 'Uzupełnieniu' nie zawsze są wystarczające.

Zanim przejdę do omówienia najobszerniejszego rozdziału rozprawy 'Wyniki i dyskusja' dodam, że praca zawiera również dwustronicowe podsumowanie oraz bibliografię liczącą 96 pozycji. Do rozprawy dołączone zostały również streszczenia w języku polskim i angielskim oraz informacja o dorobku i działalności naukowej Doktorantki. Pragnę podkreślić, że mimo kilku potknięć język rozprawy jest poprawny a wywodom Doktorantki towarzyszą ładne i starannie przygotowane ilustracje. Szczególnie doceniłam rysunki, które schematycznie przedstawiają skomplikowane upakowanie kationów koordynacyjnych w kryształach. Materiał rozprawy jest częściowo opublikowany. Do tej pory ukazała się jedna publikacja w czasopiśmie Cryst. Growth Des., w której Doktorantka jest pierwszym autorem i, co należy podkreślić, również autorem korespondencyjnym. Zgodnie z jej oświadczeniem druga publikacja z pracy dotycząca polimerów koordynacyjnych o topologii helikalnej jest obecnie w przygotowaniu. Doktorantka ma w swoim dorobku jeszcze dwie publikacje w dobrych czasopismach naukowych, które dotyczą tematyki nie związanej z rozprawą.

Rozdział 'Wyniki i dyskusja' pani Ganczar podzieliła na trzy podrozdziały, w których analizuje badane związki koordynacyjne w zależności od liczby podstawników halogenowych w pierścieniu aromatycznym. Pierwszy podrozdział odnosi się do monohalogenopodstawionych ligandów i składa się z dwóch części. Pierwsza dotyczy związków, w których do ugrupowania iminowego liganda triazolowego przyłączony jest 4-halogenofenyl (halogen – Cl, Br lub I). Wychodząc z soli triflatowej miedzi (I), Doktoranka otrzymała w postaci monokryształów związki koordynacyjne dla każdego z ligandów, z tym że w przypadku bromopochodnej otrzymała dwa różne związki z jednej syntezy. Wyniki swoje opisuje odnosząc się do opublikowanych wcześniej przez grupę wrocławską badań związków koordynacyjnych Cu(I) z chloro- i bromopochodnymi liganda triazolowego, gdzie jako przeciwjony użyto aniony BF_4^- i ClO_4^-. Zgodnie z oczekiwaniami, niezależnie od podstawnika halogenowego oraz przeciwjonu, wszystkie związki zawierały dwurdzeniowe jednostki kationowe o charakterystycznym kształcie litery X, w których, poza jednym wyjątkiem, atom Cu(I) miał koordynację trygonalną a ligandy triazolowe koordynowały Cu(I) na dwa różne sposoby, jako ligandy mostkujące i jako ligandy monodentne. Wśród nowo otrzymanych związków tylko w bromopochodnej, oznaczonej jako 2c, obserwowano w kryształach jednowymiarowe kanały wypełnione anionami i cząsteczkami rozpuszczalnika. Choć kryształy tego związku są strukturalnie bardzo zbliżone do kryształów tworzonych przez chloropochodną liganda, w których jako aniony występowały jony BF_4^- i ClO_4^-, to przeprowadzone przez Doktorantkę badania pokazały, że desorpcja cząsteczek gościa z sieci krystalicznej nie prowadzi w przypadku 2c do całkowitego zamknięcia kanału lecz jedynie do jego przymknięcia. Proces desorpcji rozpuszczalnika okazał się nie tylko odwracalny ale możliwa była sorpcja cząsteczek innych rozpuszczalników do kryształu, co Doktorantka

udowodniła przez dyfrakcyjne badania strukturalne na monokryształach. Wziąwszy pod uwagę duże zainteresowanie w ostatnich latach tzw. materiałami oddychającymi, są to zdecydowanie bardzo ciekawe wyniki.

Druga część pierwszego podrozdziału dotyczy związków koordynacyjnych, w których modyfikacja liganda polegała na wydłużeniu o grupę winylową mostka łączącego pierścień triazolowy z monohalogenopodstawioną grupą fenylową. Stosując w syntezie odpowiednie aldehydy cynamonowe Doktorantka otrzymała dwa ligandy, z podstawnikiem chlorowym i bromowym. W syntezie związków koordynacyjnych Cu(I) z tymi ligandami użyła pięciu różnych soli miedzi(I) otrzymując w efekcie 7 nowych połączeń. Dla kryształów wszystkich związków przeprowadziła rentgenowską analizę strukturalną, która pokazała, że i w tych kryształach można wyodrębnić dwurdzeniowe jednostki kationowe o charakterystycznym kształcie litery X. Liczba koordynacyjna jonu metalu wynosiła 3 lub 4. We wszystkich kryształach obecne były cząsteczki rozpuszczalnika, które pakowały się w zamkniętych lukach lub wąskich kanałach. Doktorantka pokazała, że w przypadku tych związków koordynacyjnych, w przeciwieństwie do anionu, typ podstawnika halogenowego nie miał większego wpływu na ułożenie kationów koordynacyjnych w krysztale. Najdokładniej przebadany został w tej grupie związek 4a, w którym jako podstawnik w ligandzie wystąpił atom chloru a jako przeciwjon anion BF_4^-. Poprzez desorpcję części cząsteczek gościa a następnie odwracalną sorpcję cząsteczek acetonitrylu do kryształu Doktorantka pokazała, że również kryształy tego związku to tzw. kryształy oddychające. Ponadto zauważyła, że podstawniki cynamonowe wszystkich ligandów w kationie koordynacyjnym układają się w taki sposób, że spełnione są podstawowe warunki dla zajścia w ciele stałym reakcji fotoaddycji [2+2], co mogło doprowadzić do powstania układu czterordzeniowego albo nawet polimerycznego. Co najważniejsze, nie tylko to spostrzegła, ale postanowiła taką reakcję fotochemiczną przeprowadzić eksperymentalnie, a zadanie nie należało do łatwych. Po wielu nieudanych próbach Doktorantce udało się dobrać takie warunki eksperymentu, by w wyniku reakcji fotochemicznej nie doszło do destrukcji monokryształu. Struktura kryształu wyznaczona po reakcji pokazała, że powstał związek czterordzeniowy z 75% wydajnością. Ta część rozprawy dotycząca badań związku 4a została już opublikowana w czasopiśmie *Cryst. Growth Des.* w 2021 r. i, jak już wspomniałam, pani mgr Ganczar jest pierwszym i korespondencyjnym autorem tego artykułu. Muszę przyznać, że w przypadku badań dla związku 4a zwięzłość ich opisu w rozprawie jest raczej wadą niż zaletą, gdyż zostało tu pominięte wiele bardzo ciekawych rozważań zamieszczonych w publikacji. Doktorantka widocznie uznała, że skoro materiał jest opublikowany i ogólnie dostępny nie musi go powielać w rozprawie.

Najliczniejsza grupa związków koordynacyjnych Cu(I), które zsyntezowała Doktorantka to związki z dihalogenopodstawionymi zasadami Schiffa. Przygotowała ona pięć ligandów tego typu i na ich bazie otrzymała 15 nowych związków koordynacyjnych w postaci monokryształów. W dwóch przypadkach (ligandy 6 i 7) z jednej reakcji otrzymała w procesie krystalizacji i rekrystalizacji oddzielnie dwa różne związki w formie krystalicznej a w przypadku liganda 9 wytrąciła się mieszanina kryształów dwóch związków Cu(I). W tak dużej grupie połączeń udało się Doktorantce zaobserwować pewne trendy strukturalne w zależności od miejsc podstawienia grupy fenylowej oraz rodzaju podstawnika halogenowego w ligandzie. Najciekawsza obserwacja dotyczy wyraźnej tendencji do tworzenia jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych o topologii helikalnej w przypadku ligandów z grupy dihalogenopodstawionych zasad Schiffa. Motyw ten występuje w 8 z 15 otrzymanych związków. Polimery te zbudowane są w oparciu o spięte pierścienie koordynacyjne Cu_2N_4, w których atomy Cu(I) posiadają koordynację tetraedryczną, a wszystkie ligandy triazolowe pełnią rolę mostkującą. Poza jednym wyjątkiem, pozostałe kryształy w tej grupie zawierały jednostki dyskretne o charakterystycznym kształcie litery X. Doktorantka zauważa, że tworzeniu polimerów sprzyjała obecność atomów halogenu w

położeniach *meta* i *para* podstawnika fenylowego, szczególnie gdy były to atomy chloru. Gdy podstawniki halogenowe różniły się wielkością to powstawanie polimerów było utrudnione. Natomiast polimery takie nie tworzyły się, gdy w położeniu *para* wystąpił atom fluoru. Co istotne, w kryształach zbudowanych z helikalnych polimerów tworzyły się duże kanały wypełnione cząsteczkami acetonitrylu. Jednakże te solwatowane kryształy były stabilne w temperaturze pokojowej i ulegały rozkładowi dopiero w podwyższonej temperaturze. Interesujące właściwości sorpcyjne w tej grupie związków wykazywały kryształy zbudowane w oparciu o dyskretne kationy koordynacyjne w kształcie litery X. Dotyczy to związków oznaczonych jako 6a i 7a, dla których wyznaczono strukturę po usunięciu z kryształów cząsteczek rozpuszczalnika i zaproponowano mechanizm zajścia procesu desorpcji. Wykorzystując badania dyfrakcyjne na monokryształach oraz spektroskopię NMR, Doktorantka udowodniła dodatkowo, że w przypadku kryształów 6a i 8c po desorpcji możliwa była sorpcja z oparów nie tylko acetonitrylu ale również innych rozpuszczalników, a więc wśród badanych połączeń znalazła kolejne kryształy oddychające.

Ostatnią grupę związków badanych przez Doktorantkę stanowią związki z 2,6-difluoro-4-bromofenylopochodną zasady Schiffa. Z tym ligandem pani mgr Ganczar otrzymała dwa związki koordynacyjne Cu(I) – jeden z przeciwjonem nadchloranowym (11b) oraz jeden z przeciwjonem triflatowym (11c). W obydwu kryształach występują polimery koordynacyjne o topologii helikalnej, jednakże w kryształach 11b występują izolowane luki, natomiast w 11c kanały z cząsteczkami acetonitrylu. Badania właściwości sorpcyjnych tych związków są dopiero planowane.

Jak pokazałam powyżej, lista osiągnięć naukowych wynikających z badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej przez mgr Emilię Ganczar jest długa i mam nadzieję, że wyniki te zostaną wkrótce opublikowane w dobrych czasopismach specjalistycznych. Jako najważniejsze osiągnięcia w ramach tej rozprawy chciałabym wskazać:

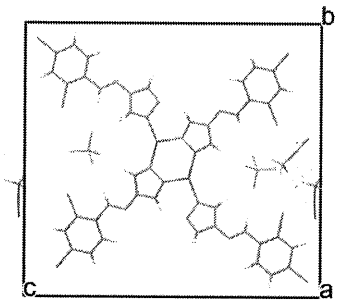
1. Otrzymanie w postaci monokryształów sporej liczby związków koordynacyjnych Cu(I) z ligandami typu zasady Schiffa i przeprowadzenie ich charakterystyki strukturalnej z wykorzystaniem rentgenowskiej analizy strukturalnej.
2. Pokazanie, że kryształy badanych kompleksów mają często właściwości tzw. kryształów oddychających.
3. Wskazanie pewnych cech strukturalnych halogenopodstawionych ligandów typu zasady Schiffa, które w związkach z Cu(I) promują tworzenie polimerów koordynacyjnych o topologii helikanej z jonami miedzi o koordynacji tetraedrycznej.
4. Otrzymanie w wyniku reakcji fotochemicznej [2+2] w ciele stałym czterordzeniowego związku koordynacyjnego Cu(I) i przeprowadzenie jego charakterystyki strukturalnej.

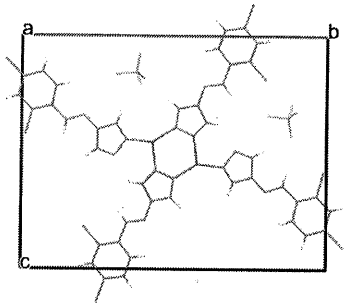
W czasie czytania rozprawy nasunęło mi się kilka uwag i pytań, które zamieszczam poniżej.

1. Jeśli przeanalizować rentgenogramy proszkowe pokazane na rys, 5.43 nie wygląda na to by obserwowana przemiana fazowa w 140°C była odwracalna. Natomiast DSC pokazało, że przemiana fazowa w 140°C jest odwracalna. Czy Doktorantka mogłaby to skomentować?

2. W przypadku procesu desorpcji rozpuszczalnika z kryształów 6a z utworzeniem formy 6a*, obok mechanizmu zaproponowanego przez Doktorantkę można podać alternatywny mechanizm zachodzącej w krysztale przemiany. Polegałby on na przebudowie w ramach jednostki koordynacyjnej Cu_2N_4. Ligand monodentny zrywałby zgodnie z tym mechanizmem wiązanie koordynacyjne Cu-N i tworzył nowe z udziałem sąsiedniego atomu azotu z pierścienia triazolowego. Wydaje mi

się, że efekt końcowy byłby podobny a taka przemiana nie wymagałaby zgranego obrotu wokół wiązania N-N objętościowych podstawników w ligandzie,





3. Czy w przypadku rentgenogramu zamieszczonego na rys. 4.16 (zw. 8c) można z przekonaniem powiedzieć, że jest tam tylko jedna faza krystaliczna?
4. W związku 8d pojawił się jon cyjankowy koordynujący bidentnie Cu(I) – zabrakło mi w pracy wzmianki wyjaśniającej skąd on się wziął w badanym układzie.
5. Czy jest możliwe, że w kryształach bez cząsteczek rozpuszczalnika proces desorpcji zaszedł na tyle szybko, że forma krystaliczna, dla której wyznaczono strukturę była inna niż forma obecna w roztworze?
6. Dyskutowane różnice w parametrach sieci dla 4a przed i po naświetleniu nie odpowiadają wartościom zamieszczonym w Tabeli 7 – czy dla porównania tych parametrów trzeba było przeprowadzić transformację układu współrzędnych?

Mam również drobne uwagi do strony edycyjnej rozprawy

1. Podane w pracy wartości dla objętości komórek elementarnych i ich niepewności standardowe nie zgadzają się z wartościami zawartymi w plikach cif.
2. Podane w Tabeli 2 wartości Z nie są spójne z podanym wzorem sumarycznym, błąd występuje dla związków 4c, 4e, 5c, 5e. Podobny błąd pojawił się w Tabeli 3 dla związków 6a i 6b. W Tabeli 2 podano niepoprawną wartość objętości komórki elementarnej dla 4c. oraz niepoprawne wzory sumaryczne dla 4c i 5c.
3. Na rys. 5.9 pojawiło się oznaczenie 1c1 zamiast 1c oraz 3c1 zamiast 3c. Na rys. 5.48 zamiast 9c powinno być 9c1
4. Na stronie 10 podano promień van der Waalsa dla Cu(I) jako 2.8 Å podczas gdy powinno być 1.4 Å
5. Zauważyłam w rozprawie kilka niefortunnych wyrażeń takich jak chociażby 'udokładniono pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów czynników struktury' (str. 43), 'jednostki ... oddziaływają ze sobą' (str. 50), 'cząsteczki oddziaływują ze sobą' (str. 73), 'wymuszone temperaturą usunięcie rozpuszczalnika' (str. 52), 'materiały wykazują odkształcenia w wyniku działania temperatury' (str.8), 'elipsoidy drgań termicznych narysowano z 50% prawdopodobieństwem' (np. str. 24).

W swojej recenzji starałam się wykazać, że cele jak i zadania, które postawiono przed Doktorantką, lub też te które ona sama sobie wyznaczyła, były bardzo ambitne. Cel pracy został osiągnięty dzięki szerokiej i zaawansowanej wiedzy chemicznej pani mgr Ganczar, jej wszechstronnym umiejętnościom eksperymentalnym oraz ogromnej pracowitości. Przedstawiona rozprawa doktorska w sposób oryginalny poszerza naszą wiedzę na temat właściwości strukturalnych i fizykochemicznych związków koordynacyjnych Cu(I) z ligandami typu zasady Schiffa otrzymanymi na bazie 1,2,4-triazolo-4-aminy. Doktorantka wskazała na niezwykłe właściwości sorpcyjne badanych połączeń chemicznych, co oczywiście może się w przyszłości przełożyć na ich zastosowania praktyczne. W mojej opinii, pani mgr Emila Ganczar jest bardzo zdolną, młodą badaczką, której dalszą karierę naukową warto wesprzeć.

Ze względów formalnych stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Emilii Ganczar spełnia bez zastrzeżeń wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie mgr Emilii Ganczar do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie biorąc pod uwagę jakość i znaczenie prezentowanych wyników oraz wysoki poziom rozprawy wnoszę o jej wyróżnienie.

Maciej Gdaniec

Uniwersytet Wrocławski
Wydział Chemii (2)
Załączniki
Wpłynęło do WCH 06 -06- 2022
Wpł. do jedn. org.
Data
Symbol
Znak sprawy

UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU
prof. dr hab. Maria Gdaniec
Wydział Chemii, Zakład Krystalografii

Poznań, 27.05.2022

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Emilii Ganczar

zatytułowanej

Wpływ podstawników halogenowych na strukturę i właściwości związków koordynacyjnych miedzi(I) z zasadami Schiffa

Badania nad związkami koordynacyjnymi Cu(I) z analogami ligandów stosowanych przez mgr Ganczar zapoczątkowali przed około 20-laty na Uniwersytecie Wrocławskim prof. Krzysztof Drabent wraz z prof. Zbigniewem Ciunikiem odkrywając ich bardzo ciekawe właściwości sorpcyjne. Doktorantka w swojej rozprawie udowadnia, że warto było do tych związków wrócić i dalej drążyć temat. Wprowadzenie przez mgr Ganczar systematycznych modyfikacji w strukturze liganda i zastosowanie w syntezie związków koordynacyjnych szerokiej gamy soli Cu(I) pozwoliło na prześledzenie trendów w strukturze molekularnej i krystalicznej tych związków i powiązanie ich z obserwowanymi właściwościami. Tematyka rozprawy, która jest w mojej opinii zarówno aktualna jak i ważna, stworzyła Doktorantce możliwość zabłyśnięcia różnorodnymi umiejętnościami eksperymentalnymi jak i szeroką wiedzą chemiczną.

Do najważniejszych osiągnięć rozprawy zaliczam otrzymanie w postaci monokryształów sporej liczby związków koordynacyjnych Cu(I) z ligandami typu zasady Schiffa co pozwoliło na przeprowadzenie ich charakterystyki strukturalnej z wykorzystaniem rentgenowskiej analizy strukturalnej. W oparciu o uzyskane wyniki Doktorantka mogła wskazać te związki, które mogą mieć ciekawe właściwości sorpcyjnie. Z przeprowadzonych przez nią badań wynika, że niezwykle często badane związki koordynacyjne mają właściwości tzw. kryształów oddychających, co może mieć znaczenie aplikacyjne. Ponadto Doktorantka wskazała pewne cechy strukturalne ligandów typu zasady Schiffa, które w związkach z Cu(I) promują tworzenie polimerów koordynacyjnych o topologii helikanej. Niezwykle ciekawy jest również fragment rozprawy dotyczący fotochemicznej reakcji [2+2] w ciele stałym dla związku 4a, w wyniku której otrzymany został czterordzeniowy związek koordynacyjny Cu(I).

Materiał rozprawy jest częściowo opublikowany. Do tej pory ukazała się jedna publikacja w specjalistycznym czasopiśmie Cryst. Growth Des., w której Doktorantka jest pierwszym autorem i, co należy podkreślić, również autorem korespondencyjnym. Zgodnie z jej oświadczeniem druga publikacja z pracy dotycząca polimerów koordynacyjnych o topologii helikalnej jest obecnie w przygotowaniu. Doktorantka ma w swoim dorobku jeszcze dwie publikacje w dobrych czasopismach naukowych, które dotyczą tematyki nie związanej z rozprawą.W mojej opinii pani mgr Emila Ganczar jest bardzo zdolną, młodą badaczką, której dalszą karierę naukową warto wesprzeć. Biorąc pod uwagę jakość i znaczenie prezentowanych w rozprawie wyników oraz wysoki poziom rozprawy wnoszę o jej wyróżnienie.

Maria Gdaniec