UNIWERSYTET OPOLSKI

WYDZIAŁ CHEMII
ul. Oleska 48, 45-052 Opole
Tel. 77 452 71 00
chemia@uni.opole.pl
wch.uni.opole.pl

Dr hab. Krzysztof Ejsmont, prof. UO
Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej
e-mail: Krzysztof.Ejsmont@uni.opole.pl

Opole, 25 maja 2022

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Emilii Ganczar
"Wpływ podstawników halogenowych na strukturę i właściwości związków koordynacyjnych miedzi(I) z zasadami Schiffa" - wykonanej pod kierunkiem dr hab. Agaty Białońskiej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Układy molekularne typu gospodarz-gość stanowią niezwykle ważną i w ostatnich latach intensywnie rozwijaną grupę wielkocząsteczkowych połączeń chemicznych. W oparciu o zasoby bazy naukowej Scopus (dane z dnia 23.05.2023) „host-guest complexes" jako słowo kluczowe znajduje się w prawie 10 tys. artykułów naukowych. Ta dynamicznie rozwijająca się dziedzina, usytuowana pomiędzy chemią, biochemią, fizyką i inżynierią materiałową, umożliwia projektowanie układów supramolekularnych o własnościach ściśle dostosowanych do konkretnych potrzeb. Perspektywy zastosowań tego typu układów są niezwykle obiecujące i już dziś odgrywają ważną rolę między innymi, w chemii jako katalizatory, układy magazynujące gaz, czujniki chemiczne, w farmacji i medycynie w opracowywaniu nowych leków oraz metod ich podawania. Dlatego też wnikliwe i dogłębne poznanie ich struktury oraz właściwości fizyko-chemicznych, jak również czynników, które je determinują, jest jednym z głównych kierunków prowadzonych badań naukowych w tej dziedzinie. Wśród wielu grup związków chemicznych będących obiektem zainteresowania tych badań, wymienić należy związki koordynacyjne miedzi(I) z zasadami Schiffa bazującymi na szkielecie 1,2,4-triazolo-4-

aminy. Mają one tendencję do tworzenia sieci krystalicznych posiadających jednowymiarowe kanały, w których potencjalnie mogą lokować się cząsteczki gościa.

Przedłożona mi do recenzji praca doktorska mgr Emilii Ganczar, podejmuje tematykę badań strukturalnych oraz właściwości związków koordynacyjnych miedzi(I) z halogenopochodnymi zasadami Schiffa. Podążając wspomnianym wcześniej przeze mnie kierunkiem badań, Autorka decyduje się na przeprowadzenie syntezy oraz otrzymanie w postaci krystalicznej związków koordynacyjnych miedzi(I) z triazolowymi zasadami Schiffa w celu ustalenia wpływu atomu halogenu, jego rodzaju oraz pozycji w pierścieniu fenylowym liganda na ich strukturę molekularną i krystaliczną. W kolejnym etapie badań planuje wyselekcjonowanie spośród uzyskanych struktur tych, które potencjalnie mogą tworzyć połączenia gospodarz-gość, aby następnie przeprowadzić badania określające ich zdolności sorpcyjne i desorpcyjne.

Recenzowana dysertacja posiada układ klasyczny i obejmuje 134 strony. Składają się na nią następujące rozdziały: Wstęp, Cel pracy, Wykaz ważniejszych skrótów, Cześć doświadczalna, Wyniki i dyskusja, Podsumowanie, Bibliografia, Uzupełnienie, Dorobek i działalność naukowa, Streszczenie oraz Abstract. W treści pracy znajdują się 83 rysunki (6 w Uzupełnieniu) oraz 28 tabel (22 w Uzupełnieniu), Bibliografia zawiera 96 pozycji literaturowych.

Zamieszczony na początku pracy Wstęp - Stan wiedzy na temat związków koordynacyjnych miedzi(I) z zasadami Schiffa, jest przeglądem zasobów literatury oraz dotychczasowych osiągnieć naukowych w obszarze podjętej tematyki badawczej. Mieści się on na siedmiu stronach pracy i bazuje na 84 artykułach naukowych. Należy przyznać, że przybliża on czytelnikowi w sposób niezwykle ciekawy, ale też i bardzo zwięzły aktualny stan wiedzy dotyczący recenzowanej dysertacji. W kolejnym rozdziale pracy Autorka formułuje cel rozprawy doktorskiej, za który stawia sobie otrzymanie i charakterystykę związków koordynacyjnych miedzi(I) z halogenopochodnymi zasadami Schiffa. Wyznacza też kilka szczegółowych celów, które stanowią kolejne etapy zmierzające do zrealizowania głównego celu rozprawy doktorskiej. Należą do nich synteza i krystalizacja badanych układów; określenie wpływu modyfikacji strukturalnej liganda polegającej na wydłużeniu łańcucha węglowego pomiędzy pierścieniami aromatycznymi oraz przez zmianę rodzaju i pozycji atomu halogenu w pierścieniu fenylowym liganda na strukturę związków

koordynacyjnych miedzi(I). Dodatkowo zaplanowano wyselekcjonowanie układów o potencjalnych właściwościach sorpcyjnych i desorpcyjnych a następnie przeprowadzenie wstępnej ich charakterystyki.

Do realizacji tych zadań, Autorka wybrała następujące narzędzia badawcze: dyfraktometrię rentgenowską, analizę termiczną, spektroskopie: NMR, MS i IR oraz badania fotochemiczne. Według mojej opinii, dobór narzędzi badawczych jest właściwy i w pełni wystarczający.

Cześć doświadczalna to czwarty rozdział recenzowanej pracy i zawiera on szczegółowy opis syntez i charakterystykę ligandów, otrzymywanie i krystalizację związków koordynacyjnych miedzi(I) oraz rezultaty analizy rentgenostrukturalnej. Uzyskane dane krystalograficzne dla wyznaczonych struktur nie są zamieszczone w pracy w sposób jednolity; w niektórych podrozdziałach prezentowane są w formie tabel, a w innych w formie ciągłego opisu. Przy tej okazji chciałbym zwrócić uwagę, iż jako separator dziesiętny w języku polskim stosowany jest przecinek. Kolejna moja uwaga dotyczy braku numerów depozytów zmierzonych struktur w bazie CSD (Cambridge Structural Database). Zwyczajowo zaleca się, aby przed publikowaniem struktur krystalicznych, w tym także w pracy doktorskiej, wcześniej dokonać depozytu we wspomnianej wcześniej bazie danych. Kolejna kwestia dotyczy braku w Uzupełnieniu recenzowanej dysertacji raportów z serwisu *CheckCif* dla struktur, które nie zostały jeszcze opublikowane w czasopismach naukowych. Raport ten jest nie tylko testem poprawności i jakości rozwiązanej i udokładnionej struktury ale również pozwala uporządkować i sprawdzić wartości wielu istotnych parametrów opisujących strukturę.

Wyniki i dyskusja stanowią piąty rozdział recenzowanej dysertacji. W rozdziale tym Autorka zamieszcza opisy i analizę sieci krystalicznych badanych układów. Należy przyznać, iż bardzo pomocne i niezwykle użyteczne dla zrozumienia przez czytelnika prezentowanych struktur są rysunki zawierające ułożenia cząsteczek w sieci krystalicznej. Dodatkowo, Autorka wzbogaca pracę o rysunki, na których w formie schematycznej przedstawia motywy strukturalne i mechanizmy desorpcji występujące w badanych kryształach. I tu moja drobna uwaga dotycząca strony technicznej rysunków znajdujących się w pracy. Otóż, jest dobrą praktyką stosowanie jednolitego rozmiaru czcionki tekstu we wszystkich zamieszczonych w pracy rysunkach (np. Rys. 5.24 i 5.25). W rozdziale tym, po

omówieniu określonej grupy związków koordynacyjnych miedzi(I), Autorka zamieszcza krótkie podsumowania systematyzujące przenalizowane struktury oraz zawierające wstępne obserwacje i wnioski. W ogromie ilości prezentowanych wyników, jest to niezwykle pomocne dla czytelnika w odnalezieniu i zrozumieniu głównego nurtu badań prezentowanych w rozprawie doktorskiej.

Kolejną część pracy stanowi Podsumowanie, w którym Autorka zebrała uzyskane wyniki podczas realizacji założonych celów pracy oraz sformułowane na ich podstawie wnioski rozprawy doktorskiej. Chciałbym podkreślić z pełnym przekonaniem, iż uzyskane rezultaty pracy zostały poprawnie zinterpretowane, są logiczne oraz zwięzłe w swej formie.

Do najważniejszych sukcesów i osiągnięć eksperymentalnych zawartych w rozprawie doktorskiej mgr Emilii Ganczar zaliczyć należy fakt, że w trakcie realizacji postawionych celów otrzymano ponad czterdzieści nowych związków koordynacyjnych miedzi(I) z halogenopochodnymi zasadami Schiffa, dla których wyznaczono strukturę molekularną i krystaliczną przy zastosowaniu dyfraktometrii rentgenowskiej. W wyznaczonych strukturach stwierdzono zarówno układy dyskretne, charakteryzujące się trygonalną sferą koordynacyjną, jak również układy polimeryczne z tetraedryczną sferą koordynacyjną jonu miedzi(I). W strukturach krystalicznych kilku układów dyskretnych stwierdzono obecność kanałów, w których znajdowały się cząsteczki gościa. Przeprowadzone badania wykazały, że desorpcja cząsteczek gościa z kryształów, powoduje reorganizację struktury krystalicznej prowadzącej do zaniku tych kanałów. Dalsze badania pokazały jednak, że proces ten ma charakter odwracalny i możliwe jest ponowne ulokowanie cząsteczek gościa w strukturze. W układach tworzących polimery koordynacyjne również stwierdzono obecność kanałów, w których znajdują się cząsteczki gościa. W tym przypadku przeprowadzone badania dowiodły, że układy te są także zdolne do wymiany ulokowanych w kanałach struktury krystalicznej cząsteczek gościa. Bardzo ważnym efektem naukowym recenzowanej dysertacji było określenie wpływu na selektywną sorpcję cząsteczek rozpuszczalnika przez badane kryształy w zależności od rodzaju i pozycji atomu halogenu znajdującego się w pierścieniu fenylowym liganda. Ponadto pokazano, że rozbudowa pierścienia fenylowego zasad Schiffa poprzez wprowadzenie dodatkowych atomów sprzyja formowaniu jednowymiarowych polimerów

koordynacyjnych. Wykazano również, że geometria występującego w kryształach anionu ma duże znaczenie w projektowaniu struktury przestrzennej tych układów. Przy czym, Autorka nie wyjaśnia jednoznacznie w pracy algorytmu, którym kierowała się wybierając anion podczas otrzymywania badanych kryształów. Wymienione przeze mnie osiągnięcia badawcze nie wyczerpują w pełni walorów poznawczych recenzowanej rozprawy doktorskiej, w której znajduje się jeszcze wiele innych starannie przeprowadzonych analiz naukowych. Mogę zatem stwierdzić, że recenzowaną pracę doktorską czyta się jak bardzo dojrzałe opracowanie naukowe.

W dziewiątej części pracy znajduje się dorobek i działalność naukowa Autorki, na który składa się publikacja w czasopiśmie o wysokim współczynniku oddziaływania (IF), prezentacje na konferencjach zarówno krajowych jak i międzynarodowych oraz staż naukowy w firmie Rigaku, będącej jednym z czołowych światowych producentów urządzeń do analizy rentgenowskiej. Zgromadzony przez Autorkę dorobek naukowy oceniam bardzo wysoko i uważam go za w pełni wystarczający do uzyskania stopnia doktora.

Podsumowując, należy stwierdzić, iż wyniki oraz wnioski zawarte w recenzowanej rozprawie doktorskiej wskazują, że postawione cele pracy zostały w pełni zrealizowane a mgr Emilia Ganczar bardzo dobrze opanowała posługiwanie się nowoczesnymi technikami badawczymi i posiadła umiejętność sprawnego prowadzenia pracy naukowej wraz z wnikliwą analizą i interpretacją uzyskanych wyników.

Reasumując, mgr Emilia Ganczar przedstawiła w swojej rozprawie doktorskiej wiele nowych i oryginalnych wyników badań w dyscyplinie nauki chemiczne, które pozwoliły na sformułowanie wartościowych wniosków. Wobec powyższego stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Emilii Ganczar spełnia wymogi i warunki określone w art. 187 ust. 1-2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce", stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora i wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę fakt, iż jest to praca wysoce nowatorska, będąca efektem głębokich przemyśleń, analiz i systematycznych badań oraz mając na uwadze jej wysoki poziom naukowy, wnioskuję dodatkowo o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Emilii Ganczar.

Jako uzasadnienie mojego wniosku wskazuję następujące elementy kwalifikujące niniejszą rozprawę do wyróżnienia:

(i) opracowanie metod syntezy i krystalizacji oraz wyznaczenie struktury molekularnej i krystalicznej dla ponad czterdziestu nowych związków koordynacyjnych miedzi(I) z halogenopochodnymi zasadami Schiffa;

(ii) określenie wpływu wielu czynników i modyfikacji strukturalnych liganda na strukturę związków koordynacyjnych miedzi(I);

(iii) sformułowanie wielu ważnych wniosków, które w mojej opinii stanowią „milowy krok" w określeniu trendów do formowania struktur supramolekularnych związków koordynacyjnych miedzi(I) charakteryzujących się dynamiką molekularną powiązaną z procesami sorpcji i desorpcji;

(iv) bardzo staranne i przejrzyste zredagowanie rozprawy doktorskiej od strony edytorskiej.

Krzysztof Ejsmont