



Wrocław, 2016-02-15

Dr hab. Alina Bieńko

Recenzja rozprawy doktorskiej pt. *Struktura i spektroskopia polimerów koordynacyjnych i supramolekularnych związków kadmu(II)* przedstawionej przez magister Iwonę Nawrot w celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych.

Praca doktorska mgr Iwony Nawrot wpisuje się w jeden z głównych nurtów badań prowadzonych z dużymi sukcesami w Zakładzie Krystalografii Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach nad strukturą i reaktywnością związków koordynacyjnych metali przejściowych ze szczególnym uwzględnieniem ich właściwości spektroskopowych. Zespół ten kierowany jest przez prof. dr hab. Barbarę Machurę – która jest promotorem Doktorantki.

Celem pracy mgr. Iwony Nawrot było dogłębne zbadanie roli oddziaływań kowalencyjnych i niekowalencyjnych w tworzeniu nowych organiczno – nieorganicznych materiałów hybrydowych kadmu(II) opartych na łącznikach pseudohalogenowych oraz określenie wpływu zastosowanych w syntezie ligandów organicznych i nieorganicznych na właściwości fluorescencyjne i termiczne otrzymanych związków.

Tematyka badawcza Doktorantki, jest znacząca zarówno pod kątem poznawczym jak i aplikacyjnym. Projektowanie i badanie związków supramolekularnych czy polimerów koordynacyjnych i procesów samoorganizacji to istotny kierunek badań nad układami o wysokim stopniu złożoności. Rosnąca wiedza na temat właściwości tego typu materiałów przekłada się na projektowanie i otrzymywanie układów funkcjonalnych o określonych możliwościach aplikacyjnych.

Układ recenzowanej pracy jest raczej typowy. Zawiera spis treści, wykaz skrótów, wstęp przedstawiający tematykę rozprawy, po którym następuje ciekawa część literaturowo – teoretyczna, założenia i cel pracy, krótka część eksperymentalna, wyniki wraz z dyskusją oraz załączonymi tekstami publikacji oraz posumowanie. Tekst zakończony jest spisem 274 odnośników cytowanej literatury oraz wykazem osiągnięć autorki. Brak jest natomiast streszczenia pracy w języku polskim i angielskim.

Część teoretyczna pracy zajmuje sześćdziesiąt dwie strony, na których mgr Iwona Nawrot przybliży historię rozwoju chemii koordynacyjnej ze szczególnym uwzględnieniem opisu strategii

syntezy tego typu układów, a zwłaszcza procesu samoorganizacji. Dobór zagadnień, które porusza autorka w części literaturowej korzystnie charakteryzuje jej zainteresowania naukowe. Lekturę utrudnia jedynie brak wyjaśnień skrótów ligandów przy prezentowanych wzorach kompleksów w licznych, przytoczonych przykładach literaturowych. Część z nich, co prawda, jest zawarta w spisie skrótów zamieszczonych na początku rozprawy, ale ich odszukiwanie uniemożliwia uważną analizę tekstu. W części tej znajdziemy również rozdział poświęcony metodom syntezy i różnym sposobom nazewnictwa (w zależności od przyjętej notacji) organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych kadmu(II) z łącznikami SCN^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, N_3^- , ich geometrii, upakowaniu przestrzennym, w tym również ciekawą analizę przeprowadzoną przez Doktorantkę w oparciu o bazę CSD, która pokazuje populację różnych polimerów koordynacyjnych kadmu(II) o różnym sposobie koordynacji ligandów N-donorowych w zależności od liganda mostkującego. W odniesieniu do tej części pracy przegląd jest usystematyzowany i zawiera najważniejsze dane literaturowe jak: schematy prowadzenia reakcji czy ich kierunki.

W części eksperymentalnej pracy, z największą starannością przedstawiono warunki w jakich otrzymywano kolejne monomeryczne, dimeryczne czy też polimeryczne formy koordynacyjnych kompleksów kadmu(II) oraz przebieg syntez poszczególnych grup związków identyfikowanych za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej, spektroskopii absorpcyjnej z zakresu nadfioletu, światła widzialnego i podczerwieni, spektroskopii fluorescencyjnej oraz analizy termicznej. Szczegółowe dyskusje wyników badań doktorantka oparła również o wyniki obliczeń kwantowo – chemicznych metodami DFT, TD – DFT z funkcjonałem B3LYP. Metoda TD – DFT pozwala na bardziej poprawne scharakteryzowanie stanów i przejść elektronowych.

W rozdziale „Prezentacja i dyskusja wyników badań własnych” mgr Nawrot przedstawia dane dotyczące 33 otrzymanych związków koordynacyjnych kadmu(II). Poza danymi fizykochemicznymi opisywana jest struktura kryształu, poruszane są sprawy dotyczące wiązań wodorowych i generowanych przez nie motywów strukturalnych oraz oddziaływań z udziałem pierścieni liganda organicznego. Omawiany jest również typ wielościanu koordynacyjnego utworzonego wokół jonu metalu przez atomy z nim związane. Zastosowanie szerokiej gamy ligandów N-donorowych i N,O-donorowych oraz trzech różnych jonów pseudohalogenkowych doprowadziło do otrzymania szeregu nowych organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych kadmu(II) o różnorodnych strukturach i właściwościach. Osiągnięte rezultaty zostały przedstawione w formie dwóch zasadniczych tematów badawczych:

1. Związki koordynacyjne kadmu(II) z ligandami N-donorowymi: chinazoliną i ftalazyną, 2,2';6,2'-terpirydyną i 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyną, 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyną, 4,5-diazofluoren-9-on oraz 2-(2-aminofenylo)-1H-benzimidazolem.

2. Związki koordynacyjne kadmu(II) z ligandami N,O-donorowymi: 2-benzoilpirydyną, 2,2'-dipirydyloketonem.

Konsekwentna, dobrze przeprowadzona strategia badawcza dostarczyła szeregu nowych dowodów strukturalnych charakteryzujących warunki powstawania polimerów koordynacyjnych lub sieci supramolekularnych kadmu(II), które w dużej mierze zależne były od geometrii koordynacyjnej jonu metalu, właściwości elektronowych i sterycznych zastosowanych ligandów organicznych i nieorganicznych oraz środowiska reakcji. Doktorantka wykazała się umiejętnościami w znajdowaniu logicznych związków pomiędzy różnorodnymi danymi eksperymentalnymi i teoretycznymi, a na ich podstawie do przeprowadzenia interpretacji strukturalnej.

Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam:

1. Wykazanie przydatności procesu samoorganizacji w syntezie organiczno – nieorganicznych materiałów hybrydowych kadmu(II) opartych na jonach pseudohalogenkowych.
2. Zsyntezowanie 33 nowych, organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych kadmu(II) z łącznikami SCN^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, N_3^-
3. Otrzymanie koordynacyjnych związków kadmu(II) o rzadkim sposobie koordynacji ligandów mostkujących, np. polimery koordynacyjne kadmu(II), z pojedynczymi mostkami azydowymi $\mu-1,3\text{-N}_3$, $[\text{Cd}(\mu-1,3\text{-N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$ jednowymiarowy polimer koordynacyjny o topologii lewoskrętnej helisy $[\text{Cd}(\mu-1,3\text{-SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$, czy też nieznane dotychczas w literaturze jednowymiarowe polimery koordynacyjne zawierające tridentny N-heterocykliczny ligand i pojedynczy mostek dicyjanoamidowy $\mu-1,5\text{-dca}$, np. $[\text{Cd}(\mu-1,5\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$.
4. Wykazanie zależności sposobu koordynacji liganda organicznego od rodzaju jonu pseudohalogenkowego.
5. Wskazanie roli wiązań wodorowych w procesie samoorganizacji jak również ich wpływu na finalną strukturę produktu reakcji.
6. Rozpoznanie struktury elektronowej otrzymanych kompleksów oraz określenie charakteru przejść elektronowych przy wykorzystaniu kwantowych metod funkcjonału gęstości (DFT i TD-DFT).
7. Korelacja budowy oraz właściwości fluorescencyjnych otrzymanych polimerów koordynacyjnych kadmu (II), zagadnienia ważnego z punktu widzenia projektowania

materiałów funkcjonalnych. Różnice w intensywności emisji dla otrzymanych połączeń Autorka przypisuje różnemu otoczeniu koordynacyjnemu atomu metalu oraz występowaniu oddziaływań międzycząsteczkowych.

Recenzowana praca doktorska jest niewątpliwie źródłem bogatej informacji strukturalnej o kompleksach ligandów N-donorowych i N,O-donorowych z pseudohalogenkami kadmu(II). Uzyskane wyniki są nowatorskie i poszerzają znacznie naszą wiedzę o strukturze polimerów koordynacyjnych i supramolekularnych związków kadmu(II). Należy również podkreślić, że przeważająca część rozprawy została opublikowana w czasopiśmie o wysokim (*CrystEngComm* – 1 publikacja, *Journal of Luminescence* – 2 publikacje) i średnim współczynniku wpływów (*Polyhedron* – 3 publikacje). W dwóch z tych prac mgr Iwona Nawrot jest pierwszym autorem. Dodatkowo dorobek Doktorantki obejmuje kolejnych 9 prac zamieszczonych w znaczących czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Osiągnięcia naukowe Autorki rozprawy były wielokrotnie wyróżniane licznymi stypendiami naukowymi, w tym przez stypendium dla najlepszych doktorantów przyznane przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego (2012) czy stypendium programu Uniwersytet partnerem gospodarki opartej na wiedzy UPGOW). Była również wykonawcą projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Na uznanie zasługuje również aktywność mgr Iwony Nawrot na różnego rodzaju konferencjach, szkołach i zjazdach, na których prezentowała referaty obejmujące szeroki zakres zagadnień chemicznych.

Oceniając formalną stronę pracy stwierdzam, że praca napisana jest poprawnym językiem, przejrzystą, a cele i wnioski są wyraźnie sformułowane. Opisy eksperymentalne są wystarczająco szczegółowe, a do opisów dołączone są analizy widm IR, elektronowych czy badania właściwości emisyjnych. Szkoda jednak, że oprócz analizy widm w podczerwieni, nie zostały zamieszczone ich grafy lub zebrane tabele z przypisaniem charakterystycznych pasm do częstości ich występowania. Materiał ten by mógł wówczas stanowić dobrą bazę dydaktyczną. Brak jest ponadto danych dotyczących analizy elementarnej otrzymanych związków potwierdzających ich skład (oprócz struktury rentgenograficznej). Na rysunkach pokazujących zgodność dyfraktometrów eksperymentalnych z teoretycznymi, brak jest wskazania, które widmo jest eksperymentalne, a które teoretyczne. Kończąc część teoretyczną, autorka pisze, że projektowanie wybranych przez nią układów jest ważne z punktu widzenia ich potencjalnego zastosowania, nie podając jednak konkretnie w jakiej dziedzinie materiały te mogą być wykorzystane. Istnieją drobne błędy w terminologii, np. struktura heliakalna (podsumowanie) lub edytorskie. Dostrzegłam również bardzo niewiele usterek literaturowych. Niewielkie zastrzeżenia budzi również jakość niektórych rysunków, zwłaszcza tych obrazujących

upakowanie przestrzenne kompleksów. Zauważone usterki są jednak nieliczne i nie obniżają wartości pracy.

Kierując się moją oceną osiągnięć mgr Iwony Nawrot wyrażam opinię, że jej rozprawa doktorska pt. *Struktura i spektroskopia polimerów koordynacyjnych i supramolekularnych związków kadmu(II)* w pełni spełnia wszelkie zwyczajowe i ustawowe wymagania i wnoszę o wszczęcie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Alina Bienko