

Dr hab. inż. Tomasz Maniecki

Politechnika Łódzka

Wydział Chemiczny

### Recenzja

Pracy doktorskiej mgr Iwony Nawrot pt. „Struktura i spektroskopia polimerów koordynacyjnych i supramolekularnych związków kadmu(II).

Polimery koordynacyjne z uwagi na ich obiecujące właściwości stanowią przedmiot niesłabnącego zainteresowania wielu wiodących ośrodków naukowych. Potencjalnie materiały tego typu mogą znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach techniki: elektronice, inżynierii materiałowej, katalizie i wielu innych dziedzinach.

Polimery koordynacyjne kadmu wyróżniają się dużą stabilnością termiczną i słabą rozpuszczalnością w wodzie, dzięki temu związki te charakteryzują się toksycznością znacznie mniejszą w porównaniu do prostych związków nieorganicznych kadmu. Właściwości te są niezmiernie istotne podczas opracowywania nowych technologii wykorzystujących związki kadmu. Odzwierciedleniem dużego i stale rosnącego zainteresowania jest duża i wykazująca stałą tendencję wzrostową ilość publikacji związana z syntezą i fizykochemią polimerów koordynacyjnych kadmu(II)

Przedstawiona mi do recenzji praca jest obszernym opracowaniem dotyczącym chemii związków koordynacyjnych kadmu, wpisującym się dobrze we wspomnianą powyżej tematykę.

Mgr Iwona Nawrot w swojej pracy doktorskiej zajmowała się badaniami nad supramolekularnymi związkami kadmu(II) konstruowanymi w oparciu o pseudohalogenowe jony azydowe, dicyjanoamidowe i tiocyjanianowe.

Nadrzędnym celem autorki było poznanie i zrozumienie 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.

Realizacja nadrzędnego celu pracy wymagała zdefiniowania szeregu celów cząstkowych obejmujących odpowiednio:

- Zbadanie przydatności procesu samoorganizacji w syntezie nowych materiałów hybrydowych kadmu (II)
- Optymalizację metod syntezy nowych związków koordynacyjnych opartych na łącznikach pseudohalogenowych
- Wyznaczenie struktury uzyskanych związków
- Określenie możliwości kontrolowania struktury dwu i wielordzeniowych związków kadmu poprzez dobór liganda N-heterocyklicznego
- Zbadanie wpływu liganda pseudohalogenowego na strukturę i topologię otrzymanych związków
- Analizę tendencji strukturalnych w otrzymanych związkach, ważnych z punktu widzenia inżynierii krystalicznej i projektowania nowych materiałów
- Korelację budowy oraz właściwości termicznych, spektroskopowych i fluorescencyjnych związków kadmu (II)

Realizacja tak postawionego celu pracy wymagała zsyntetyzowania szeregu związków kadmu (II) z wykorzystaniem ligandów o różnych właściwościach i strukturach

Autorka pracy podjęła się syntezy związków, określiła ich strukturę (badania rentgenograficzne - XRD) wykorzystując w tym celu wiele różnorodnych technik badawczych (XRD, techniki spektroskopowe, DSC) dobierając je każdorazowo odpowiednio do rozwiązywanego problemu badawczego.

Przedstawiona mi do recenzji praca jest opracowaniem liczącym dwieście dwadzieścia pięć stron. W Części Literaturowej liczącej sześćdziesiąt trzy strony autorka przedstawia kolejno:

- krótki rys historyczny dotyczący rozwoju chemii koordynacyjnej
- metody syntezy związków koordynacyjnych z wykorzystaniem procesów samoorganizacji
- budowę i klasyfikację polimerów koordynacyjnych
- organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe kadmu (II)

- dimery i polimery koordynacyjne kadmu (II) z łącznikami  $N_3^-$ ,  $N(CN)_2^-$  i  $SCN^-$

Przegląd literatury dokonany przez mgr Iwonę Nawrot stanowi dobre wprowadzenie do dalszej części rozprawy gdzie Autorka definiuje cel pracy doktorskiej, omawia jej zakres i przechodzi do opisu i interpretacji badań własnych.

Część doświadczalna rozpoczyna się od zestawienia reagentów chemicznych używanych podczas wykonywania pracy, następnie pokrótce omówione zostają metody syntezy związków koordynacyjnych kadmu (II) w tym miejscu również przedstawione zostają wydajności poszczególnych syntez. Szkoda że w tym miejscu Autorka nie umieściła rezultatów analizy pierwiastkowej otrzymanych związków – pozwoliłoby to na potwierdzenie uzyskania założonego składu uzyskanych materiałów.

Kolejny rozdział pracy poświęcony jest omówieniu metod analitycznych używanych przez doktorantkę. Autorka pracy omawia kolejno: metody badań strukturalnych, badań spektroskopowych, analizy termicznej (TG-DTA oraz DSC), na zakończenie przedstawione zostają metody obliczeniowe użyte do obliczeń teoretycznych.

W dalszej części pracy Autorka prezentuje i omawia wyniki własne uzyskane podczas realizacji pracy doktorskiej. Omawia szczegółowo otrzymywanie preparatów będących obiektami badawczymi. W tym miejscu należy podkreślić że doktorantka w toku prac zsyntetyzowała 33 nowe związki koordynacyjne. W rozdziale tym również zostają zaprezentowane rezultaty badań XRD, porównanie których z dyfraktogramami teoretycznymi – w większości wypadków uzyskano bardzo dobrą zgodność danych teoretycznych z eksperymentalnymi.

Rozdział 5.2 Autorka poświęca dyskusji wyników badań strukturalnych spektroskopowych oraz termicznych.

W tej części rozprawy autorka połączyła w sposób umiejętny prace opublikowane w renomowanych czasopismach z dodatkowym komentarzem łączącym prezentowany materiał w spójną całość. Rozprawa kończy się krótkim podsumowaniem, spisem literatury, na koniec zaś zaprezentowany został dorobek naukowy i życiorys naukowy doktorantki.

Omówione w Części Literaturowej pracy zagadnienia, ich wybór i kolejność, tworzą zwartą logiczną całość dobrze podbudowującą przeprowadzone w ramach pracy badania

oraz interpretację i dyskusję uzyskanych wyników. Cytowana literatura pozwoliła Autorce przedstawić stan wiedzy na temat zagadnień związanych bezpośrednio z problematyką pracy. Spis Literatury obejmuje 274 pozycje, przy czym cytowane prace obejmują głównie literaturę z ostatnich piętnastu lat.

Wybór obiektów badań, metod przygotowania preparatów oraz zastosowanych metod badawczych należy uznać za trafny i właściwy z punktu widzenia realizacji celu pracy. Potwierdzeniem tego jest cykl publikacji obejmujący sześć prac, które ukazały się w czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej.

Badania spreparowanych związków przeprowadzone zostały w sposób kompleksowy uwzględniający szeroką gamę technik badawczych. Doktorantka w swojej pracy doktorskiej przedstawiła i przedyskutowała wyniki badań nad nowymi polimerami koordynacyjnymi i supramolekularnymi połączeniami kadmu (II), opartymi na pseudohalogenowych jonach azydowych, tiocyjanianowych, i dicyjanoamidowych. W toku prac mgr Iwona Nawrot otrzymała 33 nowe związki koordynacyjne kadmu (II) w formie monokrystalicznej. Do syntezy związków wykorzystano metodę samoorganizacji. Dla wszystkich otrzymanych związków koordynacyjnych kadmu (II) zostały wyznaczone struktury molekularne. Wyniki badań strukturalnych zostały przedyskutowane w połączeniu z rezultatami badań spektroskopowych i termicznych co pozwoliło na zaobserwowanie tendencji strukturalnych istotnych przy projektowaniu nowych materiałów.

Biorąc pod uwagę zakres prac badawczych należy stwierdzić, iż zamierzone cele pracy zostały zrealizowane w całości. Wykonane przez doktorantkę badania oraz interpretacja uzyskanych wyników pozwoliły na wyciągnięcie końcowych wniosków.

Układ przedstawionej mi do recenzji pracy jest zgodny z ogólnie przyjętą konwencją. Godnym podkreślenia jest fakt włączenia sześciu publikacji w treść rozprawy doktorskiej.

Lektura pracy nasuwa jednak kilka uwag do których należy zaliczyć:

- Numeracja rysunków i tabel nie uwzględnia podziału pracy na rozdziały i podrozdziały, a stanowiłoby to ułatwienie dla czytelnika.
- Wnioski wyciągane na podstawie rezultatów analizy termicznej są moim zdaniem zbyt daleko idące. Wnioskowanie o mechanizmie procesów dekompozycji na podstawie zmian

masy próbki w przypadku skomplikowanych związków ma charakter spekulatywny, rezultaty tych badań winny być skonfrontowane z wynikami uzyskanymi za pomocą innych technik eksperymentalnych.

- Podczas pisania rozprawy autorce nie udało się uniknąć drobnych błędów edytorskich nie wpływają one jednak w jakikolwiek sposób na moją ocenę pracy.

- Autorce nie udało się również uniknąć pomyłek podczas sporządzania spisu cytowanych prac. Można tam znaleźć niekonsekwencje w zapisie bibliograficznym np. pozycje 13, 18

Powyższe uwagi nie wpływają jednak na całkowicie pozytywną i bardzo wysoką ocenę pracy.

Ogólnie można stwierdzić że recenzowana praca wnosi wiele elementów nowości naukowej zarówno w części badawczej jak i interpretacyjnej.

Z kolei część doświadczalna rozprawy odznacza się trafnym z punktu widzenia celów pracy wyborem zastosowanych metod badawczych.

Podsumowując, uważam że przedstawiona do recenzji praca spełnia całkowicie wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Autorka jasno określiła zagadnienia naukowe stanowiące cel pracy, a otrzymane w niej wyniki i ich interpretacja znacznie poszerzają dotychczasowy stan wiedzy dotyczący chemii polimerów koordynacyjnych i supramolekularnych związków kadmu (II).

Na zakończenie chciałbym podkreślić fakt nadzwyczaj bogatego dorobku naukowego mgr Iwony Nawrot, wykraczającego znacznie poza wymogi stawiane zwyczajowo rozprawom doktorskim. Zwracam się więc do Rady Instytutu Chemii Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego z wnioskiem o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie mgr Iwony Nawrot do dalszych etapów przewodu doktorskiego. I jednocześnie występuję do Rady Instytutu Chemii z wnioskiem o wyróżnienie rozprawy mgr Iwony Nawrot.

Dr hab. inż. Tomasz Maniecki

