



Dr hab. inż. Anna Dołęga, prof. nadzw. PG
Katedra Chemii Nieorganicznej,
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
Tel. 58 347 21 92
e-mail: anndoleg@pg.gda.pl

Gdańsk, 15.05.2017

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Joanny Palion-Gazdy "Kompleksy metali przejściowych" z 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyną w aspekcie badań strukturalnych, spektroskopowych i magnetycznych"

Przedmiotem pracy doktorskiej mgr Palion- Gazdy była synteza i badania właściwości fizykochemicznych kompleksów manganu(II), kobaltu(II), niklu(II), kadmu i renu z wielokleszczowym ligandem N-donorowym 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyną *tppz* oraz wybranymi jonami halogenkowymi i pseudohalogenkowymi.

Rozprawa rozpoczyna się od części literaturowej poświęconej opisowi 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyny, *tppz* oraz jej kompleksów z metalami przejściowymi. Doktorantka drobiazgowo analizuje liczne możliwe konformacje wielopierścieniowego liganda i sposoby koordynacji z jonami metali. Następnie przedstawia ona klasyfikację kompleksów z ligandem *tppz* porównując kompleksy różnych metali o zbliżonym typie koordynacji – jednordzeniowe ML, jednordzeniowe ML₂, nieliczne wielordzeniowe z *tppz* w pozycji terminalnej oraz polimery koordynacyjne, w których ligand ten pełni funkcję mostkującą. W związku z tym, iż badany związek zawiera aż sześć donorowych atomów azotu, może on wiązać jony metali w bardzo różny sposób. Doktorantka zauważa i opisuje szereg sposobów wiązania jonów metali przez *tppz* przypisując znane związki kompleksowe do podanych typów koordynacji. Mgr Palion-Gazda ze swobodą prezentuje dane literaturowe dotyczące struktury oraz właściwości magnetycznych i optycznych znanych kompleksów *tppz*. Jednocześnie wykorzystuje omówienie danych literaturowych do zdefiniowania szeregu pojęć, do których będzie się potem odwoływać w trakcie opisywania danych z własnej pracy badawczej. I tak dowiadujemy się:

- W jaki sposób (sposoby) wiąże się z jonami metali ligand *tppz*;
- W jaki sposób mogą koordynują do jonów metali jony pseudohalogenkowe;
- Co to są gąbki protonowe;
- Przy pomocy jakich parametrów należy definiować geometrię wielościanów koordynacyjnych w związkach kompleksowych o różnych liczbach ligandów związanych z jonom (atomem) centralnym;
- Jak teoria pola krystalicznego wyjaśnia istnienie kompleksów nisko- i wysokospinowych i co to jest zjawisko Spin Crossover, SCO;
- Co to są związki o mieszanej walencyjności;

- Co to są i jak powstają polimery koordynacyjne;
- W jaki sposób charakter liganda wpływa na czas życia stanów wzbudzonych.

Ta część pracy wyjątkowo mi się podoba i dowodzi moim zdaniem znakomitego zrozumienia przez doktorantkę rozmaitych zagadnień chemii koordynacyjnej, a także jej zdolności do tworzenia syntetycznego obrazu stanu wiedzy na zadany temat. Szczególnie dokładnie opisane zostały parametry strukturalne, gdyż taki jest główny obszar kompetencji mgr Palion-Gazdy. W rozprawie przytoczono rozmaite wskaźniki opisujące deformacje wielościanów koordynacyjnych: τ_4 Yanga, τ_5 Addisona, parametry Σ , Φ itd.

Ponieważ praca doktorska została skonstruowana w klasyczny sposób, kolejną jej częścią jest opis celu pracy i zakresu badań. Jak dowodzi doktorantka właściwości *tppz* jako liganda są stosunkowo słabo rozpoznane, szczególnie w porównaniu do liganda o zbliżonej budowie 2,2';6',2"-terpirydydy, zaś istniejące dane wskazują na możliwość otrzymania przy użyciu *tppz* ciekawych materiałów funkcjonalnych. Autorka rozprawy wylicza zamierzone badania obejmujące przede wszystkim analizę strukturalną w cieple stałym, badania magnetyczne, spektroskopię FT-IR, UV-Vis, NMR, badania aktywności katalitycznej.

Do opisu badań własnych doktorantka zastosowała nieco jednostajny schemat. Wyniki zostały pogrupowane tak jak w załączonych do doktoratu publikacjach. Wadą tak skonstruowanej dyskusji wyników jest moim zdaniem nadmierna rozwlekłość i niepotrzebne powtórzenia. Uważam, że przy tak dobrym i obszernym dorobku publikacyjnym, wystarczyłoby krótkie skomentowanie osiągniętych wyników i odniesienie do treści publikacji. Wydaje się, że mgr Palion-Gazda miała początkowo taki zamiar, gdyż na początku rozdziału 6.3 odwołuje się do tabeli z parametrami krystalograficznymi zamieszczonej w pracy oznaczonej symbolem P1, jednak potem zarzuca ten pomysł i w treści doktoratu pojawiają się liczne tabele przeniesione z publikacji – często w wersji rozszerzonej. Nie jest to właściwie zarzut merytoryczny tylko „organizacyjny”. Przedstawione w doktoracie opisy struktur oraz danych spektroskopowych kompleksów Mn(II), Co(II), Ni(II), Re, a przede wszystkim nieopublikowanych jeszcze związków Cd(II) z ligandem *tppz* są obszerne i poprawne. Opis struktur molekularnych związków uzyskanych w postaci monokrystalicznej został w doktoracie poszerzony w stosunku do opisu opublikowanego i zaopatrzony w dodatkowe tabele i rysunki.

Ponieważ do wyników opublikowanych odnieśli się już recenzenci manuskryptów, nieco obszerniej skomentuję opis struktur kompleksów kadmu (dane nieopublikowane). Doktorantka zsyntetyzowała i wyznaczyła strukturę rentgenowską pięciu nowych związków kompleksowych kadmu z ligandem *tppz* i anionami NCS^- i NCO^- . Jako uzasadnienie wykonanych badań podała możliwość uzyskania tą drogą materiałów o właściwościach luminescencyjnych i opisała rodzaje przejść elektronowych prowadzących do pojawienia się pasm emisyjnych. Dla wszystkich kompleksów mgr Palion-Gazda wyznaczyła struktury i opisała geometrie jonu centralnego oraz scharakteryzowała oddziaływania międzycząsteczkowe występujące w kryształach. Jako element nowości wyróżniła powstanie polimerów koordynacyjnych kadmu, w których ligandami mostkującymi są aniony izocyjanianowe w nietypowym układzie $\mu_{1,3}$. Na podstawie przeszukania bazy struktur krystalograficznych Doktorantka zauważa podobieństwo zachowania jonów izocyjanianowych i azydkowych w polimerach koordynacyjnych metali przejściowych co zresztą jest uzasadnione ich strukturą elektronową.

W związku z założonym celem doktorantka przedstawiła wyniki pomiarów luminescencji otrzymanych kompleksów kadmu. Zestawiła właściwości emisyjne otrzymanych związków z właściwościami emisyjnymi liganda *tppz*. Próbowała zinterpretować zmiany charakteru luminescencji analizując oddziaływania międzycząsteczkowe dla poszczególnych związków za pomocą powierzchni Hirshfelda. To ostatnie było zadaniem dość karkołomnym i bardziej wiarygodnym sposobem uzyskania odpowiedzi na pytanie w jaki sposób struktura wpływa na zmianę energii stanów wzbudzonych wydaje się wyznaczenie energii i zasięgu orbitali molekularnych konkretnych struktur za pomocą obliczeń kwantowo-chemicznych oraz energii stanów wzbudzonych metodami TD-DFT. Ponadto dla kompleksów kadmu z *tppz* doktorantka wykonała również pomiary termogravimetryczne i określiła przebieg rozkładu oraz jego ostateczne produkty.

Rozprawa doktorska kończy się podsumowaniem streszczającym otrzymane wyniki.

Z podziwem zauważam, że spis literatury zamieszczony jako punkt 8 **obejmuje** ponad 400 aktualnych pozycji.

Po przeczytaniu doktoratu stwierdziłam, że nie mam właściwie uwag natury merytorycznej. Doktorantka otrzymała i poprawnie scharakteryzowała strukturę oraz właściwości magnetyczne i luminescencyjne szeregu nowych związków. Opis badań zamieszczony w rozprawie doktorskiej jest bardzo wnikliwy i dokumentuje dojrzałość naukową doktorantki. Uwagi, zamieszczone poniżej dotyczą ewentualnych tematów do dalszej dyskusji oraz niewielkich poprawek stylistycznych, które naniósłabym w pracy:

- Na stronie 9 znajduje się błędnie sformułowane zdanie: „Warto nadmienić, że do dnia dzisiejszego otrzymano jedynie 206 związków z *tppz*...” Zdanie to było poprawne w momencie rozpoczynania badań do pracy doktorskiej czy też w 2015 roku, gdy publikowano przedstawiony na Rys. 9 wykres, nie zaś w momencie pisania pracy. Być może należało je sformułować następująco: : „Warto nadmienić, że do roku rozpoczęcia badań opisanych w pracy doktorskiej otrzymano jedynie 206 związków z *tppz*...”
- Ciekawi mnie czym autorzy pracy (43), w której opisano struktury kompleksów Co(II) oraz Ni(II) z *tppz* przytoczonej na str. 35 i 36 tłumaczą odkształcenia pierścienia pirazynowego liganda *tppz* w otrzymanych związkach. Czy doktorantka zgadza się z taką interpretacją czy może ma na ten temat własne zdanie? Gdyby rozpatrywać wyłącznie ligand *tppz* w próżni to jakie zmiany w charakterze wiązań i w energii układu byłyby związane z odkształceniami pierścienia pirazyny? Podobny efekt obserwowała autorka pracy podczas realizacji badań własnych w kompleksach manganu(II) z *tppz*. Zwracam też przy okazji uwagę, iż w tekście wzmiankowanego podrozdziału 4.2 brakuje większości odnośników do poszczególnych związków i trzeba je samodzielnie wyszukiwać w załączonej tabeli 4.2.1;
- Za dość niezręczne uważam często używane w pracy sformułowanie opisujące łańcuchy polimerów koordynacyjnych jako „rozszerzające się” wzdłuż określonego kierunku krystalograficznego. Jest to zapewne zbyt dosłowne tłumaczenie słowa „expand” stosowanego w pracach angielskojęzycznych do opisu rozbudowy łańcucha polimeru wzdłuż określonego kierunku krystalograficznego. Należałoby raczej napisać o ułożeniu tych łańcuchów wzdłuż określonego kierunku lub ich rozbudowie wzdłuż tego kierunku, a nie o „rozszerzaniu” – przecież szerokość łańcuchów w kryształach nie ulega zmianie, a jeżeli nawet ulega lokalnym zmianom to periodycznie, a nie ulega stałemu powiększaniu;

- Geometria koordynacyjna w kompleksach została scharakteryzowana przy pomocy różnych, znanych z literatury współczynników takich jak współczynnik τ_4 Yanga i τ_5 Addisona, które stosowane są do analizowania geometrii koordynacyjnej kompleksów o LK=4 oraz LK=5. Czy doktorantka spotkała w literaturze jeszcze inne sposoby opisu tych geometrii?;
- Skoro autorka rozprawy przytacza jako część swojej pracy doktorskiej tabelę z wynikami aktywności katalitycznej badanych kompleksów manganu to mam następujące pytanie: na czym polega aktywność katalityczna tych związków i do czego jest odnoszona? W tabeli tej nie podano porównania czasów reakcji z katalizatorem i bez katalizatora – czy podana reakcje utleniania alkoholi do aldehydów i sulfidów do sulfotlenków bez katalizatora w ogóle nie zachodzi czy też reakcje te biegną może w innym kierunku?

W ramach wypełniania swoich obowiązków podaję też błędy językowe i edytorskie, których zresztą jest jednak naprawdę niewiele jak na tak obszerny dokument:

- Str. 28 (też inne)
Przy odmianie nazwisk obcych apostrofu używamy tylko wówczas, gdy końcowe litery danego nazwiska, w języku polskim nie są wymawiane. W większości nazwisk cytowanych w doktoracie jest to zbędne, np. powinno być Addisona, nie zaś Addison'a itd. Z kolei nazwiska Giulio Racah nie odmienia się czyli zawsze parametr Racah – nie Racah'a. Odmiana nazwisk to zresztą dość trudne zagadnienie w języku polskim...
- Str. 30 Tabela 4.4.1
Na ogół miejsca dziesiętne w liczbach przytaczanych w tabelach zostały poprawnie oddzielone od cyfry jedności za pomocą przecinka. W tabeli 4.4.1 przemknęły się stosowane w literaturze angielskiej i amerykańskiej kropki oddzielające miejsca dziesiętne.
- Str. 42 Rys. 4.2.6
Uważam, że to raczej schemat wiązania, a nie interkalacji – interkalacji ulega chyba tylko jeden z pierścieni.
- Str. 48 Rys. 4.4.2
Zamiast Donor Elektron powinno być Donor elektronu.
- Strona 57, 76 też inne
Doktorantka naprzemiennie używa określenia zig-zag lub zyg-zag na określenie zygzakowatych łańcuchów polimerów koordynacyjnych. W języku polskim do określania linii łamanej używamy przymiotnika zygzakowaty lub rzeczownika zygzak.
- Strona 190 Rys. 6.3.78
Rysunek przedstawia liczbę struktur kompleksów metali, nie zaś metali jak głosi podpis pod rysunkiem.

Na koniec chciałabym zauważyć, że zarówno całkowity dorobek jak i parametry scjentometryczne opisujące działalność naukową mgr Joanny Palion-Gazdy są imponujące. W ciągu zaledwie kilku lat doktorantka uczestniczyła w powstaniu 22 publikacji, zaś jej indeks Hirscha wynosi 8 (146 cytowań wg Web of Science). Myślę, że taki dorobek zadowoliłby niejednego habilitanta. Jest to na pewno po części zasługą sprawnego funkcjonowania zespołu pod kierownictwem prof. Barbary Machury, w którym doktorantka pracuje, ale i od niej samej udział w tylu przedsięwzięciach musiał wymagać olbrzymiego nakładu pracy.

Stwierdzam, iż przedstawiona mi do oceny praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim zawarte w art. 13 Ustawy z dnia 14.03.2003 r. (Dz.U. 2003 r. nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) o tytułach i stopniach naukowych ustawy i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr Joanny Palion-Gazdy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

W związku z bardzo wysoką jakością merytoryczną przedłożonej mi do oceny pracy doktorskiej mgr Joanny Palion-Gazdy, która zawiera zarówno ogólne definicje wielu pojęć używanych w dziedzinie chemii związków koordynacyjnych jak i obszerne zastosowanie zdefiniowanych pojęć do opisu struktur, magnetyzmu oraz właściwości absorpcyjnych i emisyjnych szeregu nowych związków koordynacyjnych z ligandem *tppz* wnioskuję o wyróżnienie pracy. Warto zauważyć, iż w jednej z wcześniejszych prac innych autorów poświęconych kompleksom metali przejściowych z *tppz* pojawia się stwierdzenie, iż ligand ten nie nadaje się do konstrukcji samoorganizujących się układów supramolekularnych. Wyniki prac zrealizowanych w ramach badań mgr Joanny Palion-Gazdy wyraźnie temu zaprzeczają. Dodatkowym argumentem przemawiającym za wyróżnieniem pracy doktorskiej jest wysoka jakość pięciu publikacji, które powstały w wyniku jej realizacji ($IF_{\text{sum}}=18,814$) i sumaryczny dorobek naukowy doktorantki.

Anna Dolega