

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anny Danczowskiej - Burdon
pt.: „Badania spektroskopowe i termograwimetryczne pirydynodikarboksylanów
lantanowców lekkich ”

Prezentowana praca jest kontynuacją prac, prowadzonych dawniej pod kierownictwem Pani Profesor Wandy Brzyskiej a obecnie w Zakładzie Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej w Zespole Pani Profesor Zofii Rzączyńskiej, dotyczących otrzymywania i charakteryzacji fizykochemicznej najróżniejszych kompleksów karboksylanowych pierwiastków f- elektronowych.

W zakres niniejszej pracy doktorskiej weszły badania nad:

- syntezą związków kompleksowych z sześcioma izomerami (2,3; 2,4; 2,5; 2,6; 3,4 i 3,5) anionów kwasów pirydynodikarboksylowych pierwiastków f - elektronowych: La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} i Gd^{3+} czyli tzw. lekkich lantanowców(III) i gadolinu(III),
- określeniem składu chemicznego kompleksów (analiza elementarna, analiza termiczna) i fazowego (rentgenowska analiza fazowa),
- charakterystyką spektralną (widma FT-IR i FT-Ramana) wspartą teoretycznymi obliczeniami kwantowo – mechanicznymi,
- trwałością termiczną otrzymanych związków,
- określeniem sposobu koordynacji jonów centralnych przez ligandy,
- określeniem właściwości mikrobiologicznych soli sodowych izomerów kwasu pirydynodikarboksylowych.

Przedstawiona do recenzji praca, edytorsko bardzo obszerna - zawiera 225 stron tekstu, w tym 95 tabel i 157 rysunki. Część teoretyczna zawarta jest na 37 stronach, chociaż wiele danych literaturowych znajduje się również w opisie części doświadczalnej, np. przy analizie widm IR i Ramana oraz w części poświęconej analizie mikrobiologicznej. Autorka cytuje w pracy 228 pozycji bibliograficznych.

Opis pracy, poprzedzony spisem treści, wykazem skrótów i symboli oraz wstępem, podzielony jest na dwie części – teoretyczną i dużą doświadczalną oraz trzy dodatkowe części zawierające spis literatury, wykaz dorobku naukowego Doktorantki oraz Appsndix z wynikami

analizy elementarnej kompleksów.

Krótki wstęp do pracy jest ogólnym wprowadzeniem w zagadnienia tzw. „chemii koordynacyjnej” i na tym tle podane jest uzasadnienie zajęcia się związkami kompleksowymi które są tematem tej pracy.

Fragment teoretyczny pracy, opracowany w oparciu o dane uzyskane z przeglądu literatury, składa się z siedmiu części. W pierwszej Doktorantka podała krótką charakterystykę lantanowców jako centrów koordynacji kompleksów, w drugiej opis grupy karboksylanowej, trzecia część zawiera koordynacyjne właściwości pirydyny i izomerów kwasu pirydynodikarboksylowego. Części czwarta, piąta i szósta poświęcone są kolejno, opisowi budowy poznanych dotychczas kompleksów lantanowców z ligandami pirydynodikarboksylanowymi, heteroligandowym kompleksom w których centra koordynacji wiążą różne ligandy oraz kompleksom zawierającym różne centra koordynacji. Siódma część zawiera opis właściwości fizykochemicznych i biologicznych kwasów pirydynodikarboksylowych.

We fragmencie doświadczalnym pracy wyróżnionych jest dziesięć części. Dwie pierwsze z nich, krótkie, jedna pt. „**Cel pracy**” określa zakres badań do zrealizowania w ramach tej pracy, w drugiej - „**Odczynniki**” wymienione są stosowane w pracy odczynniki chemiczne oraz ich czystość i pochodzenie.

W trzeciej części pt. „**Preparatyka i skład kompleksów**” Doktorantka opisuje sposoby otrzymywania sześciu izomerów pirydynodikarboksylanów sodu oraz 42 kompleksów z kationami Ln^{3+} tzw. lantanowców lekkich (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) i Gd. Dalszy ciąg stanowi opis wyznaczania składu ilościowego otrzymanych kompleksów z zastosowaniem analizy elementarnej (oznaczenie C, N i H) oraz analizy termicznej (zawartość wody i lantanowców). Najobszerniej w tej części opisane są wyniki badań trwałości termicznej związków:

- analizy termogravimetrycznej w atmosferze powietrza wszystkich związków (6. kwasów, 6. soli sodowych i 42. kompleksów pirydynodikarboksylanowych),
- analizy termogravimetrycznej wybranych kompleksów (Ce z (2,3pdc), Pr z (2,4pdc i Sm z (2,5pdc) w atmosferze argonu,
- analizy termogravimetrycznej wybranych kompleksów (La z 2,4pdc i Nd z 2,4pdc, 2,5pdc i 3,5pdc) w atmosferze argonu z analizą FT-IR gazowych produktów.

Określenie czystości fazowej oraz identyfikacji otrzymanych związków wraz z charakterystyką budowy krystalicznej dokonano w oparciu o rentgenowską analizę fazową i obliczenia w programach X-Ryan i DICVOL.

Część czwarta pt. **„Analiza struktur teoretycznych”** zawiera obliczenia teoretyczne dla struktur izolowanych cząsteczek wszystkich izomerów kwasu pirydynodikarboksylowego i ich soli sodowych. Obliczenia wykonano w programie Gaussian 03W z wykorzystaniem nakładki graficznej Gauss View 4.1.2., metoda DFT B3LYP w bazie funkcyjnej 6-311++G**. Dokonano obliczeń optymalizacji cząsteczek dla wyznaczenia geometrii równowagowej, odpowiadającej minimum ich energii potencjalnej oraz wyznaczono częstości drgań grup charakterystycznych cząsteczek dla widm teoretycznych IR i Ramana.

Najobszerniejsza część, piąta, pt. **„Analiza widm absorpcyjnych w podczerwieni”** obejmująca prawie 100 stron, zawiera bardzo dokładny opis doświadczalnych widm FT-IR oraz FT-Ramana skonfrontowany z obliczonymi widmami teoretycznymi. Dla każdego izomeru kwasu pirydynodikarboksylowego oraz ich soli sodowych podane są rysunki widm teoretycznych IR i Ramana oraz widm doświadczalnych, analiza tych widm, z przypisaniem drgań, zestawiona jest w tablicach oraz szczegółowo opisana w tekście. W przypadku kompleksów z anionami poszczególnych izomerów kwasu pirydynodikarboksylowego dla każdej serii z lantanowcami, zestawiono w tablicach dane dotyczące analizy widm poszczególnych serii kompleksów. Podano również tablice w których zestawiono różnice częstości pasm drgań asymetrycznych i symetrycznych grup karboksylanowych wiążące się z kryterium Nakamoto które pozwala na ocenę pozycyjności grup karboksylanowych w kompleksach.

Szósta część pt. **„Analiza mikrobiologiczna soli sodowych kwasów pirydynodikarboksylowych przeprowadzona w ramach badań dodatkowych”** poświęcona jest analizie mikrobiologicznej soli sodowych kwasów pirydynodikarboksylowych. W zakresie tych badań doktorantka współpracowała z grupą badawczą z Politechniki Białostockiej. Doktorantka, w oparciu o przesłanki wskazujące na aktywność biologiczną badanej grupy związków, przeprowadziła szereg badań z udziałem soli sodowych wszystkich sześciu izomerów kwasu pirydynodikarboksylowego oraz najpopularniejszych szczepów bakterii i grzybów a ich wyniki opisała w tym rozdziale. Opis doświadczeń i wyników poprzedzony jest charakterystyką bakterii testowych (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Proteus vulgaris*, *Bacillus subtilis*) oraz grzybów (*Candida albicans*).

„Podsumowanie wyników i wnioski” stanowią siódmą część doświadczalną pracy. Część ósma pt. **„Literatura”** obejmuje obszerną cytowaną w pracy bibliografię, w dziewiątej części pt. **„Działalność naukowa”** wymienione są pozycje dokumentujące działalność naukową doktorantki, na którą składa się 5 publikacji (trzy z listy filadelfijskiej, w tym dwie w *Journal of Thermal*

Analysis and Calorimetry i jedna w Journal of Coordination Chemistry, jedna opublikowana w pracy zbiorowej z konferencji „Nauka i Przemysł – metody spektroskopowe ...”) oraz jedna w Annales UMCS oraz osiem komunikatów na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest napisana poprawnym językiem i dobrze opracowana edytorsko, chociaż objętość opisu pracy jest duża, można było ją zmniejszyć szczególnie przy opisie poświęconemu analizie spektralnej. Doktorantka przebadła, zgodnie z postawionym celem, szeroki obszar związków kompleksowych lekkich lantanowców(III) z kompletem sześciu ligandów anionowych wywodzących się z izomerów kwasu pirydynodikarboksylowego, poszerzając naszą wiedzę o strukturze, właściwościach spektralnych, termicznych, otrzymanych związków lantanowców oraz o aktywności biologicznej soli sodowych z anionami będącymi ligandami w związkach lantanowców. W pracy zostały zastosowane klasyczne w tego typu badaniach metody; analiza termiczna z odpowiednimi modyfikacjami, analiza spektralna IR i Ramana, analiza elementarna, rentgenowska analiza fazowa czy metodyka w zakresie badań biologicznych. Dodatkowo w pracy zastosowano również metody obliczeń kwantowo – mechanicznych. Wyniki tych prac zostały już częściowo pozytywnie zweryfikowane przez wprowadzenie do obiegu naukowego w postaci wymienionych już uprzednio publikacji i komunikatów.

Mam po przeczytaniu tekstu pracy, następujące uwagi jakie nasunęły się w trakcie analizy treści pracy. Są one różnej natury - korektorskie lub w mniejszym lub większym stopniu merytoryczne, wymagające komentarza lub przedyskutowania z doktorantką, są to kolejno:

- **Str 9** - Fragment - „*Związki koordynacyjne, nazywane także związkami kompleksowymi lub związkami addycyjnymi zdefiniowane zostały jako jednostka koordynacyjna składająca się z jednego lub więcej jonów (atomów) centralnych otoczonych związanymi bezpośrednio atomami lub grupami atomów zwanych ligandami.*” Nie jest to definicja jasna, mamy tutaj pomieszanie pojęć makroskopowych (związki koordynacyjne, kompleksowe, addycyjne) z poziomem molekularnym (jednostka koordynacyjna, jony, atomy). Związek kompleksowy jako układ makroskopowy wiążemy z obecnością w nim jonów (kationów i anionów kompleksowych) oraz obojętnych cząsteczek kompleksowych, mogą one być z pojedynczym centrum koordynacji lub polimerycznym (centra powiązane przez wiązania elektronowe lub przez mostkowe ligandy) i tylko obojętne cząsteczki jako jedyne mogą samodzielnie tworzyć związek, natomiast naładowane jony kompleksowe w związku występują zawsze z przeciwnie naładowanymi jonami które tylko w nielicznych przypadkach mogą być

kompleksowe a najczęściej są zwykłymi różnorodnymi kationami i anionami jednak są one elementami budowy związku kompleksowego..

- Fragment - „*Konfiguracje walencyjne można zapisać jako $(n-2)f^n(n-1)d^{0,1}ns^2$ co wskazuje na występowanie tych pierwiastków głównie na +III stopniu utlenienia.*”, powinno być dodane „*konfiguracje walencyjne atomów w stanie podstawowym można...*” a konkluzja nie jest pewna.
- Fragment - „*Powoduje to wyższą stabilność energetyczną tych pierwiastków wobec pozostałych należących do szeregu lantanowców.*”, powinno być „*wyższą stabilność elektronów tych pierwiastków ..*”
- **Str. 10-11** - Fragment - „*Jednak cer, prazeodym, oraz terb mogą występować także na IV, a neodym, samar, europ, dysproz, tul, oraz iterb na +II stopniu utlenienia [38].*” pisząc o stopniach utlenienia pierwiastków należy precyzyjniej określić do jakich związków i warunków odnosimy to pojęcie, podobnie jak opisane jest to dla III stopnia utlenienia (roztwory wodne, niewodne i faza stała). Wszystkie lantanowce dają cały szereg związków o stechiometriach, np. LnO, LaSe, GdO, HoS, LaI, LaCl, TbCl, LaI₂, GdO, czy NdH₂, Pr₂I₅, Gd₂Cl₃, jakie mamy tutaj stopnie utlenienia? Uwaga dotyczy też Tabeli 2.
- **Str. 17-18** - Fragment - „*Ze względu na ...izomery kwasu pirydynodikarboksylowego stanowią ...*”, należy dodać „*izomery kwasu oraz jego wodorooanionu i anionu, ...*”. Również w „*W kwasach pirydynodikarboksylowych obecnych ...*” należy dodać „*W kwasach pirydynodikarboksylowych oraz ich wodorooanionach i anionach obecnych ...*”.
- **Str. 19-20** - w podpisach na rys. 1.7, 1.8, 1.9 i 1.10 zamiast zwyczajowego „*Koordinacja metalu ...*” lepiej „*Koordinacja jonu La³⁺...*”. Generalnie dotyczy to całej pracy, używane jest określenie „*centra metaliczne*” zamiast „*centra koordynacji*”, czy np. (str. 23) „*... w koordynacji jonu metalu(III)*”, lepiej jest „*... w koordynacji jonu Ln³⁺*” (str. 23).
- **Str. 22** - W opisie struktury kompleksu europu brak określenia położenia jonów OH⁻. Czy one nie są koordynowane przez jony europu ?
- **Str. 28** - Fragment „*Wśród kompleksów heteroligandowych kwasu 3,5 pdc wyróżnia się połączenia kwasu 3,5 pdca z anionem szczawianowym*”, nie „*kwasu*” lecz „*anionu*”.
- **Str 43** – W Tabeli 7 podane są zawartości procentowe pierwiastków C, N, H i Ln z dokładnością do setnych %, Jaka jest dokładność wyniku zawartości % przy sumowaniu wyników analizy elementarnej i odczytów ubytku masy przy dehydratacji i po rozkładzie

termicznym kompleksów do tlenków lantanowców ?

- **Str. 46** - Fragment (dotyczy opisu rys. 2.3.) „*W tym zakresie widoczne są efekty energetyczne: endoeffekt i egzoeffekt w 500-510 K oraz endoeffekt ok. 600 K związane topnieniem i przemianą fazową ...*”. Który jest związany z topnieniem a który z przemianą fazową ?
- **Str.47** - Fragment - „*Analiza FT-IR gazowych produktów rozkładu w atmosferze argonu (Rys.2.6) potwierdziła analizę TG.*” Nie jest to prawda, gdyż analiza odbywała się w różnych warunkach, na powietrzu zachodziło spalanie a w argonie rozkład, nie mogły się pokrywać krzywe TG w obu pomiarach (nie ma pomiaru w argonie dla tego kompleksu) i nie mogą być takie same produkty gazowe, np. pirydyna w zakresie 800-1100 K w atmosferze powietrza.
- **Str. 56** - Przy rozkładzie $\text{Nd}_2(2,4\text{-pdca})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ produktem po 973 K jest podany m.in. NdO_2 – neodym nie tworzy tlenku na +4 stopniu utlenienia, również nie może to być nadutlenek. Proszę to sprawdzić w literaturze, czy jest gdziekolwiek wiarygodne potwierdzenie tworzenia przez neodym tlenku NdO_2 . Dyskusja analizy produktów gazowych stwarza wrażenie, że są to produkty rozkładu związku w atmosferze powietrza, a tak nie jest. Podobnie jest przy analizie rozkładu $\text{Nd}_2(2,5\text{-pdca})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ na str. 63.
- **Str. 60** - Fragment (dotyczy kwasu 2,5-pdca) - „*Następnie ulega topnieniu i sublimacji, ..*”. Jeśli się coś topi to paruje a nie sublimuje. Podobnie: na str. 67 dla kwasu 2,6-pdca, na str. 73 dla kwasu 3,4-pdca, na str. 80 dla kwasu 3,5-pdca.
- **Str. 84** – Błąd – zamiast (Rysunek 2.35) winno być (Rysunek 2. 36).
- **Str. 86** - Brak odnośników do programów X-Rayan i DICVOL.
- **Str. 91** – w Tabeli 25 mało prawdopodobna intensywność względna 73. refleksu wynosząca 59 (brak refleksu na rys. 2.75), większość refleksów na wielu dyfraktogramach o wysokich wartościach kątów 2θ jest na poziomie tła.
- **Str. 108** - Brak odnośników do programów obliczeniowych przy analizie struktur teoretycznych.
- **Str. 111** -.Fragment - „*Ponadto im większa gęstość elektronowa na atomie węgla tym większy jego charakter kwasowy [203]*”. Czy tak jest naprawdę?
- **Str. 131** - W tabeli 71 dla $\nu_{\text{as COO}}$ jest: $\text{IR}_{\text{teor.}} = 1580$, $\text{IR Raman}_{\text{teor.}} = 1580$, Wartości skalowane = 1506 , $\text{IR}_{\text{dośw.}} = 1592$, $\text{Raman}_{\text{dośw.}} = 1580$. Wcześniej na **str.124** mamy podane

- „Używane wartości skalowane są bliższe wartościom eksperymentalnym. Wartość skalowana może zostać sprawdzona z wartością nieskalowaną umieszczoną w tabeli. Wartości skalowane pozwalają na bardziej precyzyjną identyfikację danych pasm w widmie.” Wartości skalowane są bardziej odległe od doświadczalnych i teoretycznej, jak to wyjaśnić? Tak jest w tabelach 76, 82, 87, 91, 93, 96.

- **Str. 132** - brak odnośnika do kryterium Nakamoto.
- **Str. 204** - Fragmenty - „Określono warunki syntezy i skład związków, ...”. Raczej powinno być „Opisano warunki ...” gdyż nie prowadzono syntezy, np. zmieniając temperatury wytrącania osadów kompleksów, w zakresie 0 – 100° C, by otrzymać inne hydraty. Dalej - „sposoby koordynacji metalu ...” lepiej by było i jednoznacznie „sposoby koordynacji jonów Ln^{3+} ...”.
- **Str 205** – Fragment - „Kompleks 3,4 pirydynodikarboksylanu La(III) jest związkiem o najmniejszym stopniu uwodnienia – koordynuje 6 cząsteczek wody.” Nie „koordynuje” lecz krystalizuje z 6. cząsteczkami wody. Nie rozumiem z czego wynika izostrukuralność podanych w tablicy uwodnionych związków.
- **Str 206** – Fragment - „ze kompleksy po utracie wszystkich cząsteczek wody, w temperaturze 523 lub 573 K, nie zmieniają układu krystalograficznego, a jedynie parametry komórki elementarnej i zmniejsza się objętość komórki.” Nie jest to istotna informacja, gdyż mamy jedynie 6(7) układów, w nich wiele grup przestrzennych (wszystkich 230) a w każdej grupie krystalizują olbrzymie ilości związków.
 - Fragment – „Otrzymane widma drgań pierścienia pirydynowego około 700 cm^{-1} .” Nie jest zaznaczone, że ten fragment odnosi się do rozkładu w argonie a nie jest kontynuacją opisu ogrzewania w powietrzu.
- **Str.207** - Fragment - „.... w cząsteczkach kwasów i ich soli sodowych”, dokładniej powinno być - „.... w cząsteczkach kwasów i ich uwodnionych soli sodowych”.
- Po tych uwagach które dotyczą szczegółów opisu w części teoretycznej i doświadczalnej pracy, miałbym uwagi dotyczące samej metodologii badań oraz uwagi do podsumowania i wnioski z poszczególnych części. Pozytywnie oceniam część teoretyczną pracy, zawiera ona podstawowe informacje wprowadzające w temat pracy oraz podaje aktualny stan wiedzy na temat zagadnień będących celem pracy a głównie kompleksów lantanowców z ligandami pirydynodikarboksylowymi. Część doświadczalna zawiera opis wszystkich sześciu

zagadnień jakie Doktorantka postawiła sobie do zrealizowania w tej pracy:

- Doktorantka przeprowadziła syntezę 42 uwodnionych związków kompleksowych lantanowców: La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} i Gd^{3+} , z sześcioma izomerami (2,3; 2,4; 2,5; 2,6; 3,4 i 3,5) anionów kwasów pirydynodikarboksylowych oraz otrzymała sześć uwodnionych soli sodowych z tymi izomerami. Brak mi tutaj, przynajmniej dla jednego lantanowca, rozeznania o możliwości otrzymania innych hydratów.
- Określiła skład chemiczny kompleksów (*analiza elementarna, analiza termiczna*) i fazowy (*rentgenowska analiza fazowa*). Podawanie zawartości pierwiastków z dokładnością do 0,01% jest chyba przesadą (*zawartość wody i lantanowców była wyznaczana z TG a tutaj odczyt ubytku masy nie jest z taką dokładnością*). Część otrzymanych kompleksów jest amorficzna o część krystaliczna jednak często z wysokim tłem i wskazywanie ich jest obarczone sporą niepewnością (*jaki były wartości dobroci rozwiązań - FOM ?*) a tym samym niepewne mogą być parametry komórek elementarnych i przypisanie do układów.
- Przeprowadzone zostały przez Doktorantkę badania trwałości termicznej wszystkich 42. związków kompleksowych, 6. soli sodowych i 6. kwasów.
 - Analizowana była dehydratacja związków z wyznaczeniem entalpii dehydratacji i ewentualnym przypisaniem do sfery koordynacyjnej lantanowców lub do tzw. wody zewnątrzsferowej. Nie wiem na podstawie jakich wyników można wnioskować o izostruktralności podanych w tabeli związków (str.205), nie było analizy fazowej częściowo odwodnionych związków. Problem wody koordynowanej przez kationy lantanowców w analizowanych związkach kompleksowych wydaje się być ważny z punktu widzenia analizy wyników, ale o tym będzie dalej.
 - Zinterpretowana została trwałość termiczna wszystkich 56 związków, poprzez analizę termiczną na powietrzu. W tych warunkach pomiarowych trwałością termiczną jest raczej określenie podatności tych związków na utlenianie tlenem z powietrza. Wśród badanych pirydynodikarboksylanów można wyróżnić trzy grupy; z jedno-, dwu- i trójetapowym spalaniem, natura tych etapów nie została wyjaśniona. Produktem końcowym spalania, z wyjątkiem związków ceru (gdzie utleniane są również kationy Ce^{3+}), są tlenowęglały a po ich rozkładzie odpowiednie tlenki Ln_2O_3 , a w przypadku prazeodymu, po częściowym utlenieniu Pr^{3+} , tlenek Pr_6O_{11} . Określona została także trwałość termiczna izomerów kwasu pirydynodikarboksylowego. Wykazują one, ogrzewane na powietrzu, zróżnicowaną

reaktywność, od parowania po stopnienie, do całkowitego spalania z częściowym zwęglaniem. Przeprowadzono również i zinterpretowano trwałość termiczną soli sodowych wszystkich izomerów, określając ich stopień uwodnienia oraz zakresy temperaturowe reakcji z tlenem powietrza, zachodzące jednoetapowo (jedynie dla soli z izomerem 2,3-pdc dwuetapowo - nie zinterpretowane), prowadzące do otrzymania węgla sodu. Przeprowadzono również trzy analizy termiczne w atmosferze azotu, (rejestrując jedynie z TG i DTG) związku ceru z 2,3-pdc, prazeodymu z 2,4-pdc i samaru z 2,5-pdc, wykazując różnice w porównaniu z reakcją na powietrzu (temperatury maksimum szybkości rozkładów w azocie są wyższe od pierwszych etapów spalania), jednak bez określenia produktów tych rozkładów termicznych. Doktorantka wykonała także analizę FT-IR produktów gazowych rozkładu, w atmosferze argonu, kilku związków kompleksowych: lantanu z 2,3-pdc, i neodymu z 2,4-pdc i 2,5-pdc, są to rzeczywiście produkty rozkładu związków kompleksowych, szkoda, że jest tak skąpo opisana ich interpretacja i brak sprzężenia z ubytkiem masy i składem fazy stałej, bardziej czytelne byłyby powiększone na całą stronę rysunki z przypisaniem pasm do drgań w odpowiednich związkach w fazie gazowej.

- Najbardziej wyeksponowanym zadaniem w pracy jest analiza widm spektralnych IR i Ramana (85 stron) związana z kryterium Nakamoto które pozwala wnioskować o sposobie wiązania w sferze koordynacyjnej grup karboksylanowych -COO^- poprzez analizę różnicy przesunięć pasm drgań symetrycznych i asymetrycznych tych grup w związku kompleksowym i soli sodowej. Aby uwiarygodnić przypisanie odpowiednich drgań w widmach doświadczalnych wszystkich badanych związków kompleksowych oraz izomerów kwasu pdca i jego soli sodowych Doktorantka uzyskała w oparciu o programy komputerowe struktury i widma teoretyczne izomerów kwasów i ich soli sodowych. Przeprowadzona została bardzo drobiazgowa analiza drgań w widmach FR-IR i FR-Raman nie tylko w odniesieniu do drgań symetrycznych i asymetrycznych grup karboksylanowych (co pozwoliło na przypisanie określonych sposobów koordynacji wokół kationów lantanowców w związkach), lecz również zostały przypisane do określonych drgań w strukturach pozostałe pasma widm. Mam kilka uwag do takiego podejścia do wykonanej analizy widm, odnosząc się głównie do najistotniejszych drgań symetrycznych i asymetrycznych grup karboksylanowych. Analiza struktur i widm teoretycznych kwasów i soli sodowych (traktowanych tutaj cząsteczkowo, czyli kationy Na^+ mają $lk = 2$), daje pojęcie o sekwencji drgań, natomiast częstotliwości drgań mogą się znacznie różnić od doświadczalnych, tym

bardziej, że użyte sole sodowe są wysoko uwodnione). Nie wiem skąd biorą się współczynniki tzw. skalowania, a uwzględnienie wartości skalowanych przybliża je do wartości eksperymentalnych. W kryterium Nakamoto mówi się o różnicy pomiędzy drganiami symetrycznymi i asymetrycznymi grup COO- skompleksowanych i soli sodowych, lecz nie ma nic o solach uwodnionych. Powstaje pytanie, jak zmieniają się częstości tych drgań w soli sodowej bezwodnej i, tak jak to było w pracy, w solach wysoko uwodnionych? Podobnie jest w przypadku różnic pomiędzy związkami kompleksowymi uwodnionymi, a szczególnie tymi w których woda jest koordynowana przez lantanowiec lub gdy w sferze koordynacyjnej kationów znajdują się inne ligandy obok karboksylanowych. Czy w takich przypadkach obowiązuje dalej kryterium Nakamoto, czy są jakieś dane na ten temat? Interesujące by było porównanie różnic zmian częstości drgań w związkach uwodnionych i bezwodnych.

Ostatnim zadaniem do wykonania w pracy było określenie właściwości mikrobiologicznych soli sodowych izomerów pirydynodikarboksylowych. Jest to fragment badań odbiegających od głównego tematu jednak dla mnie ma on swoje uzasadnienie. Jeśli Doktorantka zajmuje się taką klasą związków, dobrze jest, że sprawdziła ich właściwości mikrobiologiczne, prawdopodobnie nikt specjalnie nie otrzymywał by tych związków do takich badań.

Reasumując, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa **mgr Anny Danczowskiej - Burdon**, uzupełniona doświadczalnie i znacznie poprawiona merytorycznie w części opisowej (w stosunku do pierwszej wersji pracy), mimo dalszych, korektorskich i merytorycznych uwag, jednak o dużo mniejszym znaczeniu, w obecnym stanie spełnia warunki ustawowe stawiane rozprawom doktorskim i może być dopuszczona do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Zygmunt Gontarz