

Profesor dr hab. Marek Majdan
Wydział Chemii Uniwersytetu Marii
Curie Skłodowskiej,
Zakład Chemii Nieorganicznej

Lublin 14.09.2016

**Recenzja pracy doktorskiej: Badania spektroskopowe i
termograwimetryczne pirydynodikarboksylanów lantanowców lekkich
(autor: mgr Anna Danczowska-Burdon, promotor: dr hab. Zofia
Rzeczyńska, Prof. UMCS)**

Lantanowce znajdują coraz większe zastosowanie we współczesnym przemyśle. Jeśli sklasyfikuje się różne zastosowania lantanowców, to okazuje się że 29% to zastosowania w metalurgii, 18%-w elektronice, 14%- w katalizie, 12%-w luminescencji, tzn. w produkcji fosforów używanych w ekranach komputerowych, telewizyjnych, 9%- w samochodowych konwerterach katalitycznych, 6%- w przemyśle ceramicznym, 5%- w produkcji magnezów, 4%- w katalizatorach do przerobu ropy naftowej, 3%- to inne zastosowania.

Przedstawiona mi do recenzji praca dotyczy zagadnień, które mieszczą się w nurcie współczesnej literatury dotyczącej związków koordynacyjnych lantanowców; opisuje bowiem połączenia lantanowców z kwasami pirydynokarboksylowymi, które (jak wiadomo) stanowią **podstawę do syntezy luminoforów.**

Wybór tematu pracy uważam za bardzo trafny, jednak nie oznacza to że praca jest pozbawiona błędów, które opisuję w kolejności.

Na samym początku pragnę zauważyć, że niedobrze się stało że doktorantka opisała jedynie połowę serii lantanowcowej, tzn. przedział La-Gd.

Przeanalizowanie całej serii lantanowcowej daje bowiem pełny obraz zmiany liczby koordynacyjnej, charakteru wiązań w miarę zmniejszania się promienia jonów Ln(III), tj. w miarę zabudowy podpowłoki f-elektronowej.

W Części Literaturowej doktorantka opisała bardzo starannie kompleksy lantanowców z kwasami pirydynokarboksyłowymi zwracając uwagę na kompleksy homo- i heteroligandowe, jak również na kompleksy z jednym i z dwoma metalami. Z opisu literatury wynika, że doktorantka zna i rozumie zagadnienie. Pomimo poprawności Części Teoretycznej pracy można ubolewać nad tym, że doktorantka nie wspomniała ani słowem o efekcie podwójnie-podwójnym w chemii lantanowców, znanym również jako efekt tetradowy, który został szeroko opisany w pracach Sławomira Siekierskiego i Ireny Fidelis oraz w pracach D.F. Pepparda. Efekt dotyczy periodyczności w przebiegu właściwości chemicznych i fizycznych lantanowców w powiązaniu ze zmieniającą się zabudową podpowłoki f i jego odkrycie stanowi istotny wkład do chemii koordynacyjnej lantanowców. **Oczekuję skróconego opisu efektu podwójnie-podwójnego podczas obrony pracy doktorskiej.**

W Części Doświadczalnej pracy dostrzegam wiele niejasności, które wymieniam po kolei:

1. Preparatyka soli lantanowców została przeprowadzona w różnej temperaturze i czasie dla różnych lantanowców, co niewątpliwie wpływa na stopień uwodnienia otrzymanych soli kompleksowych, tak że w zasadzie trudno porównywać izomery kompleksowe pomiędzy sobą, skoro zostały otrzymane w różnych warunkach. Oczekuję wyjaśnienia.
2. Na str. 43 podany jest skład kompleksów lantanowców. Liczba koordynacyjna względem cząsteczek wody zmienia się nieregularnie, co przy zmniejszającym się promieniu jonów lantanowców jest trudne w

zrozumieniu. Zwykle jest tak, że w przypadku większości kompleksów lantanowców liczba cząsteczek wody w pierwszej strefie koordynacyjnej maleje. Trudno zrozumieć dlaczego liczba koordynacyjna dla Nd i Sm w kompleksie 2,4 wynosi 8, a dla pozostałych lantanowców 9. Podobnie jest z kompleksem 2,3, gdzie dla Sm liczba koordynacyjna wynosi 8.

Zupełnie trudno zrozumieć dlaczego w kompleksie 3,5 występuje aż 14-18 cząsteczek wody? Przecież jeśli są to izomery kwasu, to czy położenie grup karboksylowych może aż tak wpływać na stechiometrię kompleksów, tzn. na liczbę cząsteczek wody? Jeśli tak jest, to trzeba podać przyczynę w oparciu o studia literaturowe. Myślę że w literaturze można znaleźć przykłady kompleksów lantanowców z tak dużą ilością cząsteczek wody i że jest jakieś wytłumaczenie tego faktu.

3. Analiza struktur teoretycznych kwasów karboksylowych jest wykonana bardzo starannie, jednak nie mogę zrozumieć dlaczego doktorantka nie przedstawiła diagramu z porównaniem energii potencjalnej różnych izomerów? Można by w ten sposób wnioskować o trwałości termodynamicznej poszczególnych izomerów. Poza tym skoro przeprowadzono obliczenia dla kwasów, to dlaczego brak tych obliczeń dla kompleksów kwasów z lantanowcami?. Tylko w takim wypadku całość była by spójna i można by więcej powiedzieć o sposobie koordynacji w kompleksach lantanowców. W moim przekonaniu rozpatrywanie struktur teoretycznych kwasów w oderwaniu od struktur kompleksów lantanowców jest bezsensowne.

Poza tym jeżeli obserwowane są różnice pomiędzy widmami teoretycznymi i eksperymentalnymi FTIR i Ramana (str. 127, 130, 138), to trzeba to wyjaśnić! Czy to jest za przyczyną obecności dodatkowych wiązań chemicznych, które nie zostały uwzględnione w obliczeniach?

4. Widma FT-IR pirydynokarboksylanów lantanowców opisano bardzo dokładnie z przyporządkowaniem poszczególnych pasm i **bez przesady można stwierdzić, że wzbogacą one światowe bazy danych dotyczące związków lantanowców i mogą stanowić podstawę do dalszych dokładniejszych rozważań teoretycznych dotyczących kompleksów lantanowców.** Pragnę jednak mimo to podkreślić, że doktorantka nie tłumaczy nigdzie różnic występujących pomiędzy położeniem pasm dla poszczególnych lantanowców, zwłaszcza zaś chodzi tu o pasma drgań asymetrycznych rozciągających w grupie karboksylowej(str 144, 155, 167) i drgań M-O(str. 147, 158, 169, 170, 176, 180, 181, 191, 192) , których położenie dla La i Ce jest wyraźnie inne w porównaniu z innymi lantanowcami. Zamiast robić tabele, lepiej było przedstawić te częstości na wykresach w zależności od lantanowca, wtedy łatwiej byłoby o wnioski. Brak mi jest poza tym porównania różnych izomerów kwasu dla jednego lantanowca! Oczekuję wyjaśnienia tego problemu na obronie.
5. Na str. 205 przedstawiono stechiometrię karboksylanów 2,6 z różną liczbą cząsteczek wody (kolor zielony, czerwony). Nie wyjaśniono jednak o jaki rodzaj cząsteczek wody tu chodzi. Czy jest to woda wewnątrz- i zewnątrzsferyczna, czy też po prostu woda mocniej i słabiej związana?
-
6. Jeszcze à propos analizy dyfraktometrycznej: proszę zwrócić uwagę, że objętości komórek elementarnych wszystkich pirydynokarboksylanów lantanowców zmieniają się „skokowo” z liczbą atomową i miejscami różnica pomiędzy sąsiednimi lantanowcami (str. 86, 90, 97) (w **izostrukturalnych związkach) przekracza 100% wartości objętości komórki sieciowej! To jest wynik błędny, więc są to złe obliczenia. Te różnice nie mogą być większe niż kilka procent, bo tak zmienia się**

promień jonowy. Proszę przejrzeć literaturę dotyczącą struktury krystalicznej pirydynokarboksylianów lantanowców (np. prace: *Structural Studies of Rare Earth Carboxylates, Jorgen Albertsson, Acta Chemica Scandinavica* 26 (1972) 1023; 26(1972) 985. Oczekuję wyjaśnienia tego problemu na obronie!

7. Analiza termiczna kompleksów lantanowców budzi wątpliwości. Energia dehydratacji kompleksów lantanowców nie może zmieniać się skokowo od lantanowca do lantanowca, bo zmiany promienia jonów lantanowców są niewielkie, stąd dane dotyczące energii dehydratacji podane w tabelach na str. 53, 73 są wątpliwe. Nie może być tak, że przy przejściu od lantanowca do lantanowca zmiana energii jest rzędu 100% (patrz str. 73). Generalnie energia dehydratacji powinna rosnać w szeregu lantanowcowym z niewielkimi nieliniowymi zmianami przy przejściu od lantanowca do lantanowca wynikającymi ze zmiany liczby koordynacyjnej i ze zmiany energii orbitali f w polu ligandów.
8. Na str. 193-203 opisano właściwości antybakteryjne soli sodowych kwasów pirydynokarboksyliowych. **Bardzo dobrze, że ta tematyka o wyraźnym aspekcie praktycznym została poruszona.** Wyniki, jak na początek są obiecujące, ponieważ stwierdzono aktywność biologiczną soli sodowych 2,3 i 2,6. Dlaczego jednak nie przeprowadzono badań z kompleksami lantanowców? Przecież nawet gdyby te wyniki nie były aż tak pozytywne jak w przypadku soli sodowych, można by się zastanowić nad przyczyną, zmienić pewne parametry (temperatura, stężenie, rozpuszczalnik, etc...) i uzyskać w końcu sukces.
9. Ogólnie wnioski sformułowane są bardzo wyczerpująco, brak jest jednak wskazania jakie potencjalnie zastosowanie praktyczne mogą mieć przebadane przez doktorantkę związki. Wydaje mi się, że skoro ilość zastosowań praktycznych pirydynokarboksylianów lantanowców gwałtownie rośnie, to wobec tego można było te dziedziny zastosowań

wskazać powołując się na odpowiednie pozycje literaturowe i tego oczekuję również podczas publicznej obrony pracy.

Oczekuję wyczerpującej odpowiedzi na wszystkie przedstawione wyżej pytania podczas publicznej obrony pracy doktorskiej i od tego uzależniam dalsze moje stanowisko w trakcie następnych etapów przewodu doktorskiego.

Podsumowując stwierdzam jednak, że mimo dostrzeżonych błędów, dyskusyjnych w swej naturze, rozprawa doktorska Pani mgr. Anny Danczowskiej-Burdon stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, że wyniki przedstawione w pracy stanowią **cenną bazę danych** i że w końcu praca spełnia warunki formalne stawiane pracom doktorskim wg ustawy z 14 marca 2003 roku "o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki" (Dz. U. Nr 65 pozycja nr. 595 z dn. 16.04.2003). W związku z tym proszę Radę Wydziału Chemii UMCS o dopuszczenie Pani mgr. Anny Danczowskiej-Burdon do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. Marek Majdan

