



Politechnika Łódzka

Wydział Chemiczny

dr hab. inż. Agnieszka Czyłkowska, prof. uczelni
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Łódzka

Łódź 03.11.2021

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Haliny Głuchowskiej zatytułowanej:

*„Synteza i charakterystyka polimerów koordynacyjnych na bazie kwasów
bifenylo-dikarboksylowych”*

Praca doktorska została przygotowana w Katedrze Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii Instytutu Nauk Chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem dr hab. Renaty Łyszczek, prof. UMCS.

W dobie wciąż trwających poszukiwań nowych materiałów funkcjonalnych o szerokim zastosowaniu w chemii i medycynie wybór tematyki badawczej uważam za aktualny i uzasadniony. Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska jest monotematycznym zbiorem sześciu spójnych tematycznie publikacji opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym o łącznym współczynniku oddziaływania IF = 16,374. Wyniki badań prezentowane były w formie prezentacji posterowych na 15 konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym oraz w formie 3 komunikatów ustnych w języku angielskim. Tak skonstruowana forma rozprawy doktorskiej narzuca odpowiednią jej budowę. Zasadniczymi elementami dysertacji są: 28 stronicowe wprowadzenie do chemii polimerów koordynacyjnych oraz 57 stronicowe omówienie wyników, stanowiące przewodnik po publikacjach Doktorantki, które poprzedzone jest celem pracy i metodyką prowadzonych badań. Całość dopełniają podsumowanie i wnioski, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz dorobek naukowy Autorki. Do rozprawy załączono również odpowiednie publikacje naukowe wraz z oświadczeniami wszystkich współautorów.

Wprowadzenie do rozprawy doktorskiej zawiera rys historyczny jak również bogaty wachlarz informacji na temat polimerów koordynacyjnych. W ramach wstępu do tematyki badań połączeń koordynacyjnych na bazie kwasów bifenylo-dikarboksylowych pojawiają się

dwa podrozdziały: „Charakterystyka grupy karboksylanowej i jej sposoby wiązania jonów metali” i „Czynniki zewnętrzne wpływające na strukturę polimerów koordynacyjnych”. Wprowadzenie do chemii polimerów koordynacyjnych powstało w oparciu o 125 odnośników literaturowych. Dowodzi to, że Autorka doskonale orientuje się w fachowej literaturze i opanowała zakres wiedzy niezbędny do podjęcia badań własnych. Ta część pracy napisana jest bardzo dobrze pod względem kompozycji i języka.

W kolejnym rozdziale Doktorantka przedstawiła przewodnik po publikacjach (A1-A6). Jest on poprzedzony celem pracy i metodyką prowadzonych badań, co bez wątpienia wprowadza czytelnika w tematykę badań Autorki. Te dwa podrozdziały pozwalają zrozumieć co kierowało Doktorantką przy wyborze takiego tematu badawczego. Główną część pracy stanowi sześć artykułów opublikowanych w latach 2014-2021 w czasopismach o zasięgu międzynarodowym: A1–*Journal of Molecular Structure*, A2–*Polyhedron*, A3–*Thermochimica Acta*, A4–*Journal of Solid State Chemistry*, A5–*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, A6–*Materials*. W dwóch ostatnich pracach (A5, A6) mgr Halina Głuchowska jest pierwszym autorem, zaś w ostatniej również autorem korespondencyjnym. Analiza dołączonych oświadczeń współautorów pokazuje udział Doktorantki w zakresie współpracy koncepcji prac, syntezy i charakterystyce związków, współudziale w interpretacji wyników oraz redakcji publikacji.

Wartość merytoryczną pracy oceniam wysoko, a zakres tematyczny badań uważam za obszerny. Doktorantce udało się opracować metody syntez, otrzymać w stanie stałym oraz scharakteryzować 37 nowych związków koordynacyjnych wybranych metali bloków s, d i f. Dla 3 połączeń metali z kwasem bifenilo-4,4'-dioksydioksydowym oraz 6 kompleksów metali z kwasem bifenilo-4,4'-dioksydioksydowym wyznaczone zostały struktury krystaliczne, tym samym dając informacje na temat najbliższego otoczenia jonów centralnych, sposobu koordynacji metal-ligand organiczny oraz wymiarowości i topologii polimerów koordynacyjnych. Autorka określiła rodzaj i funkcje rozpuszczalników w strukturach otrzymanych związków oraz wpływ warunków syntezy na strukturę i właściwości polimerów koordynacyjnych. Analizując wykonane widma FTIR potwierdziła deprotonację grup karboksylowych, a tym samym utworzenie wiązania metal-ligand organiczny. Dla otrzymanych połączeń wykonała rozkłady termiczne w atmosferze tlenowej oraz gazu obojętnego oraz dokonała analizy stałych (w atmosferze powietrza) oraz stałych i lotnych (w atmosferze azotu) produktów termolizy. Taka różnorodność otrzymanych połączeń jest istotną zaletą pracy i wskazuje na ugruntowaną wiedzę Doktorantki z zakresu chemii koordynacyjnej.

Zbiór prac zaczyna się od publikacji A1, w której opisana została struktura kwasu bifenylo-4,4'-dioctowego oraz jego właściwości spektroskopowe i termiczne. Stanowi ona bardzo dobre wprowadzenie do dalszych publikacji. Znajomość budowy przestrzennej oraz podstawowych właściwości fizykochemicznych liganda organicznego stanowi podstawę dalszych badań z jego wykorzystaniem.

W kolejnych dwóch publikacjach A2 i A3 Doktorantka opisuje połączenia koordynacyjne Na(I), Mg(II) i Co(II) oraz serii lantanowców(III) (z wyłączeniem prometu) z kwasem bifenylo-4,4'-dioctowym. W publikacji A2 opisana została metoda syntezy, struktury krystaliczne oraz właściwości termiczne połączeń koordynacyjnych Na(I), Mg(II) i Co(II) z kwasem bifenylo-4,4'-dioctowym. Na podstawie struktur krystalicznych oraz widm FTIR podjęta została dyskusja na temat różnych typów koordynacji grup karboksylanowych, a co za tym idzie najbliższego otoczenia jonów centralnych. W publikacji tej opisane są również rozkłady termiczne w atmosferze tlenowej i inertej zsyntezowanych połączeń, dając tym samym informację na temat stałych oraz lotnych produktów termolizy. Publikacja A3 zawiera syntezę, właściwości spektroskopowe i termiczne w dwóch atmosferach: tlenowej i inertej oraz właściwości magnetyczne serii połączeń koordynacyjnych lantanowców(III) (z wyłączeniem prometu) z kwasem bifenylo-4,4'-dioctowym. Niewątpliwym atutem tej publikacji są informacje dotyczące struktury krystalicznej związku koordynacyjnego lantanu(III). Obie te publikacje (A2, A3) ukazują m.in. wpływ jonu metalu na sposób koordynacji liganda organicznego oraz trwałość termiczną opisywanych połączeń.

Trzy kolejne publikacje A4, A5 i A6 dotyczą związków Li(I), Na(I), K(I), Co(II), Ni(II) oraz Ln(III) (gdzie $Ln = La \rightarrow Lu$ z wyłączeniem prometu) z kwasem bifenylo-4,4'-dioksydioctowym. W pracach tych, podobnie jak w poprzednich publikacjach, Autorka opisała metody syntezy oraz właściwości strukturalne, spektroskopowe oraz termiczne otrzymanych związków. W publikacjach A4 i A6 skupiła się na połączeniach koordynacyjnych odpowiednio litowców (A4) oraz metali bloku d (A6), ich budowie przestrzennej, analizie termicznej oraz analizie widm FTIR. W przypadku pracy A5 Doktorantka podejmuje dyskusję nad otrzymaną serią związków lantanowców (z wyłączeniem prometu) z kwasem bifenylo-4,4'-dioksydioctowym. Charakteryzuje je opierając się na metodach spektroskopowych i termicznych. Dodatkowo dla połączeń Tb(III) i Eu(III) opisuje właściwości luminescencyjne.

Pod względem edycyjnym rozprawa doktorska Pani mgr Haliny Głuchowskiej przygotowana jest starannie. Tekst autoreferatu praktycznie nie zawiera błędów językowych. Moje uwagi wymienione poniżej wynikają z obowiązków recenzenta i w żaden sposób nie wpływają na ogólną bardzo wysoką ocenę rozprawy doktorskiej:

1. W rozdziale piątym zatytułowanym „Bibliografia” znajduje się 131 pozycji literaturowych. Od rekordu 127 do 131 cytowana literatura znajduje się w rozdziale „Badania własne”. Nie dopatrzyłam się w pracy cytowania literatury znajdującej się pod numerem 126;
2. str. 48, wzór kompleksu $\text{La}_2(\text{bpda})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nie powinien być wytłuszczonym drukiem;
3. str. 49, numeracja cytowanej publikacji A3 powinna być jak wcześniejsze cytowane prace w nawiasie kwadratowym;
4. str. 51, zamiast „drgań walencyjnych asymetrycznych i symetrycznych” powinno być „drgań rozciągających asymetrycznych i symetrycznych”;
5. str. 54, rys. 38, w podpisie powinna być podana atmosfera, w której zostały wykonane pomiary;
6. str. 69, Autorka pisze: „Obecność tego pasma na widmie w podczerwieni bezwodnego kompleksu potasu może być wyjaśniona jego silnymi właściwościami higroskopijnymi”. W moim odczuciu należało zaznaczyć, że w związku w tym pasmo to nie zostało uwzględnione w Tabeli 6;
7. str. 70, „Całkowite usunięcie cząsteczek DMF-u z badanych kompleksów lantanowców(III) kończy się w temperaturze 210-310°C”. Powinno być 210-320°C jeżeli ma to być zgodne z Tabelą 7;
8. str. 71, napisane jest: „Końcowe produkty rozkładu kompleksów, czyli odpowiednie tlenki....powstają w temperaturze 520-790°C (Tabela 7)”. Sugerowałabym: Końcowe stałe produkty rozkładu kompleksów.....powstają w temperaturach 460-790°C (Tabela 7);

Pozytywnie oceniam również dorobek naukowy Doktorantki niezwiązany z tematyką rozprawy doktorskiej. Pani mgr Halina Głuchowska jest współautorką 16 publikacji z listy filadelfijskiej oraz 13 prac z poza tej listy. Wyniki badań własnych w formie posterów prezentowała na 32 konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym. Brała udział w 11 konferencjach z czego w 4 międzynarodowych. Dodatkowo Autorka brała udział w organizacji dwóch konferencji naukowych oraz prowadziła działalność społeczną na rzecz Wydziału Chemii UMCS w Lublinie.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr Haliny Głuchowskiej zatytułowana „Synteza i charakterystyka polimerów koordynacyjnych na bazie kwasów bifenylodikarboksylowych” spełnia wszystkie kryteria przewidziane ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 (z późniejszymi zmianami). Wyniki badań uzyskane przez Doktorantkę wnoszą istotny wkład w rozwój dziedziny. Zatem wnoszę do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczenie Pani mgr Haliny Głuchowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A. Cyplinska