

dr hab. inż. Agnieszka Pladzyk, prof. PG
Katedra Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej
email: agnieszka.pladzyk@pg.edu.pl
tel. +48583472329

Gdańsk, 04.11.2021 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej pt. **„Synteza i charakterystyka polimerów koordynacyjnych na bazie kwasów bifenyłodikarboksylowych”** przedstawionej przez magister Halinę Głuchowską w celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr Haliny Głuchowskiej, wykonana w Katedrze Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem dr hab. Renaty Łyszczek, prof. UMCS ukierunkowana jest w głównej mierze na wykorzystanie dwóch kwasów bifenyłodikarboksylowych do tworzenia nowych związków koordynacyjnych z jonami metali s-, d- i f-elektronowych. Układy takie mogą stanowić interesujące obiekty, których struktura krystaliczna i molekularna determinuje podstawowe właściwości luminescencyjne i magnetyczne, a w rezultacie potencjalne ich zastosowania. Jest to w ostatnich latach wyjątkowo intensywnie rozwijająca się dziedzina, której nadrzędnym celem jest otrzymywanie nowych, o ulepszonych parametrach związków koordynacyjnych, mogących znaleźć zastosowanie w produkcji materiałów funkcjonalnych, a także poznanie zależności strukturalnych determinujących poszczególne właściwości. Z tego względu, tematyka prezentowanej dysertacji odnosi się do jednego z najistotniejszych problemów cywilizacji, jakim jest poszukiwanie efektywnych materiałów funkcjonalnych o wyjątkowej porowatości, zdolności adsorpcyjnej, termicznej i chemicznej stabilności, wykazujących właściwości luminescencyjne, katalityczne bądź magnetyczne. Celem badań naukowych w tej dziedzinie jest optymalizacja parametrów syntezy i dobór odpowiednich elementów budulcowych jak jony metali, ligandy zapewniając w ten sposób należytą geometrię na centrum metalicznym, itp.

Polimery koordynacyjne (CP) znalazły istotne zastosowanie w różnych dziedzinach, a ich zmiany strukturalne zwykle stymulowane przez adsorpcję rozpuszczalników, wymianę anionów i kationów oraz usuwanie rozpuszczalników koordynujących, jak również przez ciepło, światło oraz modyfikacje i reakcje po-syntetyczne zwiększa możliwości ich zastosowania w różnego rodzaju przetwornikach, czy czujnikach. Zgłębienie tej wiedzy skłoniło Doktorantkę do podjęcia badań, których podstawowym celem było określenie zdolności koordynacyjnych dwóch związków: kwasu bifenylo-4,4'-dioktowego (H_2bpda) oraz kwasu bifenylo-4,4'-dioksyoktowego (H_2bpoda) w reakcjach z jonami Na, K, Li, Mg, Co(II), Ni(II) i szeregu lantanowców, a także określenie budowy cząsteczkowej otrzymanych związków razem z ich właściwościami fizykochemicznymi. Wyniki swoich badań Doktorantka przedstawiła w postaci obszernego komentarza do sześciu artykułów naukowych z listy filadelfijskiej, które są spójne tematycznie i stanowią podstawę dysertacji, co dopuszcza art. 13 ustawy „Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki”. Materiał badawczy został już zrecenzowany na etapie zatwierdzania publikacji do druku, zatem moja rola sprowadza się do oceny

formalnej i merytorycznej badań opisanych w publikacjach i treść dysertacji napisanej samodzielnie przez Doktorantkę.

Ocena formalna

Prace naukowe będące podstawą recenzowanej pracy doktorskiej:

- I. Structural and thermal investigations of Co(II) and Ni(II) coordination polymers based on biphenyl-4,4'-dioxydiacetate linker: H. Głuchowska, R. Łyszczek, L. Mazur, A. M. Kirillov, *Materials*, 14 (2021) 3545.
- II. Effect of N,N'-dimethylformamide solvent on structure and thermal properties of lanthanide(III) complexes with flexible biphenyl-4,4'-dioxydiacetic acid: H. Głuchowska, R. Łyszczek, A. Jusza, R. Piramidowicz, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2021), doi: 10.1007/s10973-020-10435-1
- III. Structural diversity of alkali metal coordination polymers driven by flexible biphenyl-4,4'-dioxydiacetic acid: R. Łyszczek, H. Głuchowska, L. Mazur, B. Tarasiuk, V. Kinzhybalo, A. M. Kirillov, *J. Solid. State Chem.* 265 (2018) 92.
- IV. New lanthanide biphenyl-4,4'-diacetates – hydrothermal synthesis, spectroscopic, magnetic and thermal investigations: R. Łyszczek, H. Głuchowska, B. Cristóvão, B. Tarasiuk, *Thermochimica Acta* 645 (2016) 16-23.
- V. Coordination polymers of Na(I), Mg(II) and Co(II) ions based on biphenyl-4,4'-diacetic acid: Synthesis, crystal structures and thermal properties: R. Łyszczek, H. Głuchowska, J. Sienkiewicz-Gromiuk, L. Mazur, B. Tarasiuk, *Polyhedron* 99 (2015) 132-140.
- VI. Synthesis, structural, spectroscopic and thermal characteristics of disubstituted biphenyl derivative: Biphenyl-4,4'-diacetic acid: J. Sienkiewicz-Gromiuk, H. Głuchowska, B. Tarasiuk, L. Mazur, Z. Rzączyńska, *J. Mol. Struct.* 1070 (2014) 110-116.

zostały opublikowane w latach 2014-2021 i składają się na sumaryczny współczynnik oddziaływania publikacji *Impact Factor* o wartości 16,374 i sumaryczną ilość punktów MNiSW 315 zgodnie z rokiem opublikowania. Uważam, że oba wymienione wskaźniki bibliometryczne są na bardzo dobrym poziomie, biorąc pod uwagę ogromną konkurencyjność w publikowaniu tego rodzaju badań. Należy tutaj wspomnieć, że cały dorobek Doktorantki to 22 publikacje naukowe opublikowane w czasopiśmie z listy filadelfijskiej o łącznym *IF* równym 28,23 i 407 punktami MNiSW, a także 13 recenzowanych publikacji w krajowej monografii pt. *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*. Dodatkowo, wyniki badań stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej Doktorantka zaprezentowała na licznych konferencjach naukowych o zasięgu krajowym i międzynarodowym w postaci posterów (10) i wystąpień ustnych (3, w tym jedno na zaproszenie organizatorów), zaś dorobek niezwiązany z rozprawą doktorską zaprezentowany został w postaci 32 posterów. Ale to nie koniec osiągnięć Doktorantki, która dodatkowo w trakcie realizacji pracy doktorskiej rozwijała swoje umiejętności organizacyjne, jako członek komitetów organizacyjnych dwóch konferencji naukowych.

Rozprawa doktorska mgr Hąliny Głuchowskiej to 106-stronicowy uporządkowany materiał, który ma klasyczny układ, zawierający typowe dla takich prac rozdziały jak: wykaz publikacji stanowiących rozprawę doktorską, wprowadzenie teoretyczne prezentujące aktualny stan wiedzy w obszarze prowadzonych badań, cel naukowy rozprawy doktorskiej, opis uzyskanych wyników pracy badawczej,

podsumowanie i wnioski, streszczenie rozprawy w języku polskim i angielskim, a także aneks zawierający publikacje naukowe stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej wraz z oświadczeniami współautorów.

W rozdziale *Wprowadzenie do chemii polimerów koordynacyjnych* zawartym na 28 stronach doktorantka opisała główne elementy budulcowe polimerów koordynacyjnych, ich wymiarowość, przedstawiła klasyfikację porowatych polimerów koordynacyjnych, a także zaprezentowała grupy ligandów stosowanych do ich otrzymywania. W jednym z rozdziałów Doktorantka przedstawiła wybrane polimery koordynacyjne typu MOF, które posiadają ligandy z ugrupowaniem karboksylanowym, opisała też czynniki zewnętrzne, które mają wpływ na struktury i właściwości otrzymywanych polimerów. Doktorantka poprawnie cytuje w tej części 131 pozycji literaturowych z lat 1936-2021, które obrazują w sposób rzetelny wiedzę w danej tematyce. Ta część pracy jest napisana zrozumiale, choć w moim odczuciu brakuje głębszego przyjrzenia się strukturom uzyskanych do tej pory związków, co pozwoliłoby czytelnikowi odnieść wyniki pracy eksperymentalnej Doktorantki do tych już istniejących.

Kolejny główny rozdział zatytułowany *Badania własne* jest podzielony na trzy główne części – *Cele pracy*, *Metodyka prowadzonych badań* oraz *Opis uzyskanych rezultatów z przeprowadzonych badań*. W tym podrozdziale można wyróżnić dwie zasadnicze części, w których Doktorantka opisuje i charakteryzuje struktury i właściwości otrzymanych związków z użyciem odpowiednio kwasu bifenylo-4,4'-dioktowego i bifenylo-4,4'-dioksydioktowego.

Pracę dokorską kończy syntetyczne *Podsumowanie i wnioski* zamieszczone na 8. stronach, bibliografia, a także aneks zawierający publikacje naukowe stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej razem z oświadczeniami współautorów poszczególnych prac. Oświadczenia pokazują znaczący udział Doktorantki w powstawaniu danych prac, zarówno na etapie prac badawczych związanych z syntezą związków, otrzymaniem ich w postaci monokryształów odpowiednich do badań rentgenostrukturalnych, badaniem ich właściwości fizykochemicznych, jak i na etapie opracowywania koncepcji badań i samych wyników do manuskryptów publikacji. Bezpośrednim dowodem na wiodący udział Doktorantki jest fakt, że jest Ona w dwóch publikacjach pierwszym, a w pozostałych drugim autorem.

Rozprawa doktorska napisana jest poprawnym językiem polskim, Doktorantka posługuje się też prawidłową nomenklaturą chemiczną. Jednak Autorka rozprawy „popełniła” kilka skrótów myślowych, a także błędów interpunkcyjnych, ale w żaden sposób nie umniejszają one wartości naukowej tej pracy. Z przyczyn formalnych muszę też wspomnieć o kilku uwagach jakie nasunęły mi się po zapoznaniu się z pracą. Pierwsza z nich dotyczy samej formy rozprawy, która została wydrukowana jednostronnie, co w dzisiejszych czasach troski o świadome zużywanie dóbr naturalnych trochę zastanawia. Druga uwaga dotyczy rysunków, które niestety są słabej jakości i wielokrotnie nieczytelne, dla przykładu wymienię rysunki 52 i 53 (str. 74 rozprawy), które dodatkowo zostały opisane w sposób nieczytelny i niekonsekwentny (zarówno w języku polskim i angielskim). Wprawdzie są to rysunki z publikacji Doktorantki, w której mają odpowiednią jakość niewątpliwie narzuconą przez edytora, nie mniej w rozprawie także powinny mieć formę przejrzystą. Dodatkowo uważam, że w kilku miejscach rozprawy, gdzie Doktorantka przytacza konkretne informacje jak np. na stronie 75 rozprawy, cytuję „*Kompleksy jonów kobaltu(II) i niklu(II) z kwasem bifenylo-4,4'-dioksydioktowym zostały wykorzystane jako prekursory tlenków metali przejściowych, które mają szerokie spektrum zastosowań w katalizie heterogenicznej oraz elektrochemii.*”, brakuje cytowań literaturowych.

Ocena merytoryczna

W pracy doktorskiej przedstawione zostały wyniki projektu mającego na celu zaprojektowanie, syntezę oraz określenie właściwości fizykochemicznych nowej grupy związków koordynacyjnych opartych na wybranych metalach bloku s, d i f z kwasami bifenylo-4,4'-dioktowym i bifenylo-4,4'-dioksydioktowym pełniącymi rolę ligandów O-donorowych, które zostały zaprojektowane i syntetyzowane przez dr. Bogdana Tarasiuka z Zakładu Chemii Organicznej UMCS. Z całości przedstawionego materiału stwierdzam, że projekt badawczy był przemyślany, rozsądnie zaplanowany i konsekwentnie realizowany w kolejnych etapach:

1. sprawdzenia zdolności kompleksotwórczych pochodnych bifenyłodikarboksylowych względem wybranych metali bloku s, d i f;
2. opracowania warunków otrzymania produktów reakcji w postaci monokrystalicznej umożliwiającej poznanie ich struktury cząsteczkowej;
3. zbadania właściwości termicznych, luminescencyjnych i magnetycznych wybranych kompleksów i określenia obszarów ich potencjalnego zastosowania.

W ramach przeprowadzonych badań Doktorantka otrzymała aż 37 nowych i dotąd nieopisanych w literaturze związków kompleksowych Na(I), K(I), Li(I), Mg(II), Ni(II), Co(II), La(III)-Lu(III) o zróżnicowanych strukturach. Związki zostały otrzymane na drodze powolnej krystalizacji z roztworów wodnych w temp. pokojowej, a także metodami hydro- i solwotermalnymi z wykorzystaniem rozpuszczalników takich jak woda, DMF przy ogrzewaniu konwencjonalnym w suszarce laboratoryjnej bądź z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego. Wyniki pokazują, że użyte do syntezy kwasy bifenyłodikarboksylowe, dzięki posiadanym grupom donorowym, umożliwiają otrzymanie obojętnych jedno- i trójwymiarowych polimerów koordynacyjnych. Właściwości fizykochemiczne otrzymanych związków kompleksowych zostały określone z wykorzystaniem wielu metod uzupełniających się nawzajem, tj. analiza elementarna, spektroskopia w podczerwieni metodą transmisyjną i osłabionego całkowitego odbicia, analiza termiczna w atmosferze powietrza metodami TG-DSC, analiza rentgenostrukturalna monokryształów, dyfrakcja proszkowa XRD, spektroskopia ^1H i ^{13}C NMR. Dodatkowo, dla wybranych kompleksów przeprowadzone zostały badania określające ich właściwości luminescencyjne i magnetyczne.

O ile nie mam uwag do samych założeń stanowiących podstawę realizowanego projektu naukowego, tak po przeczytaniu publikacji mam następujące zapytania:

1. dlaczego Doktorantka przeprowadziła syntezy stosując założone stosunki molowe *ligand* : *jon metalu*? Czy stały za tym jakieś konkretne przesłanki? Czy Doktorantka przeprowadzała syntezy kompleksów z ligandami bifenyłodikarboksylowymi w innych jeszcze stosunkach molowych,
2. czy w przypadku Co(II) i Ni(II) podejmowano jakiekolwiek próby otrzymania heteroleptycznych kompleksów z wykorzystaniem ligandów N-donorowych z grupy pochodnych pirydynowych,
3. czy Doktorantka podjęła próby syntezy kompleksów heterometalicznych?

Podsumowując, pragnę jeszcze raz podkreślić, że Doktorantka podjęła ważny problem badawczy, a rozprawa zawiera nowy i wartościowy materiał eksperymentalny. Uzyskane wyniki są nowatorskie i poszerzają znacznie wiedzę przede wszystkim w zakresie właściwości strukturalnych, luminescencyjnych i magnetycznych związków kompleksowych opartych na ligandach bifenylokarboksylanowych. Za mocną stronę rozprawy uważam jej interdyscyplinarność. Jako kolejny

atut pracy uważam zakres przeprowadzonych badań, który wymagał od Doktorantki szerokiego przygotowania merytorycznego. Istotnymi osiągnięciami Pani mgr Haliny Głuchowskiej i zarazem elementami nowości naukowej przedstawionymi w rozprawie doktorskiej są:

1. opracowanie warunków syntezy 37 nowych związków kompleksowych metali bloku s, d i f z dwoma kwasami bifenyloodikarboksylowymi i określenie parametrów umożliwiających otrzymanie związków w postaci monokryształów,
2. określenie struktur otrzymanych związków przy zastosowaniu dyfrakcji rentgenostrukturalnej i proszkowej,
3. określenie właściwości fizykochemicznych otrzymanych związków w aspekcie ich potencjalnego zastosowania jako materiały luminescencyjne i magnetyczne,
4. otrzymanie kompleksów Eu(III) i Tb(III) z kwasem bifenylo-4,4'-dioksydioctowym, które emitują promieniowanie z zakresu światła zielonego i czerwonego, co czyni otrzymane kompleksy potencjalnymi prekursorami materiałów luminescencyjnych.

Uważam, że postawiony przez Doktorantkę cel pracy został w pełni osiągnięty i stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pt. **„Synteza i charakterystyka polimerów koordynacyjnych na bazie kwasów bifenyloodikarboksylowych”** w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone Ustawą z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1669), Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2003 Nr65, poz. 595, z późniejszymi zmianami) oraz Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. (Dz. U. z 2018 r., poz. 261). Dlatego przedkładam wniosek Wysokiej Radzie Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczenie Pani mgr Haliny Głuchowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

