



Wrocław, 21 sierpnia 2024 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Przedmiotem opracowanej recenzji jest rozprawa doktorska pt. „*Synteza i właściwości związków koordynacyjnych opartych na nowych bisfosfonianach*”, napisana przez mgr. inż. Tomasza Rojka ubiegającego się o nadanie stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne. Praca powstała na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod opieką naukową prof. dr hab. Ewy Matczak-Jon oraz dr. inż. Waldemara Goldemana jako promotora pomocniczego.

Recenzowana praca dotyczy niezmiernie istotnych w chemii koordynacyjnej poszukiwań nowych funkcjonalnych materiałów bazujących na wielofunkcyjnych ligandach charakteryzujących się wysokim powinowactwem do jonów metali i predyspozycjami do tworzenia połączeń koordynacyjnych o określonej strukturze krystalicznej oraz specyficznych właściwościach fizykochemicznych.

Badania o charakterze podstawowym, przeprowadzone w ramach omawianej pracy doktorskiej, dotyczyły syntez i badań strukturalnych czterech nowych analogów kwasu zoledronowego oraz szesnastu związków koordynacyjnych opartych na zsyntezowanych ligandach bisfosfonowych i trzech jonach metali bloku d (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}).

Kluczowym celem tych badań było określenie w jakim stopniu rozmiar i natura chemiczna zawady sterycznej zlokalizowanej na atomie węgla C_α w wybranej grupie polidentnych ligandów bisfosfonowych decyduje o określonej wymiarowości i budowie przestrzennej związków koordynacyjnych otrzymanych na bazie tych ligandów.

Moim zdaniem, wybór tematyki recenzowanej rozprawy doktorskiej należy uznać za ważny i uzasadniony z poznawczego punktu widzenia, a przedstawione do oceny opracowanie stanowi twórcze podejście do rozwiązania postawionego problemu badawczego.

Z formalnego punktu widzenia, przedłożona do oceny dysertacja doktorska mgr. inż. Tomasza Rojka stanowi jednorodnie tematycznie opracowanie o charakterze monografii



naukowej, przygotowane w języku polskim. Rozprawa została podzielona na 8 rozdziałów, obejmujących łącznie 332 strony zawierające m.in. 3 wykresy, 10 schematów, 110 rysunków i 37 tabel. Do pracy została dołączona płyta CD zawierająca dodatkowe informacje użyteczne przy lekturze rozprawy doktorskiej. Na uwagę zasługuje fakt, że w pracy została wykorzystana bardzo bogata bibliografia, która obejmuje w sumie 260 pozycji, w tym monografie, publikacje naukowe, patenty i odnośniki do oprogramowania wykorzystanego w przeprowadzonych badaniach naukowych. Zamieszczone w pracy pozycje literaturowe są aktualne, właściwie dobrane i odpowiednio wykorzystane.

Od strony redakcyjnej rozprawa jest przygotowana starannie, a struktura dysertacji jest przemyślana, logiczna i spójna o właściwych proporcjach pomiędzy poszczególnymi częściami pracy. Tekst jest napisany poprawnym językiem, choć czasami zdarzają się pewne drobne niedoskonałości i nieprecyzyjne określenia, które absolutnie nie wpływają na jakość i wartość omawianych wyników. Stosowane pojęcia i terminologia nie budzą większych zastrzeżeń. Zamieszczone w tekście rysunki, wykresy i tabele są wzorowo opracowane oraz dobrze ilustrują omawiane zagadnienia, a odwołania do nich, zamieszczone w tekście i spisach rzeczowych, znacząco ułatwiają czytanie pracy.

Rozprawę doktorską mgr. inż. Tomasza Rojka otwiera streszczenie w języku polskim i angielskim, w którym Doktorant zwięźle omawia zakres pracy oraz uzyskane wyniki.

Następnie na pięciu stronach zamieszczony jest obszerny wykaz akronimów i oznaczeń stosowanych w opisie struktur krystalicznych. Zestawienie wszystkich skrótów w jednym miejscu znacząco ułatwia lekturę pracy.

W części literaturowej Doktorant rzeczowo i wyczerpująco odniósł się do istotnych pojęć i najważniejszych zagadnień w kontekście prezentowanych wyników rozprawy doktorskiej w następujących aspektach: (i) wyzwiań współczesnej chemii koordynacyjnej; (ii) aktualnego stanu wiedzy o polimerach koordynacyjnych (projektowanie, synteza i charakterystyka strukturalna polimerów koordynacyjnych); (iii) badań kwasów bisfosfonowych, w kontekście zastosowania ich jako ligandów organicznych w chemii koordynacyjnej. Uważam, że zaprezentowana przez Doktoranta analiza aktualnego stanu wiedzy w zakresie prowadzonych badań została przeprowadzona wnikliwie, a omawiane pozycje literaturowe zostały właściwie dobrane. Tak opracowane wprowadzenie literaturowe pozwala na zapoznanie się czytelnika z kontekstem przeprowadzonego badania i uzasadnia sformułowane przez Doktoranta cele badawcze. Opracowanie tego rozdziału wymagało od Autora rozprawy solidnej znajomości obszernej literatury związanej z omawianymi tematami.

Po wprowadzeniu literaturowym Doktorant zwięźle i trafnie formułuje cel prowadzonych badań oraz przedstawia zadania badawcze. Zdefiniowany cel naukowy pracy mieści się w obszarze chemii koordynacyjnej oraz chemii strukturalnej i jest spójny z hipotezą badawczą,



tj. określeniem wpływu modyfikacji budowy wybranej grupy ligandów bisfosfoniowych na ich potencjał koordynacyjny. W mojej ocenie cel badawczy zdefiniowany przez mgr. inż. Tomasza Rojka jest ambitny, sformułowany poprawnie i jednoznacznie określa kierunek prowadzonych badań.

W rozdziale *Część eksperymentalna* Doktorant zwięźle i rzeczowo opisał wszystkie procedury związane z preparatyką czterech ligandów i szesnastu związków koordynacyjnych oraz metody analizy i charakterystyki otrzymanych związków (NMR, analiza elementarna, PXRD, XRD, FT-IR, TG-DTA/DSC, DFT). Wszystkie te metody zostały właściwie dobrane i odpowiednio zastosowane w trakcie realizacji poszczególnych zadań badawczych. Część eksperymentalna została napisana w sposób przystępny i zawiera istotne informacje związane z przeprowadzonymi badaniami. Materiały zamieszczone w tej części pracy zostały przygotowane zgodnie ze standardami obowiązującymi w czasopiśmie naukowych. Chciałbym zauważyć, że sposób zaplanowania i przeprowadzenia wszystkich badań świadczą o wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Doktoranta oraz o Jego praktycznych umiejętnościach w samodzielnym prowadzeniu pracy badawczej.

Kolejny rozdział zatytułowany *Rezultaty badań i dyskusja* stanowi kluczowy element pracy. W pierwszych częściach tego rozdziału Doktorant przedstawił szczegółową analizę danych strukturalnych zdeponowanych w krystalograficznej bazie CCDC. Przegląd struktur obejmował m.in.: (i) zestawienie danych strukturalnych wybranych grup ligandów bisfosfoniowych [19 struktur]; (ii) opis oddziaływań międzycząsteczkowych w tej grupie związków; (iii) charakterystyki strukturalne związków koordynacyjnych z omawianymi ligandami w kontekście wymiarowości struktur krystalicznych [127 struktur]; (iv) opis sposobów koordynacji centrów metalicznych i motywów strukturalnych polimerów koordynacyjnych; (v) omówienie znaczenia oddziaływań międzycząsteczkowych w kontekście stabilizacji struktur krystalicznych. W następnej części tego rozdziału Doktorant opisał struktury czterech otrzymanych analogów kwasu zoledronowego, charakteryzując m.in.: (i) preferencje konformacyjne badanych układów w oparciu o dane krystalograficzne i badania obliczeniowe; (ii) główne motywy supramolekularne występujące w kryształach; (iii) rolę wody w stabilizacji sieci krystalicznej otrzymanych kryształów. W kolejnej części rozdziału *Rezultaty badań i dyskusja* Doktorant szczegółowo analizuje budowę szesnastu otrzymanych związków koordynacyjnych. W tej części pracy znajduje się: (i) opis organizacji sieci krystalicznej badanych związków kompleksowych; (ii) analiza wpływu preferencji konformacyjnych ligandów na architekturę związków koordynacyjnych; (iii) charakterystyka sfer koordynacyjnych metali; (iv) definicja jednostek koordynacyjnych związków kompleksowych; (v) opis sposobu aranżacji sieci krystalicznej badanych związków koordynacyjnych; (vi) opis topologii sieci wiązań wodorowych. Dwie ostatnie części tego rozdziału poświęcone zostały charakterystyce spektroskopowej ligandów i wybranych związków koordynacyjnych oraz ich stabilności termicznej. W mojej opinii, prezentacja i dyskusja wyników jest prowadzona



przez Doktoranta płynnie i logicznie, a wnioski wynikające z badań są poprawne i poparte zarówno danymi eksperymentalnymi, jak i literaturowymi. Warto zauważyć, że opisane w pracy badania własne Doktoranta mają charakter studiów interdyscyplinarnych, które wymagały od mgr. inż. Tomasza Rojka dobrego przygotowania i kwalifikacji z zakresu różnych obszarów chemii (m.in. preparatyki związków organicznych i związków koordynacyjnych, badań rentgenograficznych, umiejętności stosowania metod obliczeniowych).

Omówienie wyników kończy rozdział *Podsumowanie i wnioski*. Każdy z wniosków jest efektem starannej pracy eksperymentalnej oraz wnikliwej analizy uzyskanych wyników. Dzięki temu w recenzowanej pracy znalazło się wiele bardzo ważnych spostrzeżeń odnoszących się do zagadnień związanych zarówno z chemią koordynacyjną jak i inżynierią krystaliczną.

Za istotne i oryginalne osiągnięcia naukowe zaprezentowane w omawianej pracy doktorskiej mgr. inż. Tomasza Rojka uważam: (i) opracowanie optymalnych metod otrzymywania w formie krystalicznej czterech pochodnych kwasu i przeprowadzenie szczegółowej analizy geometrii otrzymanych ligandów z uwzględnieniem ich preferencji konformacyjnych w ciele stałym; (ii) zdefiniowanie wzajemnych relacji między preferencjami konformacyjnymi ligandów a ich możliwościami tworzenia związków koordynacyjnych o określonych strukturach krystalicznych; (iii) uzyskanie i usystematyzowanie wiedzy na temat właściwości i budowy szesnastu nowych związków koordynacyjnych opartych na otrzymanych bisfosfonianach [osiem związków z jonami Ni^{2+} , pięć związków z jonami Co^{2+} , trzy związki z jonami Cu^{2+}]; (iv) wskazanie istotnej roli cząsteczek wody w tworzeniu formy krystalicznej otrzymanych związków; (v) porównanie architektury, topologii i geometrii oraz upakowania otrzymanych związków koordynacyjnych zawierających badane ligandy z analogicznymi układami, które zostały opisane w literaturze. Przedstawione osiągnięcia badawcze nie wyczerpują w pełni wszystkich elementów poznawczych, które Doktorant zawarł w swojej rozprawie.

Do drobnych niedociągnięć recenzowanej rozprawy doktorskiej zaliczyłbym: (i) niezamieszczenie w pracy lub materiałach dodatkowych dyfraktogramów proszkowych potwierdzających czystość fazową próbek; (ii) niekonsekwentny opis stopnia deformacji wielościanów koordynacyjnych: dla związków pięciokoordynacyjnych zastosowano parametr Addisona τ , natomiast dla sześciokoordynacyjnych użyto modelu CShM (Continuous Shape Measures); (iii) do analizy topologii sieci dwu- i trójwymiarowych nie zastosowano uniwersalnej notacji matematycznej — symboliki Schläfliego. Ponadto, w trakcie lektury pracy doktorskiej nasunęły mi się pewne uwagi, o których wyjaśnienie proszę Doktoranta: (i) prosiłbym o skomentowanie informacji zawartych w części eksperymentalnej: „Preparatyka wykorzystywanych ligandów została szczegółowo opisana w pracy magisterskiej autora rozprawy pt. *„Nowe analogi kwasu zoledronowego”* (Wrocław, 2013)”; (ii) jaki jest wkład Doktoranta w przeprowadzenie eksperymentów dyfrakcyjnych



dla monokryształów oraz materiałów proszkowych? Pozostałe mniej istotne uwagi dołączyłem w załączniku do niniejszej recenzji.

W podsumowaniu chciałbym stwierdzić, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska mgr. inż. Tomasza Rojka w pełni zasługuje na wyróżnienie ze względu na nowatorskie walory poznawcze, poprawność przyjętych metod badawczych, oryginalność rozwiązania problemu naukowego oraz sposobu prowadzenia rozważań naukowych. W trakcie realizacji swojej pracy badawczej Kandydat do tytułu doktora udowodnił, że posiada dobrze ugruntowaną, ogólną wiedzę teoretyczną oraz posiada predyspozycje do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej w różnych obszarach chemii (m.in. syntezy i badań strukturalnych). Potwierdzeniem umiejętności mgr. inż. Tomasza Rojka prowadzenia prac badawczych na wysokim poziomie naukowym jest Jego dorobek naukowy, na który składa się szesnaście wieloautorskich artykułów, które zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej o zasięgu międzynarodowym. W siedmiu pracach związanych z tematyką dysertacji doktorskiej Autor rozprawy jest pierwszym autorem, a w trzech autorem korespondencyjnym. W tym miejscu warto podkreślić, że opublikowane w dużej części wyniki badań obejmujących zakres rozprawy doktorskiej stanowią istotny i wymierny wkład w rozwój nauki.

Reasumując, nie mam najmniejszych wątpliwości, że dysertacja mgr. inż. Tomasza Rojka pt. „*Synteza i właściwości związków koordynacyjnych opartych na nowych bisfosfonianach*” spełnia wszystkie kryteria Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity Dz. U. z 2017 r., poz. 1789) tj.: (i) przedstawione w pracy wyniki stanowią oryginalny wkład badawczy zarówno pod względem przedmiotu badań, jak i zastosowanej metodologii oraz uzyskanych wyników; (ii) kandydat do stopnia doktora wykazał się bardzo dobrą wiedzą teoretyczną i praktyczną w dyscyplinie nauk chemicznych; (iii) Autor rozprawy potwierdził swoje umiejętności do prowadzenia badań naukowych na najwyższym światowym poziomie, o czym świadczy jego współautorstwo artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych (CrystEngComm, RSC Advances, Polyhedron, Dalton Transactions, New Journal of Chemistry).

W związku z tym wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr. inż. Tomasza Rojka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę szeroki zakres wykonanych prac badawczych, duże znaczenie poznawcze oraz aktywność naukową Kandydata do tytułu doktora i Jego imponujący dorobek naukowy (16 publikacji, 4 patenty, 8 zgłoszeń patentowych) wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. inż. Tomasza Rojka.



Poniżej wymieniam inne, wybrane niedociągnięcia,
na które natknąłem się podczas lektury rozprawy:

1. Do wszystkich wartości zamieszczonych w tabelach i w tekście stosowany jest zapis liczb typowy dla języka angielskiego. W języku polskim zawsze powinno się stosować przecinek zamiast kropki.
2. W treści pracy można znaleźć usterki typograficzne w zakresie składu tekstu tj. wdowa, szewc, bękart i sierota.
3. Str. 5: która otaczała mnie opieką naukową
* powinno być otaczała lub otoczyła.
4. Str. 17: dimetyloformamid
* powinno być N,N-dimetyloformamid.
5. Str. 50: skokowy wzrost ilość publikowanych
* powinno być liczby.
6. Str. 56: Wzrost pH i związane z nim zwiększenie ilości potencjalnych miejsc
* powinno być liczby.
7. Str. 80/82: (0.15 mmol, 0.0450 g) / (0.07 mmol, 0.0119 g)
* różna liczba miejsc znaczących.
8. Str. 82, 83, 85, 88, 89, 90 blokowe kryształy związku
* niestandardowy opis.
9. Str. 86: płytkowe kryształy związku K9
* niestandardowy opis.
10. Str. 92: wybranymi jonami metali na poziomie atomowym przeprowadzono w celu wyznaczenia struktury krystalicznej i uzyskania szczegółowych
* niefortunne sformułowanie.
11. Str. 246: Dla związków L1-L4 oraz utworzonych przez nie krystalicznych materiałów K1-K16 wykonano widma w podczerwieni (FT-IR)
* powinno być zmierzono.
12. Str. 253: Amorficzna postać stałych pozostałości uniemożliwiła przeprowadzenie ich identyfikacji metodą spektroskopii w podczerwieni.
* Dlaczego nie przeprowadzono pomiaru widma cieczy po rozpuszczeniu związku?