



Dr hab. inż. Marek Daszkiewicz  
Oddział Badań Strukturalnych  
INTiBS PAN  
tel. +48 71 3954 145  
[m.daszkiewicz@int.pan.wroc.pl](mailto:m.daszkiewicz@int.pan.wroc.pl)

Wrocław, 21 marca 2018 r.

## **RECENZJA**

### **PRACY DOKTORSKIEJ**

**mgr inż. Teresy Musiał**

**pt. „Synteza i analiza topologiczna polimerów koordynacyjnych opartych na wybranych ligandach sulfonowych i sulfonokarboksylowych”**

wykonanej w Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej  
Wydziału Chemicznego  
Politechniki Wrocławskiej

Promotor: Prof. dr hab. Veneta Videnova-Adrabińska

Praca doktorska dotyczy ważnego i aktualnego zagadnienia projektowania oraz syntezy nowych materiałów funkcjonalnych w grupie polimerów koordynacyjnych. Związki tego typu posiadają szereg ciekawych właściwości fizykochemicznych oraz są odporne na działania mechaniczne. Cechy te powodują, że polimery koordynacyjne przedstawiają dużą wartość aplikacyjną. Na przykład wystarczy wspomnieć, że w ostatnich 20 latach nastąpił intensywny wzrost zainteresowania tak zwanymi związkami hybrydowymi, gdzie część nieorganiczna, w której podstawową jednostką jest jon metalu wraz z ligandami halogenkowymi, niejednokrotnie tworzy łańcuchy polimerowe, a pomiędzy nimi wkomponowana jest część organiczna. W tej grupie związków prowadzi się ostatnio poszukiwania faz o charakterze multiferroicznym, w których m. in. istnieje możliwość zmian własności ferroelektrycznych polem magnetycznym, a przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego indukuje zmiany własności magnetycznych. Oprócz niezwykłych własności, polimery koordynacyjne posiadają interesującą strukturę molekularną i krystaliczną, która może być modyfikowana na drodze syntezy poprzez zmianę jonu metalu, liganda mostkującego lub liganda pomocniczego. Warto w tym miejscu zauważyć prosty fakt, że skuteczność powodzenia ścieżki syntezy wzrasta, jeśli będzie ona w pewien określony sposób zaplanowana. Mgr inż. Teresa Musiał w swojej pracy doktorskiej postawiła sobie ambitny cel zaprojektowania, a w dalszej kolejności syntezy nowych polimerów koordynacyjnych zawierających jony pierwiastków bloku s i d z wybranymi ligandami posiadającymi różne grupy funkcyjne zdolne do wiązania jonów metali. We wstępie pracy zdecydowała się, moim zdaniem

słusznie, na wyjaśnienie terminu „projektowanie” jako zaplanowaną ścieżkę działania do przeprowadzenia eksperymentu utworzenia nowego polimeru koordynacyjnego. Bez tego wyjaśnienia czytelnik mógłby się mylnie zasugerować, że autorka zajmowała się trudnym zagadnieniem przewidywania struktury krystalicznej związków (grupy przestrzennej i pozycji atomów w komórce elementarnej). Niemniej jednak użyty w pracy termin „projektowanie”, choć nie jest tożsamy z „przewidywaniem”, jest równie ważnym zagadnieniem z punktu widzenia inżynierii kryształu. Do zrealizowania postawionego celu doktorantka wstępnie prześledziła dane literaturowe na temat strategii syntezy polimerów koordynacyjnych. Przedstawiła je na początku rozprawy w sposób jasny i zwięzły, podając czytelnikowi wiedzę potrzebną do zrozumienia poruszanej tematyki badawczej.

Badania literaturowe doktorantka rozszerzyła o przeszukiwanie bazy krystalograficznej *Cambridge Structural Database*, zadając szereg pytań o struktury kryształów związków z ligandami używanymi w pracy doktorskiej. Uzyskała bardzo bogaty zestaw wyników przeszukiwań, które poddała żmudnej analizie statystycznej. Zaprezentowane w pracy statystyki przedstawiające częstość występowania grup przestrzennych i sposoby koordynacji ligandów, a także sposób otrzymywania kryształów stanowią jej bardzo ważny element i niewątpliwie podnoszą jej wartość. Niestety z pewnym niedosytem odnotowałam, że autorka ograniczyła się jedynie do pokazania wykresów i tabel, nie podając choć krótkiej dyskusji na temat wyników przeszukiwania bazy danych w kontekście polimerów koordynacyjnych, które później syntezowała.

Pani mgr inż. Teresa Musiał wybrała strategię ligandów mieszanych do syntezy nowych związków, używając dodatkowych ligandów jako składników modyfikujących strukturę polimeru koordynacyjnego oraz oddziaływania międzycząsteczkowe w kryształach. Doktorantka próbowała wykorzystać zdolności grup sulfonowej i karboksylowej (względnie karboksylanowej) do tworzenia trwałych połączeń z wybranymi jonami metali, takimi jak  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  i  $\text{Ni}^{2+}$ . W pracy doktorskiej przedstawiła syntezy i struktury 18 nowych związków otrzymanych w postaci krystalicznej, ale warto podkreślić, że nie były to jedyne syntezy wykonane przez doktorantkę. Autorka otrzymała monokryształy, których jakość była odpowiednia do pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej, spośród wszystkich około 300 przeprowadzonych hodowli. Wskazuje to na dużą determinację w zrealizowaniu celu badawczego.

Podstawowym narzędziem badawczym doktorantki była dyfrakcja rentgenowska. Natomiast dla wybranych związków zarejestrowano widma w podczerwieni, widma fluorescencyjne, przeprowadzono badania magnetyczne oraz termiczne. Dzięki tym metodom możliwe było oznaczenie struktury krystalicznej i molekularnej związków oraz scharakteryzowanie ich właściwości fizykochemicznych.

Główna część rozprawy zawiera bardzo szczegółową analizę struktur 18 otrzymanych związków, a ich opis jest skomponowany logicznie, począwszy od zdefiniowania części asymetrycznej komórki elementarnej, poprzez opis sfery koordynacyjnej jonów metali, analizę topologii sieci koordynacyjnej i sieci wiązań wodorowych, kończąc na charakterystyce słabych oddziaływań międzycząsteczkowych (w tym stackingowych). Analiza struktur wykazała, że 12 związków to polimery koordynacyjne o różnym stopniu wymiarowości. Cztery związki (1, 2, 9 i 10) nie tworzą polimerów koordynacyjnych. Niestety związki 9 i 10 zostały mylnie zinterpretowane jako

jednowymiarowe polimery koordynacyjne, a to skutkowało zamieszczeniem błędnych informacji w Tabeli 51 oraz sformułowaniem chybionego wniosku na stronie 208 (punkt pierwszy). Ponadto gdyby literalnie potraktować temat rozprawy, należałoby uznać, że wspomniane cztery związki nie powinny się w niej znaleźć. Niemniej jednak moim zdaniem dobrze, że doktorantka zdecydowała się je zaprezentować w dysertacji, ponieważ wzbogacają one wiedzę między innymi o strategii syntezy polimerów koordynacyjnych – ważnego elementu pracy doktorskiej.

Zgodnie z tematem dysertacji, autorka używa bardzo popularnego w krytalografii podejścia topologicznego do opisu sieci oddziaływań w kryształach. Warto podkreślić, że podejście to zastosowała dwojako:

1. w stosunku do sieci polimerów koordynacyjnych, stosując symbolikę wprowadzoną ponad 10 lat temu przez prof. V. Videnovą-Adrabińską,
2. względem sieci wiązań wodorowych – symbolika prof. Margaret C. Etter.

Ponadto uważam, że osiągnięciami pracy, oprócz już wcześniej wymienionych, są:

1. dobór skutecznej strategii i metody syntezy, a także wyselekcjonowanie ligandów o stosunkowo prostej strukturze molekularnej zawierające takie grupy funkcyjne, które wynikały z analizy bazy danych CSD i procesu projektowania,
2. określenie preferencji koordynacyjnych grup funkcyjnych w stosunku do użytych jonów metali bloku s i d,
3. wyjaśnienie wpływu liganda pomocniczego na proces samoorganizacji cząsteczkowej w otrzymanych związkach,
4. odkrycie 5 nowych sposobów koordynacji ligandów głównych (mody koordynacyjne),
5. opracowanie metody otrzymywania niecentrosymetrycznych kryształów zbudowanych z polimerów koordynacyjnych związków 8 i 17,
6. wykazanie roli oddziaływań  $\pi \cdots \pi$  w organizacji cząsteczek w kryształach.

Ogólnie praca doktorska zawiera bardzo bogaty materiał badawczy. Niemniej jednak niektóre jej części wymagają wyjaśnień.

1. W trakcie lektury można dojść do wniosku, że eksperymenty dyfrakcyjne wraz z analizą obrazów dyfrakcyjnych, rozwiązaniem i udokładnieniem struktur krystalicznych zostały przeprowadzone przez prof. Jana Janczaka z INTiBS PAN we Wrocławiu. Doktorantka nie przeprowadziła osobiście eksperymentu dyfrakcyjnego dla próbki monokrystalicznej żadnego z 18 otrzymanych związków. Nie jest jasne to, jaki był wkład doktorantki w przeprowadzenie eksperymentów dyfrakcyjnych dla próbek proszkowych oraz w analizie wyników. W pracy nie pojawia się ani jeden dyfraktogram proszkowy potwierdzający czystość fazową próbek, chociaż takie pomiary również zostały wykonane. Powyższe uwagi są o tyle ważne, że praca doktorska w przeważającej mierze jest pracą krytalograficzną, a wykonanie osobiście przez autorkę tej części badań znacząco podniosłoby wartość całego dzieła.
2. a) W pracy w ogóle nie pojawia się symbol schematu łańcuchowego w analizie topologicznej połączeń koordynacyjnych, a przecież 12 otrzymanych związków to polimery koordynacyjne.  
b) Brakuje opisu łańcuchowych schematów wiązań wodorowych. Jedyne taki schemat to  $C^2_2(10)$  ze strony 121.

Autorka ze szczegółami przedstawia pierścieniowe schematy połączeń koordynacyjnych i wiązań wodorowych, zapominając o schematach łańcuchowych, które są najważniejszymi elementami topologicznymi z punktu widzenia wzrostu kryształu. Na przykład, porównując struktury związków 4 i 5, dla których występuje bardzo podobne upakowanie cząsteczek w kryształach, można pokazać, że polimer koordynacyjny propagowany w kierunku [010] jest opisany tym samym symbolem schematu łańcuchowego dla obu związków. Podobna sytuacja występuje dla schematów wiązań wodorowych w kierunku [1-11], które łączą łańcuchy w warstwę (Rysunki 42 i 46). Natomiast różnica w topologii występuje dla łańcucha obecnego w kierunku [2-12], z powodu różnej długości ścieżek atomowych ligandów HPDPA (zw. 4) i HBPA (zw. 5), co można wykazać za pomocą działań na symbolach grafów elementarnych.

3. W strukturze krystalicznej związku 2 występuje wiązanie wodorowe pomiędzy grupami karboksylowymi, którego parametry geometryczne wskazują, że jest to relatywnie silne oddziaływanie międzycząsteczkowe - najsilniejsze w tej strukturze. Uważam, że właśnie z tego powodu wspomniane wiązanie wodorowe powinno stać się podstawą analizy topologicznej sieci oddziaływań dla związku 2, a nie, jak zaproponowała doktorantka, hierarchicznie jednym z ostatnich elementów stabilizujących sieć. Analogicznie jest dla związku 6. Wiązanie wodorowe numer 4 z Tabeli 24 należałoby rozważyć jako pierwsze w opisie oddziaływanie międzycząsteczkowe. Parametry geometryczne wskazują, że jest ono najsilniejsze i spełnia ważną rolę w strukturze – łączy sąsiadujące łańcuchy koordynacyjne powiązane ze sobą środkiem symetrii.

4. Dla związków 14 i 15 nie udało się oznaczyć pozycji atomów wodoru cząsteczki wody. Tak czasami się zdarza podczas udokładniania modelu strukturalnego, ale uważam, że nie jest to dobry argument, aby nie przedstawić odległości  $D\cdots O$  i  $O\cdots A$  do potencjalnych donorów i akceptorów wiązań wodorowych. Podanie tych odległości międzyatomowych jest ważne, bo mogłoby się okazać, że wymagana jest zmiana opisu topologicznego oddziaływań. Z drugiej strony czytelnik mógłby sam obliczyć odległości  $D\cdots O$  i  $O\cdots A$ , ale w pracy nie zamieszczono danych numerycznych pozycji atomów w części asymetrycznej komórki elementarnej.

5. Żaden z rysunków nie pokazuje elipsoid przesunięciowych oraz brakuje również danych liczbowych. Dane te pozwoliłyby ocenić jakość końcowego modelu strukturalnego oraz stopień uporządkowania atomów.

6. W bardzo ubogi sposób przedstawiono wyniki innych pomiarów niż dyfrakcyjne. Na przykład: na 12 zarejestrowanych widm w podczerwieni pokazane jest tylko jedno. Ponadto wydaje się, że w części dotyczącej interpretacji widm w podczerwieni (Tabela 50) doktorantka nazbyt optymistycznie przypisuje niektóre pasma drganiom grup funkcyjnych w otrzymanych związkach 11 i 12, choć z dużym prawdopodobieństwem można stwierdzić, że pasma pochodzą od nujolu (ok.  $1460, 1377\text{ cm}^{-1}$ ).

Ponadto w trakcie czytania pracy zauważyłem mniejszej wagi uchybienia.:

1. Niektóre części pierwszego rozdziału powinny zostać szerzej skomentowane, gdyż w obecnym kształcie pozostawiają u czytelnika wrażenie niedosytu. Na przykład:

- na stronie 23, rysunku 6 przedstawiona jest 2,2'-bipirydyna jako ligand organiczny wykorzystywany w syntezie polimerów koordynacyjnych obok innych cząsteczek, których struktura wprost wskazuje na możliwość tworzenia sieci polimerycznych,
  - przy omawianiu strategii mieszanych ligandów przykładowo pokazane są struktury o coraz większych komórkach elementarnych i zwiększających się wolnych przestrzeniach w strukturze krystalicznej. W tym miejscu przydałby się komentarz o celu konstruowania takich sieci,
  - trzy ostatnie podrozdziały na stronie 38 zawierają tylko jedno lub dwuzdaniowe komentarze.
2. Na wykresie 2 (strona 46) przedstawiono, że znane są dwie struktury krystaliczne polimerów koordynacyjnych krystalizujących w grupie przestrzennej  $P2_12_12_1$ , a poniżej pojawia się informacja, że jest znany tylko jeden przykład. Podobna nieścisłość dotyczy Wykresu 7, strona 62, grupy przestrzennej  $P2_1$ .
  3. Do liczby związków krystalizujących w grupie przestrzennej  $P2/n$  powinna zostać dołączona jedna struktura o symetrii  $P2/c$ , gdyż różnica w symbolach tych grup jest związana ze sposobem wyboru komórki elementarnej.
  4. Niejasne jest rozdzielanie modów koordynacyjnych nr 6 i 8 (Tabela 6, strona 64). W jaki sposób doktorantka dokonała tego rozróżnienia na podstawie danych z bazy CSD?
  5. We wzorze związku 1 brakuje 10 cząsteczek wody. Również wzór związku 9 jest błędny. Na jeden jon kadmu przypada dwukrotnie większa liczba ligandów niż ta podana w pracy.
  6. Na stronie 85 występuje niewłaściwe sformułowanie „proszkowe widmo” zamiast „dyfraktogram proszkowy”.
  7. W podpisie Rysunku 30 na stronie 105 występuje tautologia: „Taśma [100] w kierunku równoległym do osi a.”
  8. Dla związku 8 wymienionych jest łącznie sześć atomów w pozycjach aksjalnych w sferze koordynacyjnej jonów cynku, a w opisie sfery koordynacyjnej jonu kadmu w związku 15 jest sześć atomów pozycjach ekwatorialnych.

Praca doktorska mgr inż. Teresy Musiał ma klasyczny układ, a jej główna treść liczy 212 stron, nie licząc spisu rysunków, tabel i wykresów oraz bibliografii. Cytowana literatura jest aktualna i obszerna – zawiera 269 pozycji. Zawartość poszczególnych rozdziałów jest dobrze wyważona – rozdział poświęcony analizie uzyskanych wyników objętościowo stanowi największą część pracy. Na końcu dołączony jest materiał zawierający dane krystalograficzne i parametry pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej monokryształów.

Część wyników pracy doktorskiej została już opublikowana między innymi w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Można zatem uznać, że środowisko naukowe częściowo już zweryfikowało jakość przeprowadzonych badań. Dorobek naukowy doktorantki zawiera 4 publikacje. Dwie z nich mające związek z rozprawą doktorską zostały opublikowane w bardzo dobrym czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym *Crystal Growth & Design* oraz w *Journal of Molecular Structure*. Mgr inż. Teresa Musiał jest również współautorką 17 prac zaprezentowanych na zagranicznych i krajowych konferencjach naukowych. W latach 2010-2014 corocznie uczestniczyła w Konwersatoriach Krystalograficznych organizowanych przez INTiBS PAN we Wrocławiu –

najważniejszej polskiej konferencji krystalograficznej. Doktorantka brała udział również w czterech projektach badawczych, a w 2015 roku w programie szkoleniowym w Lund w Szwecji realizowanym w ramach projektu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego na temat wsparcia systemu zarządzania badaniami naukowymi i ich wynikami. Na uwagę zasługuje również to, że doktorantka jest współautorką dwóch zgłoszeń patentowych. Ogólnie można uznać, że aktywność naukowa doktorantki jest zadowalająca.

Podsumowując, stwierdzam, że mgr inż. Teresa Musiał zrealizowała cele badawcze, które postawiła sobie w pracy doktorskiej. Ponadto uważam, że praca jest wartościowa i spełnia wymagania zwyczajowe oraz ustawowe w świetle przepisów art. 13 Ustawy z 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65 poz. 595, z póź. zm.). Wnioskuje o dopuszczenie mgr inż. Teresy Musiał do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Monika Daszkiewicz*