



dr hab. inż. Agnieszka Pladzyk
Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej
Katedra Chemii Nieorganicznej
email:agnieszka.pladzyk@pg.edu.pl
tel. +48 58-3472329

Gdańsk, 25.03.2019 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Doroty Kwiatek

**pt. „Synteza i charakterystyka fizykochemiczna kompleksów wybranych jonów metali
z amidowymi pochodnymi aromatycznych kwasów karboksylowych”**

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr Doroty Kwiatek została zrealizowana w Zakładzie Ziem Rzadkich Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu, a jej promotorem jest Pan dr hab. Zbigniew Hnatejko, prof. nadzw. UAM. Praca ma postać obszernego komentarza do czterech 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”. Badania realizowane w ramach pracy doktorskiej były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w postaci grantu *Preludium* zatytułowanym „Amidy kwasów pirydynokarboksylowych jako czynniki kompleksujące jony metali. Synteza amidów, kompleksów, polimerów koordynacyjnych oraz badanie ich właściwości spektroskopowych i magnetycznych” DEC 2014/15/N/ST5/00597. 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. Four new amide derivatives of pyridinecarboxylic acids. Synthesis, structure and spectroscopic characterization, D. Kwiatek, M. Kubicki, P. Barczyński, S. Lis, Z. Hnatejko, *J. Mol. Struct.* 1145 (2017) 86-93.
- II. Synthesis, spectroscopic characterization and antifungal activity studies of five novel complexes with pyridine carboxamides. D. Kwiatek, M. Kubicki, J. Belter, R. Jastrząb, H. Wiśniewska, S. Lis, Z. Hnatejko, *Polyhedron* 133 (2017) 187-194
- III. A series of new pyridine carboxamide complexes and self-assemblies with Tb(III), Eu(III), Zn(II), Cu(II) ions and their luminescent and magnetic properties, D. Kwiatek, M. Kubicki, T. Toliński, W. Ferenc, S. Lis, Z. Hnatejko, *J. Coord. Chem.* (2019) DOI: 10.1080/00958972.2019.1574344



- IV. Five subsequent new pyridine carboxamides and their complexes with d-electron ions. Synthesis, spectroscopic characterization and magnetic properties, D. Kwiatek, M. Kubicki, P. Skokowski, J. Gruszczyńska S. Lis, Z. Hnatejko, *J. Mol. Struct.* 1178 (2019) 669-681

zostały opublikowane w latach 2017-2019 i składają się na sumaryczny współczynnik oddziaływania (*Impact Factor*) publikacji o wartości 7,792 i sumaryczną ilość punktów ministerialnych 90. Uważam, że oba wymienione wskaźniki bibliometrycznym są na bardzo dobrym poziomie, biorąc pod uwagę ogromną konkurencyjność w publikowaniu tego rodzaju badań. Należy tutaj wspomnieć, że cały dorobek Doktorantki to 8 publikacji naukowych opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej o łącznym IF_{2018} równym 15,475 i 195 punktami MNiSW, a także jedna publikacja w krajowej monografii. Taki dorobek na etapie doktoratu uważam za imponujący. Poza realizowanym grantem *Preludium*, Doktorantka była wykonawcą w dwóch grantach NCN (*Harmonia* i *Opus*), których kierownikiem był Pan prof. dr hab. Stefan Lis. Doktorantka brała też aktywny udział w licznych konferencjach naukowych zarówno krajowych jak i międzynarodowych, podczas których zaprezentowała wynik swoich badań w postaci trzech wystąpień ustnych i czternastu prezentacji posterowych. Ale to nie koniec osiągnięć Doktorantki, która dodatkowo odbyła trzy staże naukowe w renomowanych jednostkach naukowych, a jeden z nich realizowany był w ramach programu *European Intensive Programme SOSME* jako zaawansowany kurs / szkoła letnia dla młodych naukowców. W trakcie realizacji pracy doktorskiej Pani mgr Dorota Kwiatek rozwijała też swoje umiejętności organizacyjne jako członek komitetów organizacyjnych trzech edycji międzynarodowej konferencji *Oxygenalia* realizowanych w latach 2012-2016. Wszystkie wyżej wspomniane osiągnięcia Doktorantki przemawiają za tym, że jest to osoba bardzo dobrze zorganizowana i konsekwentna w realizacji założonych planów, wskazują też na profesjonalną współpracę Doktorantki z promotorem, który jest uznanym i zarazem cenionym specjalistą w zakresie badań fotofizycznych związków koordynacyjnych pierwiastków bloku d – f. Aktywność naukowo-organizacyjna Doktorantki znalazła także uznanie władz Wydziału Chemii UAM, które nagrodziły Ją dwukrotnie stypendiami naukowymi.

Praca doktorska Pani mgr Doroty Kwiatek to 222-stronicowy świetnie uporządkowany materiał, który ma klasyczny układ, zawierający typowe dla takich prac rozdziały jak: *Wykaz stosowanych skrótów i nazw zwyczajowych*, *Wykaz publikacji stanowiących rozprawę doktorską*, *Procentowy udział autorki i współautorów w publikacjach stanowiących rozprawę doktorską*, *Streszczenie rozprawy w języku polskim*, *Streszczenie rozprawy w języku angielskim*, *Wprowadzenie*, *Cel naukowy rozprawy doktorskiej*, *Etapy realizacji rozprawy doktorskiej*, *Metody syntezy, techniki analityczne i badawcze stosowane w pracy*. Rozdział *Wprowadzenie* zawarty na 9-ciu stronach prezentuje stan wiedzy dotyczącej wykorzystania kwasów pirydynokarboksylowych i pirydynokarboksyamidów w syntezie związków kompleksowych metali. Doktorantka cytuje w tej części 155 pozycji literaturowych, podkreślając różnorodne właściwości tej grupy związków i ich obszary zastosowań. Ta część pracy jest napisana zwięźle i zrozumiale, choć trochę brakuje mi głębszego przyjrzenia się strukturom uzyskanych do tej pory związków, na co z powodów zrozumiałych nie ma miejsca w artykule naukowym, no chyba że jest to artykuł przeglądowy.



Kolejny rozdział zatytułowany *Cykl publikacji stanowiących rozprawę doktorską wraz z dyskusją* jest podzielony na cztery główne części – tyle ile jest publikacji autorstwa Doktorantki. Każda część ma podobny układ i składa się z syntetycznego opisu przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników w danej publikacji z dołączoną publikacją wraz z obszernymi materiałami uzupełniającymi. Należy przyznać, że Doktorantka umiejętnie prezentuje bogactwo wyników, odsyłając czytającego w odpowiednim momencie do konkretnych rysunków i tabel zamieszczonych w opisywanej publikacji.

Pracę doktorską kończy syntetyczne *Podsumowanie* zamieszczone na 5-ciu stronach, a następnie *Wykaz dorobku naukowego, Oświadczenia współautorów i Spis literatury*, który obejmuje 171 pozycji z lat 1990-2018 poprawnie cytowanych i obrazujących w sposób rzetelny wiedzę w danej tematyce. Oświadczenia złożone przez Doktorantkę w rozdziale 3 i współautorów publikacji w rozdziale *Oświadczenia współautorów* pokazują wiodący udział Doktorantki w ich powstawaniu, zarówno na etapie prac badawczych, opracowywania wyników, jak i tworzenia samych manuskryptów. Bezpośrednim na to dowodem jest fakt, że Doktorantka jest pierwszym autorem wszystkich czterech publikacji.

Rozprawa doktorska napisana jest poprawnym językiem, a stosowana w pracy nomenklatura chemiczna jest prawidłowa. Autorka nie ustrzegła się wprawdzie kilku skrótów myślowych, jak np. str. 37 pisząc „elastyczność cząsteczek ligandów”, ale w żaden sposób nie umniejszają one wartości tej pracy.

Ocena merytoryczna

W pracy doktorskiej przedstawione zostały wyniki projektu mającego na celu zaprojektowanie, syntezę oraz określenie właściwości fizykochemicznych nowej grupy pochodnych pirydynokarboksyamidowych i produktów ich reakcji z wybranymi metalami bloku d i f. Z całości przedstawionego materiału stwierdzam, że projekt badawczy był przemyślany, rozsądnie zaplanowany i konsekwentnie realizowany w kolejnych etapach:

1. zaprojektowanie i zsyntezowanie z dobrą wydajnością nowych amidów kwasów pirydynokarboksylowych przy użyciu kwasów pikolinowego i izonikotynowego, następnie
2. sprawdzenie zdolności kompleksotwórczych otrzymanych związków względem wybranych metali bloku d i f oraz
3. zbadanie właściwości luminescencyjnych, grzybobójczych i magnetycznych wybranych kompleksów i określenie obszarów ich potencjalnego zastosowania.

W ramach przeprowadzonych badań Doktorantka otrzymała dziewięć nowych ligandów pirydynokarboksyamidowych, które w dalszej części projektu zostały wykorzystane do syntezy nowych i nieopisanych dotąd w literaturze związków kompleksowych Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Tb(III) i Eu(III), których Doktorantka otrzymała w sumie 21 o zróżnicowanych strukturach. Właściwości fizykochemiczne otrzymanych związków kompleksowych zostały określone z wykorzystaniem wielu metod i uzupełniających się nawzajem technik eksperymentalnych, tj. NMR (COSY 2D, HSQC i HMBC), FT-IR, UV-Vis, EPR, chromatografia TLC, analiza elementarna, ESI-MS, analiza termogravimetryczna z termiczną analizą różnicową TG-DTA, SEM, EDS, analiza



rentgenostrukturalna monokryształów, dyfrakcja proszkowa. Dla wybranych kompleksów przeprowadzone zostały również badania określające ich właściwości luminescencyjne, magnetyczne i grzybobójcze względem grzyba *Fusarium culmorum*.

O ile nie mam komentarza do pierwszej publikacji, tak po przeczytaniu drugiej publikacji i komentarza do niej mam już pewne zapytania, które podaję poniżej:

1. dlaczego stosunek molowy liganda do metalu wynosił mniej więcej 1,5? Czy stały za tym jakieś konkretne przesłanki? Czy Doktorantka przeprowadzała syntezy kompleksów z L1 i L2 w innych stosunkach molowych?
2. Jakiego rzędu były wydajności syntez poszczególnych kompleksów?
3. Dla lepszego zobrazowania geometrii centrum metalicznego w otrzymanych kompleksach można użyć tak zwany *indeks geometryczny* τ (strukturalny). Indeks ten został opracowany dla związków 4- i 5-koordynacyjnych (odpowiednio τ_4 i τ_5) i pozwala zauważyć nawet niewielkie odchylenia od idealnej geometrii. Dla ułatwienia podaję publikacje: A. W. Addison *et al.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1984), 1349; L. Yang *et al.*, Dalton Trans., (2007) 955; A. Okuniewski *et al.*, Polyhedron, 90 (2015) 47.

Wyniki badań opisane w trzeciej publikacji dotyczą syntezy kolejnych dwóch nowych ligandów i kolejnych ośmiu nowych związków kompleksowych Zn(II), Cu(II), Tb(III) i Eu(III) z ich użyciem. Tym razem, Doktorantka wprowadziła dodatkowo jony tiocyjanianowe / kwas tereftalowy do mieszaniny reakcyjnej, aby móc otrzymać związki o strukturach trójwymiarowych. Dla czterech z nich otrzymano monokryształy, dla których określono budowę strukturalną przy użyciu dyfrakcji rentgenostrukturalnej, a budowę pozostałych związków określono przy użyciu technik spektroskopowych wymienionych wcześniej. Dla związków Tb(III) i Eu(III) zbadano właściwości luminescencyjne, a podatność magnetyczną dla związków Tb(III) i Cu(II). Ostatnia czwarta publikacja prezentuje kolejne nowo zsyntetyzowane ligandy będące pochodnymi kwasów pirydynokarboksyłowych i ich użycie w syntezie związków kompleksowych Zn(II), Cu(II) i Ni(II). Doktorantka otrzymała 8 nowych kompleksów, a dla pięciu z nich określono budowę cząsteczkową za pomocą dyfrakcji rentgenostrukturalnej monokryształów. W przypadku obu tych publikacji jak i do komentarza Doktorantki nie mam uwag i pragnę podkreślić, że dyskusja otrzymanych wyników badań, a zwłaszcza określanie struktur związków przy użyciu spektroskopii NMR i FT-IR wskazuje na ogromną umiejętność Doktorantki w ich interpretowaniu.

Jedynie pytania jakie mi się nasuwają to:

1. dlaczego tym razem w syntezach związków Doktorantka zastosowała inny stosunek molowy liganda do jonu metalu, który tym razem wynosił 1:1 i
2. czy Doktorantka podejmowała próby syntezy kompleksów mieszanych, zawierających różne ligandy zsyntezowane w ramach tej pracy?

Podsumowując, za mocną stroną rozprawy uważam jej interdyscyplinarność, a wyniki, które uzyskała Doktorantka bez wątplenia wzbogacają wiedzę na temat chemii pochodnych pirydynokarboksyamidowych. Jako kolejny atut pracy uważam zakres przeprowadzonych badań,



który wymagał od Doktorantki szerokiego przygotowania merytorycznego. Istotnymi osiągnięciami Pani mgr Doroty Kwiatek i zarazem elementami nowości naukowej są:

1. opracowanie metod otrzymywania 9 nowych pochodnych pirydynokarboksyamidowych i otrzymania dla nich 21 związków kompleksowych metali bloku d i f,
2. określenie struktur otrzymanych związków przy zastosowaniu szeregu technik pomiarowych,
3. określenie właściwości fizykochemicznych otrzymanych związków w aspekcie ich potencjalnego zastosowania jako materiały luminescencyjne i magnetyczne,
4. otrzymanie kompleksu $[\text{Zn}(\text{L}1)\text{Cl}_3]_{2/3}[\text{Zn}(\text{L}1)\text{Cl}_2\text{SCN}]_{1/3} [\text{L}1\text{-H}]^+$, emitującego barwę niebiesko-zieloną, wynikającej z zachodzących przejść typu $\pi\text{-}\pi^*$ w skoordynowanych ligandach, co czyni otrzymany kompleks potencjalnym materiałem luminescencyjnym,
5. określenie zdolności hamowania grzybni i rozwoju zarodników grzyba z rodziny *Fusarium* dla otrzymanych związków Cu(II), Co(II) i Ni(II) z 3-metylo-2-(pirydyno-2-karbonyloamino)benzoesanem.

Uważam, że postawiony przez Doktorantkę cel pracy został w pełni osiągnięty i stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca całkowicie spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim zawarte w art. 13 Ustawy z dnia 14.03.2003 r. (Dz. U. 2003 r. numer 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) o tytułach i stopniach w zakresie sztuki, dlatego przedkładam wniosek Wysokiej Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr Doroty Kwiatek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Zwracam się też do Rady Wydziału Chemii UAM z wnioskiem o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Doroty Kwiatek. Podstawą powyższego wniosku jest wysoki poziom naukowy rozprawy, bogactwo uzyskanych wyników i spostrzeżeń ważnych naukowo, które stanowią istotny wkład w rozwój badań dotyczących poszukiwania nowych pochodnych pirydynokarboksyamidowych do syntezy związków kompleksowych o właściwościach luminescencyjnych, magnetycznych i aktywności przeciwgrzybiczej. W tym miejscu pragnę wyrazić moje uznanie dla wszystkich osiągnięć Doktorantki uzyskanych w ramach pracy doktorskiej. Realizacja tak szeroko prowadzonych i zaprezentowanych w rozprawie badań wskazuje na pomysłowość Doktorantki, znajomość wielu technik doświadczalnych i umiejętność wyciągania wniosków z uzyskanych wyników, co jednoznacznie podkreśla Jej naukową dojrzałość.