

Kraków 2019.05.08

Prof. dr hab. Janusz Szklarzewicz  
Zakład Chemii Nieorganicznej  
Wydział Chemii  
Ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

### **Ocena osiągnięcia naukowego**

**„Właściwości templatowe jonów metali w syntezie nowych kompleksów typu salenu”  
oraz całokształtu dorobku naukowego dr Małgorzaty Teresy Kaczmarek**

Pani dr Małgorzata Teresa Kaczmarek studia magisterskie ukończyła w 1996 r. na Wydziale Chemicznym UAM w Poznaniu broniąc pracę „Kompleksy jonu glinu z ligandami N- i N,O-donorowymi”. Stopień doktora uzyskała w 2001 roku na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu za pracę o tytule „Supramolekularne jednordzeniowe oraz homo- i heterodwurdzeniowe kompleksy jonów metali typu zasad Schiffa”. Od 2001 została zatrudniona na macierzystej uczelni, początkowo jako asystentka a od 2002 roku jako adiunkt. W latach 2009-2010 odbyła 1,5-roczy staż naukowy we Francji (Uniwersytet Luisa Pasteura) a w 2018 roku jednotygodniowy w Hiszpanii (Tarragona, Centre Technologic de la Quimica de Catalunya).

### **Ocena dorobku naukowego**

W skład rozprawy habilitacyjnej wchodzi w sumie 7 publikacji oraz 1 rozdział w książce, w których udział Pani Kaczmarek jest dominujący (w jednej z prac H4 udział wynosi 35%, ale wobec dużej liczby autorów (5 osób) udział ten należy uznać za znaczący, wspomniana pozycja to praca przeglądowa). Do wszystkich prac załączono stosowne oświadczenia współautorów. Łączny IF publikacji wchodzących w skład osiągnięcia to 38,74. Należy jednak podkreślić, że w dorobek wchodzi 2 prace przeglądowe, każda z IF = 14,499, bez tych prac IF = 10,742 a liczba prac ściśle badawczych to 5. Trudno uznać za osiągnięcie naukowe prace przeglądowe czy rozdział w książce, są to ważne pozycje, jednak nie wnoszą one dużo nowego do nauki a jedynie podsumowują i zbierają dane literaturowe. Dorobek całkowity habilitantki to 25 publikacji z listy filadelfijskiej (na 36 wszystkich publikacji) o łącznym IF = 62,857. Liczba cytowani to 220, IH 9, udział w konferencjach to 43 pozycje, w tym 4 wykłady na zaproszenie. Po doktoracie Pani Kaczmarek była

wykonawcą w 2 projektach badawczych MNiSW oraz kierowała jednym projektem (lata 2010-2013).

Osiągnięcie naukowe związane jest z kompleksami metali z ligandami typu Zasady Schiffa na bazie aldehydu salicylowego. Jest to bardzo ważna grupa zasad Schiffa ze względu na właściwości samego aldehydu salicylowego i jego pochodnych. Jako metal centralny zastosowano jony miedzi(II) oraz jony lantanowców(III). Celem pracy była nie tylko synteza nowych związków koordynacyjnych oraz określenie optymalnych warunków syntez ale i określenie ich trwałości (na bazie badań potencjometrycznych). Oczywiście ubocznym efektem było zbadanie właściwości fizykochemicznych jak i określenie struktury badanych związków. Jak przekonała się Autorka, nie zawsze posiadanie odpowiedniego liganda prowadzi do możliwości uzyskania związków koordynacyjnych, a uzyskanie związków kompleksowych często wymaga subtelnej zmiany warunków reakcji. Szczególnie jest to istotne w przypadku słabo koordynujących metali, takich jak np. lantanowce. Ligand na bazie 4-metylo-1,3-fenylendiaminy, pomimo posiadania 4 atomów donorowych i możliwości utworzenia 2-óch 6-cioczłonowych pierścieni nie koordynuje jonów lantanowców jako ligand wielokleszczowy. Prawdopodobnie jest to wynik słabych zdolności koordynujących lantanowców i faktu, że zastosowany ligand nie może być czterowiązującym ligandem do jednego centrum metalicznego, powinien więc tworzyć układ z dwoma centrami metalicznymi. Pomimo braku wyizolowanie kompleksów, w pierwszej wersji warunków syntez (etanol jako rozpuszczalnik), Autorka uzyskała 3 różne konformery liganda, różniące się nieznacznie kątami w cząsteczce, natomiast znacząco stopniem upakowania w komórce elementarnej. Niestety, w publikacji opisującej te struktury, brakuje oznaczenia jak zostały przeprowadzone syntezy związków 1-3 oraz w jakiej syntezie je uzyskano. Dopiero głęboko w tekście zaczynają się pojawiać odpowiednie oznaczenia. Ponieważ zasada Schiffa samoistnie krystalizuje jako konformer (1), to trudno też uznać, że potrzebne są do tego jony (samaru, terbu, iterbu czy holmu), jak napisano w autoreferacie. Raczej nie przeszkadzają one w krystalizacji. Nie zgadzam się z kilkoma stwierdzeniami Autorki, np. że ligandy te wykazują właściwości magnetyczne w kompleksach z jonami metali. Zasady Schiffa są diamagnetyczne z definicji (jak wszystkie związki organiczne), natomiast mogą modyfikować, wymienione przez habilitantkę, właściwości atomu centralnego. Podobnie nie uważam, żeby sieci polimerowe mogły być oparte o wiązanie wodorowe, gdyż wiązanie wodorowe nie jest wiązaniem chemicznym (a tylko

oddziaływaniem międzycząsteczkowym), a taka jest definicja polimerów. W takim rozumieniu woda też byłaby nieskończonym polimerem. Polimerem byłby też praktycznie każdy kryształ.

W dalszych pracach w/w ligand udało się skoordynować do gadolinu(III) stosując zamiast etanolu (jak w syntezach opisanych wcześniej) jego mieszaninę z metanolem. Pozostałe warunki syntezy były praktycznie identyczne. Wskazuje to, że zarówno w etanolu jak i w jego mieszaninie z metanolem zachodzi koordynacja jonów lantanowców(III), jednak tylko w tej ostatniej mieszaninie z sukcesem udało się wyizolować stałe produkty reakcji, prawdopodobnie ze względu na niższą zawartość wody w stosowanych rozpuszczalnikach. W opisywanym związku, jak należało się spodziewać, ligand tworzy mostek pomiędzy dwoma centrami gadolinowymi, jest jednak ligandem tylko dwuwiążącym (poprzez grupy fenolowe). Analogiczna modyfikacja rozpuszczalnika pozwoliła na izolację wcześniej nie uzyskanych kompleksów z La, Eu, Tb, Er i Tm, wszystkimi na +3 stopniu utlenienia. Struktury krystaliczne wyjaśniły problemy z syntezą - podobnie jak w przypadku gadolinu, ligand jest tylko jednowiążący do danego centrum metalicznego, tworząc mostki pomiędzy dwoma centrami. Powoduje to, że ligand ten bardzo łatwo zrywa wiązanie z kompleksem. Podobnie jak gadolin, uzyskane kompleksy charakteryzują się 9-cio koordynacyjnymi atomami centralnymi. Dla lantanowców o dużym promieniu jonowym zaobserwowano koordynację 3 ligandów organicznych, podczas gdy dla małych jonów (erbu i tiulu) zamiast jednego z ligandów organicznych koordynuje się cząsteczka rozpuszczalnika (metanolu). Niestety to spostrzeżenie może wynikać ze zmiany warunków syntezy, bowiem dla terbu, erbu i tiulu w syntezie stosunek liganda do metalu był dwa razy mniejszy niż dla pozostałych jonów. W przypadku ligandów jednowiążących skutkuje to najczęściej zmianą liczby skoordynowanych ligandów, jak zaobserwowano w pracy. Badania potencjometryczne badanych układów (La, Eu, Gd, Ho i Lu) wykazały, że badany układ jest bardzo skomplikowany, zastosowano więc uproszczenie rozważając jedynie stosunek metalu do liganda jak 1 : 2. Dodatkowo wyznaczono stałe protonacji samego liganda, uzyskując wartości  $pK_1 = 10.05$ ;  $pK_2 = 8.49$  oraz  $pK_3 = 5.45$ . Wykazano, że stałe tworzenia kompleksów generalnie rosną wraz ze spadkiem promienia lantanowca, co należy uznać za zgodne z czysto elektrostatycznym modelem oddziaływania liganda z centrum metalicznym. Sugerowałoby to jednak większą trwałość kompleksów z większą liczbą ligandów, wraz ze spadkiem promienia jonu lantanowca, tymczasem doświadczalnie obserwuje się odwrotny trend. Niepokój budzą wykresy c, d i e (Fig. 3, publikacja H5 lub rys. 18, autoreferat) gdzie krzywe stężeń komponentów przekraczają krzywą doświadczalną

w znaczący sposób. Podobnie źle opisano odnośnik do rys. 20 c i d (autoreferat), gdzie wskazano w tekście, że są to widma w fazie stałej, tymczasem z opisu na rysunku wynika, że są to widma w roztworze. Jednak ta praca jest wartościowa, ze względu na podanie stałych trwałości wszystkich badanych form kompleksów lantanowców.

Ostatnią pracą jest praca opisująca kompleksy Cu(II) z innym ligandem typu zasada Schiffa, tym razem jako aminę wykorzystując nie 4-metylo-1,3-fenylendiaminę ale 2-hydroxy-1,3-propanodiaminę. Rozwiązano strukturę 4 związków (2 struktury liganda oraz struktury dwóch kompleksów z miedzią (II)). Bardzo ciekawe są tu dwa różne kompleksy miedzi – dwurdzeniowy i monomeryczny. W kompleksie monomerycznym grupa hydroksylowa aminy pozostaje wolna, czterokoordynacyjna miedź łączy się z czterema donorowymi atomami liganda w układzie ONNO. W kompleksie dwurdzeniowym, czterokoordynacyjne jony miedzi łączą się mostkiem octanowym, u wspólniają atom tlenu grupy hydroksylowej aminy a pozostałe dwa miejsca koordynacyjne są zajęte przez N i O wspólnego liganda organicznego. Reakcje prowadzono również w obecności lantanowców, ale nie udało się wyizolować żadnych produktów z tymi metalami, produktem reakcji przy stosunku Cu:L jak 1:1 był ten sam kompleks jak bez obecności tych metali. Wyznaczono stałe protonacji liganda L (przy czym wartość  $pK_1 = 22.07$  wydaje się być wątpliwa), zbadano też właściwości elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne uzyskanych kompleksów Cu(II). Metodą miareczkowania potencjometrycznego wyznaczono stałe trwałości kompleksów Tb i Dy, stałe te okazały się być na tyle wysokie, że bez problemu powinno dać się wyizolować odpowiednie związki, nie wiem na podstawie czego Autorka wysnuła konkluzję, że kompleksy te istnieją tylko w roztworach a nie można ich przeprowadzić do fazy stałej? Ponownie rozpatrując warunki syntezy, można przez analogię do układów wcześniej badanych stwierdzić, że prawdopodobnie winę za brak izolacji kompleksów lantanowców ponosi zły użyty stosunek metal:ligand (w poprzednim układzie jak 1 : 3, w obecnym jak 2 : 1).

W podsumowaniu można wymienić główne osiągnięcia habilitantki:

- synteza i charakterystyka kompleksów Cu(II) i wybranych lantanowców z Zasadami Schiffa na bazie aldehydu 5-metylosalicylowego.
- wyznaczono i opisano strukturę krystaliczną szeregu kompleksów Cu, lantanowców(III) oraz samych ligandów, stwierdzając występowanie konformerów liganda.
- wyznaczono stałe trwałości badanych kompleksów oraz stałe protonacji stosowanych w pracy ligandów.

- wykonano pomiary spektroelektrochemiczne dla kompleksów Cu(II).

Za pracę naukową Pani Kaczmarek została wyróżniona 4-rorotnie Zespołowymi Nagrodami Rektora (3xII-go stopnia, 1x III-go stopnia).

### ***Ocena osiągnięć dydaktycznych i organizacyjnych***

Pani dr Małgorzata Teresa Kaczmarek ma duże osiągnięcia dydaktyczne i organizacyjne. To między innymi organizacja konferencji (XLVIII Zjazdu PTChem i SITPChem w 2005 roku, III i IV Sympozjum Młodych Naukowców w Poznaniu – lata 2017 i 2017) czy udział w komisjach rekrutacyjnych w latach 2014-18 (w roli członka, sekretarza oraz przewodniczącego komisji). Od 2016 roku jest kierownikiem Zespołu Dydaktycznego Chemii Nieorganicznej UAM, została też wybrana na członka Rady Wydziału (od 2016 roku). Pełni funkcję członka w Zespole ds. Zapewnienia Jakości Kształcenia (od 2016 r.), była obserwatorem egzaminu maturalnego w 2017r. i brała udział w komisjach konkursowych na stanowiska adiunkta na rodzimym Wydziale. Organizowała warsztaty chemiczne dla uczniów Gimnazjum nr 67 (w 2015 roku, Poznań) oraz Liceum Ogólnokształcącego nr 1 (2018 r. Suwałki). W roku 2016 in 2017 brała udział w organizacji Nocy Naukowców oraz Poznańskiego Festiwalu Nauki i Sztuki. Z ramienia Wydziału Chemii UAM sprawowała patronat nad XV (w 2017 r.) i XVI (w 2018 r.) Regionalnymi Zawodami Chemicznymi w Krotoszynie, wymieniając najbardziej znaczące wydarzenia.

Pani dr Kaczmarek jest koordynatorem zajęć „Ćwiczenia z podstaw chemii” na Wydziale Chemii UAM oraz „Podstawy Nauk Przyrodniczych – Chemia” dla Wydziału Biologii. Prowadzi liczne zajęcia: wykład z „Praktyczne zastosowania związków kompleksowych” oraz „Chemia bionieorganiczna”, zajęcia seminaryjne, laboratoryjne i konserwatoria z Podstaw Chemii, Podstaw Chemii Środowiska, Chemii Nieorganicznej, Chemii Bionieorganicznej oraz do kursu „Praktyczne zastosowania związków kompleksowych”. W ramach działalności dydaktycznej sprawowała opiekę nad 2 licencjatami (rok 2016/17) oraz była promotorem pomocniczym pracy doktorskiej pana Michała Zabiszaka (lata 2013-2018). Działalność dydaktyczna to również przygotowanie skryptu do ćwiczeń laboratoryjnych z chemii bionieorganicznej „Chemia Bionieorganiczna – ćwiczenia laboratoryjne” (2015 r.) oraz zbioru zadań „Poligon rachunkowy dla chemików – zbiór zadań z podstaw chemii” (2018 r.).

Za swoją działalność dydaktyczną Pani Kaczmarek została nagrodzona 3-ma nagrodami Rektora (2015-2017 co roku) oraz nagrodą Zespołową III stopnia za pracę dydaktyczną.

W podsumowaniu, uważam, że Pani dr Małgorzaty Teresy Kaczmarek posiada wysokie kwalifikacje naukowe, ma swoją ustaloną ścieżkę badawczą potwierdzoną publikacjami i cytowaniami jej prac. Prowadzi aktywną współpracę na forum krajowym i zagranicznym i potrafi zdobywać środki na swoje badania. Jest więc dojrzałym i odpowiedzialnym naukowcem. Liczba publikacji będąca podstawą osiągnięcia nie jest imponująca, a prace badawcze mają IF koło 10-ciu, publikowanie prac przeglądowych z prowadzonych badań wskazuje jednak na duży potencjał naukowy kandydatki. Jeśli chodzi o osiągnięcia organizacyjne i dydaktyczne to są one znaczące, choć niepokoi mała liczba prowadzonych prac licencjackich (dwie osoby) i magisterskich (ani jedna). Mam nadzieję, że po habilitacji ulegnie to zmianie, gdyż badania nad tak interesującymi związkami jak kompleksy lantanowców powinny przyciągać uwagę studentów.

Uważam, że przedłożony zbiorczo cały dorobek naukowy jest znaczący, choć nie imponujący. Publikacje stanowią zwartą całość dobrze zaplanowaną i zrealizowaną. Uważam, że dorobek Pani dr Małgorzaty Teresy Kaczmarek spełnia warunki wymagane do dorobku habilitacyjnego.



Prof. dr hab. Janusz Szklarzewicz