

Warszawa, 20.10.2019 r.

Prof. dr hab. Wojciech Grochala
Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych
Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego
Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. Arkadiusza Kornowicza

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. Arkadiusza Kornowicza została zatytułowana „*Kompleksy natywnych cyklodekstryn z metalami – synteza, budowa i właściwości fizykochemiczne*”; jest ona napisana w języku polskim. Pracę promuje Pan prof. dr hab. Janusz Lewiński. Przedmiotem badań w rozprawie były studia polimetalicznych związków chemicznych zawierających metale przejściowe i metale alkaliczne oraz aniony zawierające szkielet cyklodekstrynowy w odmianach alfa, beta i gamma. Badane układy zawierały czasami inne ligandy, np. wodę lub cząsteczki rozpuszczalnika organicznego. Łącznie zbadano siedem nowych związków chemicznych które udało się scharakteryzować strukturalnie. W wielu przypadkach przestudiowano ich stabilność termiczną oraz wybrane cechy fizykochemiczne, w szczególności magnetyczne.

Praca napisana jest w formie zwyczajowo przyjętej dla rozpraw doktorskich, składa się zatem z obszernej części literaturowej, szczegółowego przedstawienia wyników badań wraz z ich interpretacją oraz części metodologicznej. Dołączono także informację o powiązanych z rozprawą pracach naukowych, które ukazały się już w druku, i wystąpieniach konferencyjnych pana mgr. Kornowicza.

Rozprawę czyta się z przyjemnością, jest napisana dobrze i przejrzysto, cywilizowaną polszczyzną, z nielicznymi błędami. Tekst jest dobrze zilustrowany rysunkami – choć w wielu przypadkach w podpisach pod nimi zabrakło mi informacji z jakiego źródła literaturowego są one skopiowane (co wypadałoby zaznaczyć). Autor nie ustrzegł się jednak w kilku przypadkach od kalki językowej jak np. „*kubiczny*” zamiast „*regularny*”; „*jony aktywne magnetycznie*” zamiast „*jony paramagnetyczne*”, czy niezręcznych lub nielogicznych zwrotów typu „*badania magnetyczne*” zamiast „*badania właściwości magnetycznych*”; w języku polskim nazwiska (także obce) odmieniamy przez przypadki, więc jakkolwiek dziwna mogłaby się nam wydawać forma „*sprzęganie Suzukiego*” to należy jej użyć. Podobnie „*Suttera*” (str.165). Nie rozumiem również jak „*parametry krystalograficzne*” mogą „*odbiegać od standardowych pomiarów*” (str.96) ani też co może przekazać nam truizm, iż: „*stabilizacja jonów Pd²⁺ w kwadratowym polu ligandów... zawęża mocno geometrię kompleksów do płaskokwadratowych*” (str.97).

Praca napisana jest profesjonalnie; dobór tematyki zdradza wysokich lotów opiekę promotorską. Zaatakowany w pracy problem tzn. synteza krystalicznych pochodnych cyklodekstryn z metalami nie jest co prawda zadaniem pionierskim, ale z pewnością badania te należą do niewielu wykonanych do tej pory studiów w tym temacie. Szczerze doceniam przecieranie i poszerzanie nowych ścieżek (nawet, jeśli uzyskane wyniki nie zaowocowałyby rewolucją w nauce). Ich znaczenie, poza tym sugerowanym przez doktoranta, może polegać m.in. na zrozumieniu oddziaływania cyklodekstryn z kationami metali obecnych w żywych komórkach (cyklodekstryny jako naturalne oligosacharydy od dość dawna rozważano jako możliwe nośniki leków) choć należy także przyznać, że warunki pH syntezy kompleksów przez doktoranta znacząco odbiegają od tych panujących w żywym organizmie. Jednak ze względu na dość systematyczny *screening* połączeń z wieloma metalami badania ujawniają pewne ogólne problemy, takie jak np. relatywny brak skłonności formy beta cyklodekstryny do

tworzenia stabilnych połączeń a raczej być może tylko jej zwiększoną reaktywność typu redoks.

Badania napotykały na wiele przeszkód, ale głównymi z nich były wielorakość stechiometrii chemicznych uczestniczących w wolno stabilizujących się równowagach reakcji a także słaba skłonność produktów do krystalizacji. Choć – zaradzając problemowi drugiemu – można myśleć o rozwiązaniu przynajmniej podsieci ciężkich atomów z danych proszkowych, to ta pierwsza przeszkoda wydaje się bardziej fundamentalna. Nie mogę się oprzeć przekonaniu, że przeprowadzanie syntezy w warunkach hydro- lub szerzej solwotermalnych miałyby tą zaletę, że owocowałyby kilkoma związkami chemicznymi na raz, przy czym każdy z nich byłby dobrze krystaliczny. Jest to główna zaleta tej metody syntezy.

Przejdę teraz do omówienia najważniejszych kwestii naukowych i szeregu potknięć merytorycznych doktoranta, wg. kolejności ich pojawiania się w tekście.

- 1) Str.51 Sferycznie symetryczna wolna para elektronowa $6s^2$ w oczywisty sposób nie może wypełniać wierzchołka piramidy koordynacyjnej; jon Bi^{3+} wykazuje bardzo silną hybrydyzację s-p przez co sferycznie aktywny może być tylko orbital hybrydowy z przymieszką orbitalu p.
- 2) Str.59 Bardzo dziwi mnie stwierdzenie, że w fazie skondensowanej liczba koordynacyjna tak dużego kationu jak rubid może wynosić zaledwie 4; podejrzewam, że przyjęcie bardziej racjonalnego progu znaczących chemicznie oddziaływań pozwoliłoby urealnić także liczbę koordynacyjną.
- 3) Str.64 Ilustracja II.32 jest niezręczna, gdyż pokazuje pojedynczy elektron na orbicie Bohra a ma ona obrazować efekt diamagnetyczny; tylko para elektronowa

- podlegająca precesji Larmora może generować diamagnetyzm, zaś dla pojedynczego (niesparowanego) elektronu zawsze dominuje wkład paramagnetyczny.
- 4) Str. 67 Wyrażenie „maksymalne zmniejszenie degeneracji stanów elektronowych” nie jest ścisłe. Np. w przypadku kationów o konfiguracji elektronowej d^9 odkształcenie oktaedru do formy płaskiego kwadratu nie skutkuje bynajmniej rozszczepieniem stanów t_{2g} (pi-antywiążących) na trzy, lecz na dwa podzbiory.
 - 5) Str.70 Rysunek II.39 nosi poprawny tytuł, lecz podpis „efekt ferromagnetyczny” jest nieco mylący.
 - 6) Str.75 Nie mogę się zgodzić, że potencjał układów opisywanego tu typu jest ogromny; odległości metal-metal są zbyt duże do zachodzenia skutecznej nadwymiany i brak jest bezpośrednich mostków jednoatomowych je łączących, co ogranicza ich funkcjonowanie do obszaru bardzo niskich temperatur lub/i bardzo dużych pól magnetycznych. Bardzo dobrze podkreśla to zresztą dyskusja na następnej stronie.
 - 7) Mój zasadniczy zarzut merytoryczny dotyczy braku doprecyzowania, że wzmiankowane grupy przestrzenne zbadanych kryształów nie muszą być poprawne i możliwe jest, iż związki te krystalizują w niższych symetriach niż te podane na podstawie badań rentgenowskich. Zauważmy bowiem, iż występuje znaczna niepewność (często wzmiankowana *explicite* przez autora jako niemożność stwierdzenia, które grupy hydroksylowe są zdeprotonowane) dotycząca położenia atomów wodoru co jest oczywiście typowym problemem w krytalografii rentgenowskiej. Z drugiej strony znanych jest wiele przypadków, iż atomy wodoru porządkują się strukturalnie dopiero w niskich temperaturach wywołując najczęściej obniżenie symetrii układu. Bez przeprowadzenia dodatkowych badań np. z użyciem dyfrakcji neutronów nie sposób rozstrzygnąć tego problemu.

- 8) Zagadnieniem częściowo powiązaniem z powyższym jest, iż – jak łatwo zauważyć analizując tabele z danymi krystalograficznymi – wszystkie zsyntezowane układy zawierające cyklodekstryny krystalizują w grupach polarnych. Polarność kryształów dość rzadko występuje w przyrodzie i najczęściej skutkuje domenową ferroelektrycznością. Jednak nie ma żadnej pewności, że komórki elementarne badanych tu układów nie są w rzeczywistości dwa, cztery czy nawet osiem razy większe od tych zaproponowanych przez autora a polarność sąsiadujących ze sobą komórek jest odwrócona (problem niewidocznych protonów) co skutkuje całkowitym zniwelowaniem momentu dipolowego. Przy okazji, w zapisie jednej grupy przestrzennej jest błąd; grupa opisana jako $P 6322$ winna być zapisywana jako $P 6_322$.
- 9) Str.102 i wiele in. Nie rozumiem w jaki sposób z porażki syntetycznej polegającej na wyredukowaniu jonów Pd^{2+} do jego metalicznej formy wydedukowano, iż *tworzą się nietrwale połączenia tego jonu z cyklodekstrynami*. Być może w ogóle się nie tworzą a reakcja redoks ma charakter zewnątrzsferowy?
- 10) Str.106 Wyrażenie „*kubiczna odmiana krystaliczna lodu*” jest nieściśle, znane są dwie regularne odmiany, jedna krystalizuje w grupie Nr.137 (odmiana VI), a inna w grupie Nr.92 (Iód III).
- 11) Str.118 Zwrot „*wzajemna odległość wiązań V-O i V=O*” wprowadza czytelnika w błąd.
- 12) Str.122 „*Tendencja do degeneracji stanów elektronowych*” nie może wynikać z efektu Jahn-Tellera gdyż efekt ten odpowiada za dokładnie odwrotną tendencję usunięcia degeneracji.

- 13) W wielu miejscach np. na str. 125 i wielu innych razi niechlujność w zapisie wzorów chemicznych; co jak co, ale indeksy dolne mają swoją rolę w konwencji i należy się jej trzymać.
- 14) Str. 127 Przypisywanie oddziaływaniu Pd...Pd na odległości 3.535 Å charakteru autentycznego pojedynczego wiązania Pd–Pd jest nieporozumieniem. Odległość rzędu 2.75 Å lub co najwyżej 3.0 Å byłaby bardziej odpowiednia. Zresztą, niskospinowe kationy Pd²⁺ niechętnie tworzą wiązania Pd...Pd.
- 15) Str.140 Autor nie zdołał mnie przekonać do opisywanego przez siebie scenariusza rzekomo nowatorskiej procedury, dla której ukuł nawet nazwę „*self-templated synthesis*”. Rozmiar otrzymywanych nanocząstek jest na tyle duży, że wzrost klastera musi odbywać się przez większość procesu poza kryształem.
- 16) Szkoda, że doktorant nie przypisał na rys. III.30 zwyczajowo stosowanych zwrotów na określenie przybliżonego upakowania fragmentów cząsteczkowych w sieci krystalicznej (hcp, bcc, oraz sc czyli struktura beta-polonu).
- 17) Niepowodzenie doktoranta związane z niewystarczającą powierzchnią aktywną odwodnionych kompleksów dla sorpcji gazów nie budzi mojego zdziwienia. Obserwacja struktur krystalicznych i roli wody (nie tylko jako wody krystalicznej lecz koordynującej kationy metalu) musi prowadzić do stwierdzenia, że po jej usunięciu nastąpi kolaps struktury i utworzenie nowych wiązań uzupełniających pustą sferę koordynacyjną metalu, czyli swego rodzaju polimeryzacja polimeru koordynacyjnego. Musi się to wiązać z zagęszczeniem strukturalnym.
- 18) Str.152 „Gęste upakowanie” centrów metalicznych przy równoczesnym „odpowiednim odseparowaniu” ich od siebie to wymagania przeciwstawne.

- 19) Str.155 Analizując rys.III.37 nie sposób nie zauważyć, że warto pokusić się o pomiary w wysokim polu (HF-ESR).
- 20) Str.162 Obserwowany efekt (rys.III.44) jest bardzo ciekawy i godzien dalszej eksploracji. Może zdradza on narastające w wysokim polu znaczenie oddziaływań spin-spin przez przestrzeń?
- 21) Rozdział III.3.4 i przedstawione w nim (najczęściej paramagnetyczne) związki chemiczne uważam za słabo powiązane z resztą rozprawy doktorskiej. Rozumiem, że przy okazji wykonywania pracy doktorskiej doktorant zaangażowany był, być może w formie rekonesansu pewnego pola badawczego, w studia nad innymi układami, reaktywnością względem cząsteczkowego tlenu etc. I na tym etapie mógł też nauczyć się metodologii różnorodnych pomiarów, jednak nie uważam za celowe włączenie tych wyników do rozprawy.

Odnosząc się do formalnego dorobku doktoranta w postaci oryginalnych prac naukowych chciałbym zauważyć, że w okresie wykonywania pracy doktorskiej doktorant został współautorem dwóch prac w porządnych (Inorg. Chem., Eur. J. Inorg. Chem.) czasopismach naukowych typowych dla dziedziny chemii nieorganicznej. *Clue* rozprawy, czyli kompleksy cyklodekstrynowe, zostały opisane w pracy, która ukazała się w Inorg. Chem. Jest ona wieloautorska a doktorant jest drugim z dziewięciu autorów. Tylko praca w Eur. J. Inorg. Chem. (patrz punkt 21) jest pierwszoautorska, czego oczekivalibyśmy od doktoranta, choć i ta ma wielu współautorów (także dziewięciu). To, moim zdaniem, umiarkowany czy wręcz minimalny dorobek jak na rozprawę doktorską, szczególnie, iż studia doktoranckie nie trwały krótko (przewód doktorski został otwarty pięć lat temu).

Oczywiście, cieszy fakt włączenia wyników do dwóch prac przeglądowych w prestiżowych czasopismach (Chem. Rev. i Coord. Chem. Rev.) ale doktorat z natury rzeczy ma być efektem zebrania ważnych danych oryginalnych.

Wszystko, co napisałem w punktach 1–21 powyżej, to punkty zaczepienia do dalszej dyskusji i oczekiwałem na komentarz doktoranta w czasie publicznej obrony rozprawy doktorskiej. Po tekście widoczna jest dojrzałość Autora; analizy są rzetelne i pozbawione spekulatywności: najważniejsze wyciągnięte wnioski mogą zostać za pełni potwierdzone i mają znaczenie ze względu na niewielką liczbę danych literaturowych dotyczących kompleksów cyklodekstrynowych metali przejściowych. Badania własne są uczciwie osadzone w literaturze przedmiotu; bibliografia jest bogata.

W podsumowaniu, rozprawę doktorską mgr. Kornowicza oceniam jako dobrą. Uważam, że spełnia ona choć bez nadatku wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dziennik Ustaw Nr 65/2003 pozycja 595). Przeto wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr. Arkadiusza Kornowicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

