

Prof. dr hab. Edward Szlyk
Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
w Toruniu

Toruń 4.12. 2017r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anny Jurowskiej
pt. "Rozgałęzione polidonorowe ligandy w syntezie układów koordynacyjnych"
wykonanej w Zakładzie Chemii Nieorganicznej
na Wydziale Chemii, Uniwersytetu Jagiellońskiego
promotor: prof. dr hab. Janusz Szklarzewicz

Tematyka rozprawy mgr Anny Jurowskiej obejmuje podstawowe zagadnienia chemii koordynacyjnej, dotyczące poszukiwania kompleksów metali przejściowych w oparciu o nowe ligandy. Synteza ligandów o zaplanowanej budowie i właściwościach donorowych pozwala na przewidywanie właściwości fizykochemicznych kompleksów metali i ich możliwych zastosowań. Takie założenie przyjęte zostało w ocenianej rozprawie, ponieważ Pani mgr Anna Jurowska do badań wybrała szereg ligandów N i O donorowych otrzymanych z pochodnych triazyny (2,4,6-trichloro lub triamino-1,3,5-triazyny) w reakcji z aldehydami, ketonami, hydrazydami, aminami, tetrazolami i kwasami karboksylowymi. Tak szeroka gama ligandów miała na celu uzyskanie rozgałęzionych kompleksów metali przejściowych o kontrolowanych odległościach między jonami centralnymi. Celem syntezy było otrzymanie struktur dendrymerycznych z terminalnymi grupami iminowymi, które są stosunkowo mało poznane. Wykorzystanie reakcji sprzęgania związków organicznych do syntezy rozbudowanych układów sterycznych o wielorakich zdolnościach donorowych miało na celu uzyskanie nowych struktur związków koordynacyjnych o właściwościach dendrymerów i powtarzalnej syntezie. Dodatkowo obecność amin i aldehydów o różnych cechach donorowo-akceptorowych i sterycznych, pozwala na zaprojektowanie budowy kompleksów i badanie ich właściwości fizykochemicznych w zależności od stopnia rozwinięcia układów dendrymerycznych. Można więc stwierdzić, że tematyka rozprawy zawiera aspekty nowości naukowej takie jak: synteza nowych ligandów wielodonorowych i ich kompleksów z wybranymi metalami d-elektronowymi oraz charakterystyka strukturalna i fizykochemiczna. Syntezowano kompleksy stosując jony litu oraz metale d-elektronowe: wanad(IV), molibden(IV), miedź(II) i cynk.

Wymienione zamierzenia badawcze i wybrane układy metal-ligand są ważne dla współczesnej chemii koordynacyjnej i wskazują na możliwość uzyskania nowej wiedzy z tego obszaru.

Rozwiązanie zagadnienia naukowego

Cele rozprawy Doktorantka zdefiniowała we wstępie i są one zgodne z tytułem rozprawy. Aby zrealizować cele naukowe Doktorantka wykonała syntezę ligandów i ich kompleksów oraz dokonała ich charakterystyki stosując: analizę rentgenowską monokryształów i proszków, spektroskopię UV-VIS, IR, ^1H NMR oraz pomiary analizy elementarnej i magnetochemiczne, które są odpowiednimi technikami badania otrzymanych związków i pozwoliły na realizację postawionych celów.

Ocena jakości i formy opracowania

Rozprawa zawiera części wymagane dla tego rodzaju publikacji naukowej, podzielone na rozdziały: literaturowy (teoretyczny), doświadczalny, podsumowanie i wnioski oraz streszczenie w języku angielskim. Literatura cytowana zebrana jest na końcu manuskryptu i obejmuje 134 pozycje, zaś odnośniki są ułożone prawidłowo.

Wstęp i rozdziały literaturowe traktują o syntezie, budowie, właściwościach donorowych triazy i dendrymerów z nich otrzymanych oraz ich zastosowaniach. Omówiono także zasady Schiffa mono-, di- i polidonorowe z atomami akceptorów: N,N,N i N,O oraz cyjano oksokompleksów molibdenu(IV), wolframu(IV) i wanadu(IV) z zasadami Schiffa. Zawarto w nich informacje dotyczące syntezy, struktury oraz reaktywności w zależności od budowy i liczby atomów donorowych zasad Schiffa oraz ich zastosowanie, m.in. jako związki insulino-mimetyczne. Cenny jest też rozdział opisujący ligandy tetrazolowe z uwagi na ich właściwości polidonorowe oraz możliwości aplikacyjne, od materiałów wybuchowych po medyczne. Zawarto w nim także opis możliwości koordynacyjnych tych ligandów oraz znane kompleksy Mo(IV) i W(IV). Rozdział literaturowy Autorka zakończyła opisem syntezy mechanochemicznej podkreślając jej udogodnienia i pozytywne cechy oraz wykazując konieczność jej zastosowania w niektórych układach koordynacyjnych. Podsumowując część literaturową należy stwierdzić, że zawiera ona wyczerpujący opis stanu badań w tematyce rozprawy.

Część doświadczalna rozprawy zawarta została na 105 stronach tekstu podzielonego na rozdziały według rodzaju syntezowanych ligandów, które ułożone są według schematu: synteza liganda, jego charakterystyka spektralna, synteza kompleksu, charakterystyka fizykochemiczna, dyskusja wyników analizy elementarnej i spektroskopowej pod kątem określenia cech strukturalnych ligandów i kompleksów. Rozdziały te zajmują około 3/4

manuskryptu, zaś forma i treść wyczerpują wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Opis części doświadczalnej można przyjąć za merytorycznie wyczerpujący tematykę oraz prawidłowo zredagowany.

Rozdział „Część eksperymentalna” zaczyna się od opisu syntezy ligandów w reakcji 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazyny z 4-hydroksybenzaldehydem (triald) i 4-hydroksyacetofenonem (triket) oraz grupą hydrazydów (pirydyno-2-,3-,4-karbohydrazyd). Autorka przed opisem syntez przedyskutowała planowane kroki syntezy i krytycznie określiła problemy oraz zaproponowała możliwe sposoby poprawy syntezy, tym samym udowodniła umiejętność planowania syntezy ligandów pod kątem otrzymywania kompleksów. Pani mgr A. Jurowska zastosowała dwa podejścia do otrzymywania kompleksów: a) poprzez syntezę i wydzielenie ligandów, b) prowadząc syntezę kompleksów *in situ* (bez izolacji zasad Schiffa). Wyniki analiz elementarnych, widm IR i ^1H NMR potwierdziły proponowany skład otrzymanych związków i wskazują na prawidłowość zastosowanych procedur. Widma ^1H NMR Autorka interpretowała prawidłowo w oparciu o analizę przesunięć chemicznych i dostępnych danych z widm wzorcowych w bazie Spectral Database for Organic Compounds. Widma IR interpretowane były w oparciu o częstości grup funkcyjnych istotnych dla odróżnienia substratu od produktu i zestawiane na rysunku (widma liganda i kompleksu), co przekonująco potwierdzało wyniki syntez.

W kilku syntezach po analizie widm IR i NMR związków kompleksowych Autorka zakładała obecność wody hydratacyjnej na podstawie wyliczeń składu z analizy elementarnej. Powstaje pytanie dlaczego nie potwierdzono obecności wody metodą analizy termicznej (TGA) np. w kompleksie litu z traladk3h2n. Drugie pytanie dotyczy braku próby określenia wzoru cząsteczkowego kompleksu metodą spektroskopii mas ciała stałego np. techniką LSIMS lub innej matrycowej.

W przypadku kompleksów wanadu(IV) z ligandem traladk3h2n zastosowano dwa sposoby wytrącania kompleksów: a) w obecności 1,10 fenantroliny w celu wytrącenia kompleksu; b) chelatu VO(acac) w celu wprowadzenia ketonowego komponentu do zasady Schiffa (ZS). Uzyskano w ten sposób kompleksy trójrdzeniowe z jonem wanadu(IV) wiążącym się z traladk3h2n i fenantroliną. Proponowane strukturalne cechy kompleksów na podstawie widm IR są najbardziej prawdopodobne i potwierdzają obecność wanadu(IV) w każdym z trzech ramion symetrycznego liganda. Podobnie opisano kompleksy wanadu(IV) z zasadą Schiffa otrzymaną z triket oraz hydrazydu kwasu -3-hydroksynaftoesowego i potwierdzono trójrdzeniowy kompleks z rozgałęzionym ligandem o trzech ramionach. Dla jednego z tych

kompleksów wyizolowano monokryształ i rozwiązano strukturę rentgenowską, identyczną do wcześniej opisanego w zespole Promotora. Podobne związki Cu(II) z zasadą Schiffa na bazie trialdk3h2n udało się otrzymać dopiero w wyniku reakcji kondensacji i kompleksowania *in situ*. Potwierdzono obecność liganda z trzema ramionami i jonem miedzi(II) koordynującym w układzie zdeformowanej piramidy z chelatującą grupą octanową. Powstaje niepewność występowania zaproponowanej chelatowej formy octanów, ponieważ wg. Autorki pasma drgań karbonylowego tlenu w ligandzie mogą nakładać się z pasmami octanów?

W kolejnym rozdziale i w podobny sposób opisała Autorka ligand 5-amino-pirydyna-2-tetrazol (Hapdt) i kompleks z jonem tetracyjanoksomolibdenu(IV). Dla tego kompleksu uzyskano monokryształ i wyznaczono strukturę rentgenowską. Struktura wykazała obecność jonu $[\text{Mo}(\text{CN})_3\text{O}(\text{apdt})]^{2-}$ w układzie oktaedru z trzema cyjankami oraz atomem azotu w tetrazolu w pozycji ekwatorialnej. W strukturze ponadto odkryto występowanie dwóch izomerów koordynacyjnych *cis* z atomami O i N tetrazolu w pozycji aksjalnej oraz izomer *trans* z N pirydyny w pozycji aksjalnej. Kompleks jest stabilizowany przestrzennie przez trzy typy wiązań wodorowych z udziałem cząsteczek wody. Trudności syntezy kompleksów Mo(IV) z ligandami triald lub triket z Hapdt w roztworze skłoniły Autorkę do podjęcia metody mechanochemicznej ze śladowymi ilościami etanolu. Do kontroli stopnia przereagowania zastosowano technikę pomiaru widm IR, co było słusznym wyborem. W tej syntezie głównym problemem był brak zmian w sferze koordynacyjnej kompleksu Mo(IV), a wnioski o wiązaniu można było formułować jedynie z analizy zmian częstości pasm liganda. Podobną technikę Autorka zastosowała do pozostałych ligandów na bazie aminopirydyny i triald.

Kolejną grupą kompleksów były połączenia na bazie 2,4,6-triamino-1,3,5-triazyny. Autorka zastosowała podobną strategię syntezy polimetalicznych układów koordynacyjnych przy stosunku molowym melamina : kwas 4-formylobenzoowy (1:1; 1:2; 1:3). Natomiast kompleksy cynku z tymi ligandami otrzymane zostały techniką *in situ*, zaś ich cechy strukturalne zaproponowano na podstawie analizy widm IR i w jednym przypadku dyfraktogramu proszkowego. Kolejną grupę stanowiły kompleksy wanadu(IV) z ligandami otrzymanymi z melaminy i 2,3 dihydroksybenzaldehydu i 2,3,4-trihydroksybenzaldehydu. Wykorzystano w tym celu kompleks wanadu z acetyloacetonem typu $\text{VO}(\text{acac})_2$, zaś syntezę prowadzono *in situ* w szerokim zakresie stosunków molowych od 1:1:1; do 1:3:3. Do wyznaczenia stosunku ligand : metal przy którym tworzy się kompleks wykorzystano metodę Ostromyslenskogo-Joba, która nie sprawdziła się ze względu na wytrącanie się osadu w formie polimerycznej, co zaburzyło krzywą Job'a.

Ocena wartości naukowej pracy

Osiągnięte wyniki i najważniejsze wnioski Doktorantka zawarła w rozdziale Podsumowanie i wnioski. Wynikiem wykonanej pracy syntetycznej i doświadczalnej jest liczba 45 związków, w tym 12 nowych ligandów i 28 związków koordynacyjnych otrzymanych w pracy doktorskiej. Badania przeprowadzone przez mgr A. Jurowską wykazały, że dzięki dobrze zaprojektowanej syntezie kompleksów i ich pełnej charakterystyce można wyodrębnić cechy decydujące o wpływie ligandów na struktury kompleksów. Oceniając osiągnięcia naukowe rozprawy należy wymienić najważniejsze wyniki:

- a) Opracowanie warunków syntezy dendrymerycznych ligandów oraz kompleksów z litem i metalami d-elektronowymi.
- b) Wyznaczenie struktury monomerycznego kompleksu molibdenu(IV) z ligandem tetrazolowym na bazie 5-amino-2-cyjanopirydyny.
- c) Wykazanie wpływu jonów cynku na promowanie reakcji syntezy zasad Schiffa.
- d) Wykazanie roli komponentów zasad Schiffa na rozpuszczalność dendrymerycznych ligandów na bazie triazyny.
- e) Zastosowanie z powodzeniem metody syntezy mechanochemicznej do otrzymywania nietrwałych produktów.
- f) Zastosowanie kompleksu z fenantroliny do wysycania sfery koordynacyjnej metalu i wytrącania kompleksu.

Podsumowując należy stwierdzić, że mgr A. Jurowska podczas realizacji rozprawy wykazała się znajomością zagadnień chemii koordynacyjnej, opanowała wiedzę z zakresu spektroskopii molekularnej związków koordynacyjnych (analizy widm IR, UV-VIS), pomiarów magnetochemicznych, dyfraktometrii rentgenowskiej monokryształów i proszków. Stosowane metody i opisane rezultaty wskazują, że Doktorantka posiada wystarczającą znajomość chemii koordynacyjnej i nieorganicznej do nadania stopnia naukowego doktora. Przedstawione w rozprawie treści i wnioski dowodzą, że Autorka przeprowadziła samodzielne i rzetelne badania, czyli posiada umiejętność rozwiązywania problemów naukowych. Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia jednoznacznie warunki określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r., o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2003r., nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie mgr Anny Jurowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Edward Góral