



Wrocław 15.12. 2017

Prof. dr hab. Anna M. Trzeciak

**Ocena rozprawy doktorskiej mgr Anny Jurowskiej
pt. „Rozgałęzione, polidonorowe ligandy w syntezie układów koordynacyjnych”**

Praca doktorska mgr Anny Jurowskiej została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod opieką promotorską prof. dr hab. Janusza Szklarzewicza.

Tematyka badawcza podjęta przez mgr A. Jurowską jest rozwinięciem badań prowadzonych w grupie prowadzonej przez promotora pracy, jest to tematyka aktualna i ważna. Zarówno poszukiwanie i konstrukcja nowych materiałów opartych na związkach koordynacyjnych metali jak i rozwijanie i doskonalenie metod ich syntezy należą do najważniejszych zadań współczesnej chemii.

Oceniana rozprawa doktorska dotyczy syntezy i charakterystyki związków kompleksowych z ligandami zawierającymi kilka atomów donorowych, stwarzającymi możliwość uzyskania wielordzeniowych kompleksów metali. W zależności od ułożenia tych atomów można oczekiwać różnych właściwości i reaktywności centrów metalicznych. Badania prowadzone w tym zakresie dostarczają wiedzy potrzebnej do projektowania kompleksów metali o pożądanym właściwościach.

Odpowiednio do treści rozprawa doktorska mgr A. Jurowskiej składa się z dwóch głównych rozdziałów, czyli części teoretycznej (24 str.) i części eksperymentalnej (107 str.).

Zgodnie z celem określonym na początku pracy, wykonane badania skupione były na syntezie nowych ligandów typu dendrymerów oraz związków wybranych metali z tymi ligandami. Strukturalnym motywem przewodnim w syntezie ligandów były trójpodstawione pochodne chlorowe i aminowe triazyny, które poddawano dobrze zaplanowanej funkcjonalizacji. Taki wybór strategii badawczej uważam za oryginalny i interesujący, ponieważ stwarza on możliwość uzyskania całej rodziny materiałów o dobrze zdefiniowanej strukturze i przewidywalnym rozmieszczeniu centrów metalicznych po koordynacji jonów metali. Doktorantka wykazała, że badane ligandy efektywnie wiążą molibden(IV),

wanad(IV), miedź(II) i cynk(II). W sumie otrzymała 17 ligandów i 28 związków kompleksowych, których budowę w większości scharakteryzowała. Realizacja tego zadania wymagała nie tylko dużego nakładu pracy ale przede wszystkim pokonania licznych trudności eksperymentalnych. Wprawdzie metody kondensacji użyte do syntezy ligandów były przeważnie skuteczne, jednak słaba rozpuszczalność ligandów utrudniała koordynację metali. Aby ominąć tę trudność doktorantka zastosowała z powodzeniem procedurę kondensacji *in situ*, bez wydzielania liganda z roztworu. Dodatkowo, w kilku przypadkach użyła fenantrolinę jako ligand stabilizujący związek kompleksowy. Reakcje były prowadzone zarówno w roztworach jak i w fazie stałej, metodą mechanochemiczną polegającą na ucieraniu substratów. Metody mechanochemiczne nie należą jeszcze do często stosowanych i dlatego bardzo pozytywnie oceniam ich użycie w tej pracy. Ponadto uważam, że badania mgr A. Jurowskiej dostarczyły nowych dowodów na skuteczność i użyteczność mechanochemii w syntezie chemicznej, wzbogacając istotnie ten obszar wiedzy.

Otrzymane związki zostały prawidłowo scharakteryzowane metodami fizykochemicznymi, przy czym większość wniosków opierała się na wynikach analiz elementarnych i widmach w podczerwieni. To ograniczenie asortymentu metod wynikało często ze słabej rozpuszczalności otrzymanych kompleksów. Jednak sądzę, że w przypadku związków zawierających wodę hydratacyjną można było wykonać dodatkowo pomiar termogravimetryczny. Dane termogravimetryczne byłyby dodatkowo przydatne do oceny termicznej trwałości związków, ważnej cechy z punktu widzenia ewentualnych zastosowań. W planie pracy znajdowały się także badania magnetyczne, jednak nie zostały one wykonane. Powstaje pytanie jakich właściwości magnetycznych oczekiwano i dlaczego zrezygnowano z realizacji tego wątku.

Oceniając sposób przedstawienia rozprawy doktorskiej mgr A. Jurowskiej pragnę zwrócić uwagę na kilka punktów.

W części literaturowej zawartej na 20 stronach w zwięzły sposób przedstawiono podstawowe wiadomości dotyczące dendrymerów, zasad Schiffa i tetrazoli oraz wybrane przykłady kompleksów z tymi ligandami. Niezbyt uzasadnione jest zamieszczenie danych dotyczących kompleksów wolframu(IV), chociaż ten pierwiastek nie był przedmiotem dalszych badań.

Praca nie zawiera odrębnej części eksperymentalnej poświęconej opisowi sposobu wykonania eksperymentów i pomiarów, co nie jest oczywiście uchybieniem. Jednak kilka

technicznych uwag dotyczących na przykład widm IR (ATR) można było zamieścić raz i nie powtarzać przy każdym opisie widma tego samego fragmentu np. „zaprezentowano widmo w zakresie oraz z wyciętym zakresem 1800 – 2600 cm^{-1} ze względu na brak pasm istotnych w interpretacji uzyskanego związku”.

Interpretacja widm IR i przypisanie pasm drganiom odpowiednich grup oparte na porównaniu widm liganda i kompleksu, są przeważnie właściwe. Jednak na stronie 105 przypisano pasmo położone przy 1216 cm^{-1} drganiom rozciągającym C=O, co wymaga moim zdaniem dodatkowej weryfikacji. Jest o tyle istotne, że analiza zmian intensywności tego pasma posłużyła do sformułowania wniosków dotyczących sposobu koordynacji liganda.

W rozdziale 4.4.1. doktorantka opisała syntezy kompleksów V(IV) z ligandami otrzymanymi poprzez kondensację melaminy z dwoma aldehydami, 2,3-dihydroksybenzaldehydem i 2,3,4-dihydroksybenzaldehydem. W Tabeli 6 wymieniono 10 kompleksów niestety bez podania ich składu, natomiast w tekście znajduje się informacja o otrzymaniu 12 związków.

Ponadto niefortunne są oznaczenia M dla melaminy i Me dla kompleksu V(O)(acac)₂, podczas gdy powszechnie stosuje się oznaczenia M dla metalu, a Me dla grupy CH₃.

W celu ustalenia składu dwóch związków zastosowano metodę Ostromyśleńskiego-Joba opartą na spektroskopii UV-Vis, co doprowadziło do określenia ułamków molowych aldehydów jako 0.88 i 0.83. Niestety ta część badań nie została podsumowana przedstawieniem choćby proponowanych wzorów produktów, jedynie w tabeli 9 zamieszczono informację, że otrzymano 6 nowych związków. W świetle tych danych trochę trudno jest się zorientować, jakie w istocie były efekty pracy z kompleksami V(IV) i traktuję je jako badania wstępne.

Drobne uwagi dotyczą Rys. 36 na którym przedstawiono kompleks litu z 6 cząsteczkami skoordynowanej wody, podczas gdy w opisie wspomniano o 4 cząsteczkach wody i dla takiego składu uzyskano dobrą zgodność wartości doświadczalnych i obliczonych. Podobnie na Rys. 43 pokazany jest wzór kompleksu wanadu(IV), który według opisu zawiera 4 cząsteczki wody, jednak ich położenie nie zostało pokazane. Ciekawe, czy po krystalizacji z etanolu związek nadal zawierał wodę hydratacyjną.

W swojej pracy doktorantka w niewielkim stopniu korzystała z metody NMR, głównie z powodu słabej rozpuszczalności badanych związków. Jednak opis widm, chociaż merytorycznie poprawny, budzi zastrzeżenia formalne. Na przykład nie powinno używać się

sformułowań „przesunięcie chemiczne, które można przypisać do atomu wodoru” (str. 45) czy „przesunięcia chemiczne (...) pochodzą od protonów aromatycznych” (str. 46), „sygnał absorpcji dla atomu wodoru, dołączonego do atomu węgla” (str. 46).

Powyższe uwagi nie obniżają wartości przedstawionej rozprawy doktorskiej, którą uważam za bardzo dobrą. Najistotniejsze osiągnięcia badawcze mgr A. Jurowskiej to:

- Znaczące poszerzenie wiedzy dotyczącej możliwości otrzymania ligandów tridentnych na bazie pochodnych 1,3,5-triazyny oraz kompleksów metali z tymi ligandami.

- Opracowanie nowych metod syntezy kompleksów metali z ligandami dendrymerycznymi zawierającymi fragment triazynowy, szczególnie rozwinięcie technik prowadzenia reakcji *in situ* oraz z użyciem mechanochemii.

Z uznaniem zauważam obszerny dorobek naukowy doktorantki, liczne prezentacje konferencyjne i współautorstwo 7 prac w czasopismach z listy A. Myślę, że wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej także wkrótce zostaną opublikowane.

Podsumowanie

Stwierdzam, że oceniana rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim przez *Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie mgr Anny Jurowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.