



Prof. dr hab. Stefan Lis  
Zakład Ziem Rzadkich  
Grunwaldzka 6  
60-780 Poznań  
tel. (+48-61) 829 1345

Poznań, 3.09.2014

### Recenzja

**rozprawy doktorskiej mgr. Piotra Zabierowskiego pt.: „Wpływ podstawników oraz atomu centralnego na strukturę i właściwości fizykochemiczne iminowych kompleksów miedzi, wanadu i kobaltu na bazie aldehydu salicylowego oraz dialdehydu *o*-ftalowego”, wykonanej w Zespole Chemii Koordynacyjnej w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod kierownictwem promotora prof. dr hab. Janusza Szklarzewicza i promotora pomocniczego dr. Dariusza Matogi**

Tematyka podjęta mgr. Piotra Zabierowskiego w Jego doktoracie, dotyczy zbadania wpływu podstawników w aldehydzie salicylowym na strukturę i właściwości wybranych kompleksów iminowych miedzi i wanadu z trój- oraz cztero-wiązącymi ligandami, zsyntetyzowanymi z jego użyciem, oraz określenia wpływu atomu centralnego na strukturę i właściwości fizykochemiczne, w tym reaktywność, kompleksów miedzi, wanadu i kobaltu z nowymi ligandami iminowymi otrzymanymi na bazie dialdehydu *o*-ftalowego. Problematyka rozprawy stanowi kontynuację szeroko zakrojonego zakresu badań obejmujących związki kompleksowe metali, które od szeregu lat są przedmiotem badań w grupie badawczej Pana Profesora Janusza Szklarzewicza.

Badania mgr. Piotra Zabierowskiego wpisują się w zakres chemii koordynacyjnej obejmujący zasady Schiffa. Związki te stanowią ciągle interesujący obiekt badań wielu grup badawczych, dają mianowicie możliwość zaprojektowania i zsyntezowania ligandów o pożądanej liczbie atomów donorowych z odpowiednim ich rozmieszczeniem. Układy te mogą wykazywać również elastyczność konformacyjną co umożliwia tworzenie struktur o pożądanej liczbie i rodzaju podstawników, w tym w położeniu peryferyjnym. Rozwiązanie struktury krystalicznej takich związków koordynacyjnych ułatwia ocenę ich potencjalnego zastosowania. Ważnym elementem badań takich układów są występujące w nich na ogół słabe oddziaływania wpływające na upakowanie krystaliczne i właściwości materiału otrzymanego na bazie związku koordynacyjnego. Wpływ słabych oddziaływań na strukturę i właściwości materiału jest trudny



do przewidywania i może prowadzić do zaskakujących wyników i efektów, zatem wykonanie odpowiednich syntez i badań fizykochemicznych umożliwi określenie tego wpływu. Zdarza się, że układ narzuca pewne warunki, które mogą sprzyjać tworzeniu produktu o relatywnie najniższej energii, zwłaszcza w przypadku kompleksów zsyntetyzowanych z użyciem zasad Schiffa.

Autor niniejszej rozprawy przedstawił syntezę i charakterystykę kompleksów miedzi, wanadu oraz kobaltu z zasadami Schiffa, tj. ligandami iminowymi otrzymanymi na bazie aldehydu salicylowego i dialdehydu *o*-ftalowego oraz pochodnych aminowych: aminoetanolu, tris(hydroksymetyl)amino-metanu, 1,2-diaminopropanu oraz 2-aminometylopirydyny. Doktorant podzielił swoją rozprawę doktorską, według powszechnie przyjętej konwencji, na część wstępną – teoretyczną, cel pracy, część doświadczalną, wyniki i wnioski ze szczegółową ich dyskusją (40 rysunków i 16 tabel), podsumowanie oraz odpowiednio zestawiony spis cytowanej literatury (146 pozycji). Całość materiału dysertacji zamieszczona jest na 103 stronach, z zachowaniem właściwych proporcji pomiędzy poszczególnymi jej częściami. W części wstępnej mgr Piotr Zabierowski, szczegółowo i z odpowiednią podbudową teoretyczną, omawia m.in. znaczenie zasad Schiffa w chemii, podział i reakcje imiń, dynamizm tworzenia i zrywania wiązania C=N, wpływ podstawników, właściwości spektroskopowe, samoorganizację w układach iminowych, rodzaje wiązań wodorowych oraz znaczenie związków koordynacyjnych otrzymanych na bazie imiń. Literatura tematu została opracowana przez mgr. Piotra Zabierowskiego bardzo wnikliwie. Jest przedstawiona profesjonalnie, obejmuje 146 pozycji i uwzględnia ważne, oraz wedle mojego rozeznania aktualne, publikacje z tej dziedziny, co świadczy o dobrej znajomości przedmiotu badań przez Autora. Liczne cytowania prac opublikowanych w ostatnich kilku latach są również dowodem ciągle dużego zainteresowania w świecie problematyką badanych kompleksów w zakresie ich syntezy, struktury i właściwości fotofizycznych. Chciałbym podkreślić, że Autor umiejętnie i wyczerpująco wykorzystał zebrane przez siebie źródła i powiązał ich treści z badaniami własnymi. Zacytował w tekście rozprawy również 3 prace własne.

Głównym celem badawczym niniejszej pracy było zbadanie wpływu: (1) podstawników w pierścieniu aromatycznym ligandów typu *heimp* (zasada Schiffa na otrzymana w wyniku reakcji aldehydu salicylowego i aminoetanolu) *salen* (zasada Schiffa zsyntetyzowana na bazie aldehydu salicylowego oraz etylenodiaminy) w niewysyconych koordynacyjnie kompleksach miedzi i wanadu oraz (2) atomu centralnego w kompleksach wanadu, miedzi i kobaltu z nowo syntezowanymi

ligandami 1-iminoizindolinowymi na strukturę tworzących się kompleksów i ich właściwości fizykochemiczne. Doktorant cel swojej pracy zdefiniował jasno, polegał on na:

1. określeniu wpływu podstawników w aldehydzie salicylowym na strukturę i właściwości wybranych kompleksów iminowych miedzi i wanadu z trój- oraz cztero-wiązącymi ligandami otrzymanymi z jego użyciem.
2. określeniu wpływu atomu centralnego na strukturę i właściwości fizykochemiczne, w tym reaktywność kompleksów miedzi, wanadu i kobaltu z nowymi ligandami iminowymi zsyntetyzowanymi na bazie dialdehydu *o*-ftalowego.

Autor ustalił warunki preparatyki związków, również nowych ligandów, oraz prawidłowo i starannie wykonał zaplanowane w logiczny i systematyczny sposób badania. Polegały one na zsyntezowaniu związków kompleksowych oraz scharakteryzowaniu otrzymanych produktów. Następnie Doktorant przeprowadził ich szczegółową fizykochemiczną charakterystykę z użyciem adekwatnych technik fizykochemicznych, w tym analizy elementarnej (CHN), termogravimetrycznej (TGA), dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach oraz metod spektroskopowych (spektroskopia absorpcyjna i refleksyjna UV-Vis, IR, NIR), magnetycznych, EPR i elektrochemicznych (cykliczna voltamperometria, spektro-elektrochemia). Doktorant dokonał wnikliwej analizy licznych wartościowych wyników, ustalając ważne prawidłowości i zależności pomiędzy właściwościami wiążącymi ligandów a strukturą badanych połączeń.

Odczuwam natomiast pewien niedosyt odnoszący się do wyjaśnienia celu i zakresu użytej metody EPR (Elektronowy Rezonans Paramagnetyczny) w przeprowadzonych. Mgr Zabierowski zamieszcza jedynie 4 linie (rozdział 4.2.4), celem potwierdzenia obecności centrum wanadowego na czwartym stopniu utleniania w kompleksach [VO(salpren)], bez satysfakcjonującego odniesienia się do użytej metody, np. w relacji struktury nadsubtelnej widma EPR do wartości czynników *g*.

Z obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na występujące pewne niejasności i potknięcia językowe, występujące w niniejszej pracy. Mgr Zabierowski używa nieprecyzyjnych lub niewłaściwych sformułowań, zwłaszcza w części teoretycznej, gdzie znaleźć można przykłady tzw. „kalki” językowej - efektu zbyt dosłownego przetłumaczenia prac innych autorów. Ulubionym zwrotem Autora dysertacji jest widmo „refleksyjne”, zamiast odbiciowe, co wynika z niewłaściwego przetłumaczenia ATR (Attenuated Total Reflection), tzn. zjawiska całkowitego wewnętrznego odbicia. Podobnie wynikiem zbyt dosłownego tłumaczenia są przykładowo wyrażenia: „koncepty” (str. 8), „walencyjność” lub „mieszana walencyjność” (str.

19, 20, 26, 35, 54, 64, 65) zamiast mieszany stopień utlenienia (ewentualnie mieszana wartościowość). Autor wielokrotnie używa, powiedziałbym nadużywa określenia: „na bazie”, przykładowo na str. 27 aż 5-cio krotnie, ponadto kilkakrotnie też na str. 3, 29, 39, 56, 66, 67, 77, 79, 86, 87, 88. Stosuje określenia, gdzie kompleksy, ligandy, widma, etc. „posiadają” zamiast mają, wykazują pewne cechy czy właściwości, są „bardziej intensywniejsze” (str. 10). Stosuje zwroty: „na wadze”, „na spektrometrze” (str. 29), zamiast przy użyciu (przy pomocy), w „temperaturach” zamiast w temperaturze (ewentualnie z podaniem wartości, zakresu temperatury).

Mgr Piotr Zaborowski zamieścił w swojej rozprawie doktorskiej „Wykaz skrótów i oznaczeń” bardzo ułatwiający czytelnikowi lekturę niniejszej dysertacji. Jednak nie zawsze wyjaśnia w nim stosowane w pracy skróty. Przykładowo dyskutuje (str. 48) przejścia z przeniesieniem ładunku LMCT, których znaczenie wyjaśnia dopiero na str. 57 MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer). Nie zamieszcza go natomiast w wykazie skrótów i oznaczeń na str. 4, podobnie jak innych, np. IVCT (Inter Valence Charge Transfer).

Powyższe uwagi nie zmieniają jednak mojej pozytywnej opinii o wysokiej wartości naukowej rozprawy doktorskiej mgr. Piotra Zabierowskiego.

Rozprawa doktorska mgr. P. Zabierskiego zawiera sporo interesujących wyników badań i osiągnięć, które stanowią elementy nowości naukowej z zakresu syntezy, rozwiązywania struktur i badania właściwości fizykochemicznych kompleksów miedzi, wanadu i kobaltu z badanymi ligandami, zwłaszcza typu *heimp* i *salen*. Do najważniejszych osiągnięć uzyskanych podczas realizacji niniejszej pracy zaliczam:

- Określenie wpływu podstawników ligandów typu *heimp* dla płasko-kwadratowych kompleksów miedzi na ich upakowanie w kryształach. W zależności od rozmiaru podstawnika (*p*-Cl, *p*-Br, *p*-NO<sub>2</sub> oraz *p*-OCH<sub>3</sub>, w położeniu *para* w stosunku do grupy fenolowej), obserwowano samoorganizację w jednowymiarowe łańcuchowe polimery lub monomery;
- zbadanie wpływu podstawników w pierścieniu aromatycznym cztero-wiązących ligandów diiminowych typu *salen* w kompleksach wanadylowych(IV) i określenie wpływu (czynniki steryczne i elektronowe) podstawników na upakowanie. Potwierdzono mniejszy wpływ steryczny tych podstawników niż w przypadku kompleksów miedziowych oraz znaczny wpływ elektronowy podstawników na

- kwasowość (oksofilowość) centrum wanadowego;
- określenie wpływu centrum metalicznego na upakowanie krystaliczne i właściwości fizykochemiczne kompleksów iminowych otrzymanych na bazie dialdehydu *o*-ftalalowego;
  - otrzymanie, rzadkiego o interesujących właściwościach, klasteru czterocentrowego wanadu (zsyteetyzowanego z ligandami THAM oraz *acac*) o mieszanym stopniu utlenienia centrów wanadowych, tj. wykazującego przejścia typu IVCT (*Inter Valence Charge Transfer*) pomiędzy centrami V(V) i V(IV),
  - otrzymanie, po raz pierwszy, chelatowych kompleksów Cu(II) i Co(II) z nowym ligandem 1-iminoizoidoliny *pap* (otrzymanym w wyniku reakcji kondensacji dialdehydu *o*-ftalowego z 2-(aminometylo)pirydyną). Scharakteryzowane kompleksy (z *cis*-dichloro pochodną) mają w swojej strukturze rzadko spotykane chelatowe pierścienie siedmioczłonowe i ze względu na różnice w energiach stabilizacji w polu ligandów, centrum miedziowe koordynuje w geometrii piramidy kwadratowej natomiast centrum kobaltowe występuje w geometrii bipiramidy trygonalnej. Upakowanie krystaliczne kompleksów Cu(II) i Co(II) jest odmienne i prowadzi do wstąpienia mikroporów tylko w strukturze kompleksu kobaltowego, w wyniku przejścia od gęsto upakowanej struktury miedzi do struktury z wolnymi przestrzeniami, utworzonymi w wyniku słabych oddziaływań.
  - rozwiązanie i opisanie w pracy 11 struktur badanych kompleksów.

Doceniam i z wielkim uznaniem odnoszę się do gigantycznej pracy, którą wykonał Doktorant w ramach realizacji celów pracy. Praca ta objęła wykonanie 326 syntez, pomiar oraz zbadanie 250 widm IR oraz interpretacja wyników 80 analiz elementarnych dla wyizolowanych preparatów. W celu uzyskania monokryształów mgr Zabierowski wykonywał dziesiątki prób krystalizacji w różnych rozpuszczalnikach organicznych oraz w tzw. H-rurkach, dzięki którym rozwiązano 18 struktur krystalicznych, z czego Autor w pracy doktorskiej opisał 11 wybranych. Chciałbym w tym miejscu poczynić uwagę o charakterze dyskusyjnym, czy raczej propozycję badań odnoszącą się do ewentualnego (przyszłościowego) zbadania trwałości tworzących się form kompleksów w roztworze. Interesującym byłoby zbadanie trwałości kompleksów dla tego samego liganda z różnymi podstawnikami z wybranym jonem metalu (np. miedzi), oraz dla różnych jonów (określeniu wpływu atomu centralnego) z tym samym ligandem, celem

porównania właściwości kompleksów zsyntetyzowanych w ciele stałym (struktury i właściwości fizykochemicznych) od ich trwałości dla tworzących się form kompleksów w roztworze.

Niniejsza praca, jak wynika z podkreślanych powyżej cech i zalet, wnosi szereg elementów nowości naukowej. Autor rozprawy nie ustrzegł się jednak pewnych, na ogół drobnych, błędów utrudniających ocenę Jego dysertacji. Dotyczy to zwłaszcza zamieszania z numeracją niektórych rysunków. W pracy brakuje rys. 4-27 - został oznaczony i opisany jako 4-28, podobnie błędnie zaznaczono i opisano w rozprawie rys. od 4-29 do 4-33 (zamiast odpowiednio 4-28 do 4-32). Natomiast rysunek oznaczony jako 4-35, powinien być określony jako 4-33, jest zamieszczony w pracy przed rys. 3.34. Ten ostatni opisany jest natomiast w tekście pracy jako 4-33. Zastrzeżenie można mieć do rys. 4-18 (str. 66) w podpisie którego Autor podaje: „Widma *czasowe* UV-VIS .....” zamiast np. widma UV Vis zarejestrowane w różnym czasie po zakończeniu reakcji, oraz do rys. 4-4, w którym zarejestrowane widma UV Vis „obcięto” w długofalowym zakresie, nie pokazując linii zerowej. Ponadto, rys. 4-23 i 4-24 są mało czytelne w odniesieniu do zaznaczonych wiązań wodorowych H-bonds i  $\pi$ - $\pi$ , z tego względu, że Autor do ich oznaczenia użył mało kontrastowych kolorów. Oznaczył mianowicie odpowiednio przerywanymi liniami koloru czerwonego i różowego w/w wiązania, co na rysunku daje taki sam efekt (czerwony kolor), uniemożliwiając rozróżnienie rodzaju wiązań.

Chciałbym wyraźnie stwierdzić, że praca mimo poczynionych pewnych uwag krytycznych, drobnych błędów, uchybień językowych i kolokwializmów napisana jest profesjonalnie. Czyta się ją z dużym zainteresowaniem dzięki umiejętnej i wnikliwej dyskusji licznych wyników, bez efektu znużenia towarzyszącemu zwykle obszernym opracowaniom.

W swoich badaniach Autor rozprawy trafnie wykorzystywał użyte metody badawcze, szeroko konfrontując otrzymane wyniki z danymi innych autorów. Uzyskał, dzięki umiejętnej i wnikliwej dyskusji licznych interesujących wyników, wartościowe i adekwatne wnioski. Doceniam staranność przeprowadzanych pomiarów, umiejętność i profesjonalizm w rozwiązywaniu zagadnień badawczych Doktoranta przy użyciu licznych metod i technik badawczych, które wskazałem uprzednio. Pragnę z uznaniem dodać, że fragmenty pracy doktorskiej są już przedmiotem trzech wydanych drukiem wspólnych publikacji w czasopismach o obiegu międzynarodowym, co świadczy o dużej efektywności i dynamice badań realizowanych przez zespół Promotora a w szczególności Doktoranta.

Reasumując stwierdzam, że przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską mgr. Piotra Zabierskiego oceniam jednoznacznie pozytywnie. Uprzejmie informuję Wysoką Radę Wydziału



Chemii UJ, że jest to dysertacja bardzo wartościowa i spełnia wszelkie wymogi stawiane pracom doktorskim (określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003r. "O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki" (Dz. U. nr 65/03, poz. 595) i w rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15.01.2004r. (Dz. U. nr 15/04, poz. 128) oraz rozporządzeniu Ministra Edukacji i Nauki z dnia 15.12.2005r. (Dz. U. nr 252/05, poz. 2125) „W sprawie szczegółowego trybu prowadzenia czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora”) i z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenie mgr. Piotra Zabierskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.