

Prof. dr hab. Edward Szłyk

Toruń 2.09. 2014r.

Wydział Chemii

Uniwersytet Mikołaja Kopernika

w Toruniu

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 na Wydziale Chemii, Uniwersytetu Jagiellońskiego
promotor: prof. dr hab. Janusz Szklarzewicz
promotor pomocniczy dr Dariusz Matoga

Tematyka rozprawy mgr. P. Zabierowskiego koncentruje się na podstawowych problemach chemii koordynacyjnej, obejmujących poszukiwanie zależności pomiędzy budową kompleksów, ich cechami spektroskopowymi, a ligandami i atomami centralnymi. Jako przedmiot badań wybrane zostały kompleksy Cu(II), V(IV) i Co(II) z zasadami Schiffa (ZS). Ligandy zaproponowane przez Doktoranta należą do grupy szeroko badanych związków, ale możliwości ich modyfikacji w aspekcie liczby i rodzaju atomów donorowych są rozległe i prowadzą do nowych układów koordynacyjnych. Dodatkowo obecność podstawników o różnych właściwościach donorowo-akceptorowych i sterycznych, w pierścieniu aldehydu salicylowego zasady Schiffa pozwala na modyfikację budowy kompleksów i zmiany ich właściwości fizykochemicznych. Wymienione zamierzenia badawcze i wybrane układy metal-ligand są ważne dla współczesnej chemii koordynacyjnej i wskazują na możliwość uzyskania nowej wiedzy z tego obszaru. Atrakcyjność tematyki

badawczej wynika także z potencjalnych zastosowań, szczególnie w katalizie wielu reakcji organicznych, które Autor wymienił i omówił szczegółowo w rozdziale o zastosowaniu kompleksów z ZS. Wybrane układy koordynacyjne mogą mieć także zastosowania w modelowaniu układów enzymatycznych i syntezie magnesów molekularnych. Wymienione obszary zastosowań wskazują na aktualność podjętej przez Doktoranta tematyki rozprawy doktorskiej i celowość realizacji badań.

Rozwiązanie zagadnienia naukowego

Cele rozprawy Doktorant zdefiniował w wyodrębnionym rozdziale i pokrywają się one z tytułem rozprawy. Aby zrealizować cele naukowe Doktorant zastosował następujące metody instrumentalne: analizę rentgenowską monokryształów, dyfraktometrię proszkową, spektroskopię EPR, UV-VIS, IR, analizę termiczną, pomiary magnetochemiczne i cyklowoltamperometrię. W mojej ocenie wybrano techniki odpowiednie do analizowanych układów, które pozwoliły na realizację postawionych celów.

Ocena jakości i formy opracowania

Rozprawa zawiera części wymagane dla tego rodzaju publikacji naukowej, podzielone na część literaturową i doświadczalną, ze streszczeniem w języku angielskim. Literatura cytowana zebrana jest na końcu manuskryptu i obejmuje 145 pozycji, zaś odnośniki są ułożone prawidłowo.

Wstęp i rozdziały literaturowe traktują o budowie, właściwościach koordynacyjnych i spektroskopowych kompleksów kobaltu, miedzi i wanadu na różnych stopniach utlenienia z zasadami Schiffa. Zawarto w nich informacje dotyczące syntezy, struktury, trwałości termicznych i właściwości katalitycznych kompleksów wymienionych metali. Cenny jest rozdział opisujący zjawiska związane z samoorganizacją układów iminowych i mechanizmów decydujących o ich cechach supramolekularnych. Przedstawiono w nim wyniki badań aktywności katalitycznej kompleksów bis(aryloimino)pirydolowych ligandów z metalami

przejściowymi. Rozdziały te zajmują około 1/3 część manuskryptu, zaś forma i treść wyczerpują wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Poza pojedynczymi drobnymi potknięciami redakcyjnymi nie zauważyłem istotnych braków merytorycznych.

Rozdział 3; „Część eksperymentalna” zaczyna się od dokładnego opisu syntez kompleksów, z którego wynika, iż nie izolowano zasad Schiffa zakładając całkowite przereagowanie aldehydu i aminy. Wyniki analiz elementarnych potwierdzają proponowany skład otrzymanych związków i wskazują na prawidłowość zastosowanej procedury. W wyniku syntez Autor uzyskał jednordzeniowe kompleksy Cu(II) z ligandami na bazie aminoetanolu i pochodnych aldehydu salicylowego: 5-chloro; 5-bromo-; 5-bromo-3-metoksy; 3-bromo-5-chloro, o ogólnym akronimie *heimp*, oraz z V(IV) w reakcji z 1,2-diaminopropanem i pochodnymi aldehydu salicylowego (5-chloro, 5-bromo-,3-metoksy, 5-nitro) o akronimie *salpren*. Z aldehydem o-ftalowym i 2-aminopirydyną (ligandy *pap*) otrzymane zostały 4 kompleksy jedno- i dwurdzeniowe Cu(II) i Co(II). Dodatkowo Autor wyizolował kompleks czterordzeniowy V(IV) z acetyloacetonem i zasadą Schiffa otrzymaną z trihydroksyetanoloaminy i aldehydu orto-ftalowego(THAM). Dla większości otrzymanych kompleksów Doktorant uzyskał monokryształy, co pozwoliło na określenie struktury związków. Oprócz badań rentgenowskich kompleksy charakteryzowano metodami spektralnymi: IR, EPR, UV-Vis, pomiarami magnetochemicznymi cyklowoltamperometrycznymi. Niestety Autor w opisie syntez kilkakrotnie nie uniknął kolokwialnego „hodowania” monokryształów.

Rozdział „ Wyniki i wnioski” zaczyna się od dyskusji wpływu sterycznych parametrów ligandu na strukturę kompleksów Cu(II) z *heimp*. Autor analizuje dane strukturalne kompleksów (długość wiązania M-L, kąty w sferze koordynacyjnej i wiązania wodorowe, oddziaływania π - π). Pojawia się także pojęcie słabych wiązań wodorowych z udziałem atomów chloru i bromu jako akceptorów oraz grup alifatycznych w funkcji donorów

(str. 42 dół i dalej str. 43). Powstaje do tego rozdziału ogólne pytanie: czy dla wyznaczonej odległości $3,4 < D...A < 4 \text{ \AA}$, i szacowanych mocach tych wiązań, możliwe jest potwierdzenie tych oddziaływań metodami doświadczalnymi oraz czy Autor zaobserwował w widmie IR wpływ tych wiązań na położenia pasm C-X i C-H? Ponadto, czy te słabe oddziaływania są obserwowane w widmie oscylacyjnym, w porównaniu do widm związków z silną polaryzacją wiązań, ponieważ w tekście rozprawy nie ma analizy wpływu słabych wiązań na położenia pasm oscylacyjnych? Następnie Autor przedyskutował widma IR oraz wyniki pomiarów magnetochemicznych i cyklowoltamperometrycznych i wyciągnął właściwe wnioski. W analizie widm UV-Vis pojawia się żargonowe „widmo roztworowe” oraz istnieje niedogodność przy czytaniu rozdziału, ponieważ na rysunkach podane są liczby falowe, gdy w tekście Autor omawia położenie pasm na widmie w nanometrach.

Wpływy efektów elektronowych omówione zostały na podstawie wyników analizy struktury dwóch kompleksów wanadu(IV) z ligandem typu *salpren*. Analiza efektów dokonana została w oparciu o wyniki badań rentgenostrukturalnych, widma IR, EPR i cyklowoltamperometrię. Na tej podstawie Autor zaproponował skład i geometrię sfery koordynacyjnej oraz ustalił zależności położenia pasm drgań V=O, O-O, V-O₂, od cech strukturalnych, czyli zrealizował jeden z celów rozprawy.

Następnie omówiony został klaster czterordzeniowy $[V_4O_6(acac)(THAM)_2]$ DMF, będący ciekawym przykładem związku o mieszanych wartościowościach jonów centralnych i zmiennej liczbie koordynacyjnej. Powstaje pytanie co było powodem pomiaru funkcji Kubelki-Munka przy zapisie widm UV-Vis tego związku, która to funkcja nie jest omówiona w części doświadczalnej?

W podobny sposób jak wyżej opisane zostały dwa kompleksy Cu(II) i Co(II) z ligandem o skrótce *pap*. Autor szczegółowo omówił struktury krystalograficzne i wytłumaczył obserwowane w widmie IR i UV efekty czynnikami strukturalnymi oraz

potwierdził zjawisko dysocjacji kompleksów. Natomiast brak jest widma 4-27 i dalej pomyłona jest numeracja struktur 4-28 i 4-29.

Doktorant następnie dokonał przekształcenia kompleksów Co(II) i Cu(II) z *pap* w reakcji z tereftalanem dipotasu. Przy opisie sposobu wiązania Co(II) z grupą karboksylową tereftalanu, Autor proponuje asymetryczne wiązanie Co-O w mostku karboksylowym przy dla wyznaczonych wiązań Co-O = 2,737 Å i Co-O = 2,07 Å. Jest to znacząca różnica odległości atomów w wiązaniu Co-O, która jest porównywalna z długością wiązań wodorowych, więc wymaga to wyjaśnienia?

Ocena wartości naukowej pracy

Osiągnięte wyniki i najważniejsze wnioski Doktorant zawarł w rozdziale Posumowanie na 4 stronach maszynopisu, które jest połączeniem streszczenia z wnioskami i realizacją celów rozprawy. Niestety Autor nie wyodrębnił wyraźnie najważniejszych wniosków. W pierwszym akapicie uwidoczniony został ogrom wykonanej pracy syntetycznej i doświadczalnej, co nie wynika w prosty sposób z objętości rozprawy (92 strony), ale świadczy o przemyślanej koncepcji pisania rozprawy i dobrej szkole prezentacji wyników.

Badania przeprowadzone przez mgr P. Zabierowskiego 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 najcenniejsze wyniki:

- a) określenie wpływu rozmiaru chlorowca na samoorganizację kompleksu w jednowymiarowe łańcuchy,
- b) w przypadku ligandów typu salen odkryto znaczący wpływ elektronowy podstawnika aldehydu skutkujący powstaniem struktur polimerycznych lub monomerycznych,
- c) wyznaczenie struktury czterocentrowego klastera o mieszanym stopniu utlenienia wykazującym przejścia typu IVCT,

d) odkryto kompleksy z 1-iminoizindolinowymi ligandami zawierające rzadko spotykane siedmioczłonowe pierścienie chelatowe wykazujące mikropory, co sugeruje możliwości aplikacyjne tych związków.

Podsumowując należy stwierdzić, że mgr P. Zabierowski podczas realizacji rozprawy wykazał się znajomością zagadnień chemii koordynacyjnej kobaltu, miedzi i wanadu, opanował wiedzę z zakresu spektroskopii molekularnej związków koordynacyjnych (analizy widm IR, EPR, UV-VIS), pomiarów magnetochemicznych i cyklowoltamperometrycznych. Stosowane metody i opisane rezultaty wskazują, że Doktorant posiada wystarczającą znajomość chemii do nadania stopnia naukowego doktora.

Przedstawione w rozprawie treści i wnioski dowodzą, że Autor przeprowadził samodzielne i rzetelne badania, czyli posiada umiejętność rozwiązywania problemów naukowych. Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia jednoznacznie wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym i wnoszę o dopuszczenie mgr P. Zabierowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Edward Suijgh