



UNIVERSITY  
OF WARSAW

Faculty of Chemistry



Dr hab. Michał J. Chmielewski  
Laboratorium Chemii Supramolekularnej  
Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych  
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego  
E-mail: mchmielewski@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 18 sierpnia 2020

### Recenzja pracy doktorskiej mgr Anny Walczak

#### pt. „Synteza nowych funkcjonalnych układów metalosupramolekularnych na bazie ligandów ambidentnych i jonów metali *d* elektronowych”

Przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska pani mgr Anny Walczak została wykonana pod kierunkiem prof. dr. hab. Artura Stefankiewicza na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu i dotyczy wykorzystania ligandów ambidentnych do syntezy kompleksów metali o właściwościach katalitycznych. Pod pojęciem „ligandy ambidentne” kryją się w pracy pani mgr Walczak cząsteczki zawierające w swojej strukturze dwa różne miejsca wiążące zdolne do koordynacji jonów metali i oddzielone od siebie tak, żeby nie mogły jednocześnie wiązać tego samego jonu. Są to więc układy, które ja wolę nazywać ligandami heteroditopowymi.

W ogólności, wbudowywanie kolejnych miejsc wiążących w strukturę tego samego receptora prowadzi do lawinowego wzrostu złożoności układu i odsłania ogromne bogactwo nowych form, właściwości i funkcji. Wiązanie gościa w każdym z tych miejsc może bowiem wpływać na pozostałe, prowadząc między innymi do znanych z biologii zjawisk kooperatywności, allosterii i regulacji. W przypadku, gdy tymi gośćmi są kationy metali, zwłaszcza kationy metali przejściowych, z ich bogatą chemią koordynacyjną i właściwościami optycznymi, magnetycznymi czy katalitycznymi, wkraczamy na niezwykle atrakcyjne pole badawcze w ramach chemii supramolekularnej, określane często mianem chemii metalosupramolekularnej. Warto przy tym podkreślić, że podobnie jak jeden ligand może równocześnie wiązać dwa, trzy lub więcej jonów metali, tak też każdy z tych jonów może być



UNIVERSITY  
OF WARSAW

Faculty of Chemistry



jednocześnie związany z wieloma ligandami. Może to zaowocować samoorganizacją złożonych struktur supramolekularnych, takich jak klatki, kratki, helikaty, węzły i wiele innych, a także interesujących materiałów, takich jak intensywnie badane w ostatnich latach krystaliczne i porowate polimery koordynacyjne, zwane MOF-ami (z angielskiego *Metal-Organic Frameworks*).

Praca doktorska pani mgr Walczak lokuje się właśnie w tym fascynującym, naszkicowanym powyżej, obszarze chemii metalosupramolekularnej i zgodnie z aktualnymi trendami w tej dziedzinie koncentruje się na relacjach między strukturą nowych kompleksów metalosupramolekularnych a ich funkcją oraz na poszukiwaniu możliwości kontrolowania zarówno struktury jak i funkcji kompleksów przy pomocy bodźców chemicznych. Myślą przewodnią pracy była synteza aktywnych katalitycznie kompleksów metali bloku d przy użyciu ligandów heteroditopowych (ambidentnych), co nawet w najprostszym przypadku kompleksowania z jednym zaledwie metalem może prowadzić do wielości struktur, różniących się od siebie znacząco właściwościami fizykochemicznymi i aktywnością katalityczną. Ligandy te zostały wybrane w taki sposób, aby można było aktywować i dezaktywować ich poszczególne miejsca wiążące poprzez dodatek zasady albo kwasu. W założeniu można by w ten sposób odwracalnie modulować aktywność katalityczną układu przy pomocy prostego bodźca chemicznego. Jest to niewątpliwie bardzo ciekawe i oryginalne podejście do problemu kontroli przebiegu reakcji chemicznych.

Na pracę składają się trzy publikacje w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, opatrzone obszernym komentarzem w języku polskim. Komentarz ten zawiera m.in. streszczenia pracy w języku polskim oraz angielskim, założenia i cele badawcze pracy, dwudziestostronicowy zarys literatury przedmiotu, omówienie wyników badań przedstawionych w trzech publikacjach składających się na rozprawę (42 strony), a także podsumowanie i wnioski oraz spis odnośników.

Część literaturowa komentarza zawiera zwięzłe przedstawienie najbardziej ogólnych pojęć i koncepcji pojawiających się w pracy, takich jak chemia supramolekularna



UNIVERSITY  
OF WARSAW

Faculty of Chemistry



i metalosupramolekularna, samoorganizacja czy ligandy ambidentne, po czym od razu przechodzi do szczegółowych zagadnień bezpośrednio związanych z tematem pracy. Moim zdaniem brakuje w niej przykładów układów metalosupramolekularnych, których strukturę i właściwości można odwracalnie modulować bodźcami chemicznymi lub fizycznymi, ze szczególnym uwzględnieniem układów katalitycznych i regulacji osiągananej przez dodatek kwasu lub zasady. Czytelnik pozbawiony tego tła może nie być w stanie poprawnie ocenić stopnia nowatorskości badań własnych Doktorantki.

Omówienie wyników badań rozpoczyna się od opisu syntezy i charakterystyki modelowych ligandów heteroditopowych używanych następnie we wszystkich trzech publikacjach składających się na doktorat. Jako te modelowe ligandy wybrano trzy znane i łatwo dostępne związki, z których każdy zawiera w swej strukturze dwa zasadniczo różne układy koordynacyjne: twardy, chelatujący układ  $\beta$ -diketonowy oraz pierścień pirydynowy z pojedynczym atomem donorowym o pośredniej twardości. Związki te można łatwo otrzymać w jednoetapowej syntezie na skalę gramów. Z rozprawy dowiadujemy się, że literaturowe przepisy na ich syntezę i oczyszczanie zostały przez doktorantkę udoskonalone, ale brakuje w niej opisu tej optymalizacji i nie jest jasne, na czym właściwie te udoskonalenia polegały.

Pierwsza i najważniejsza, moim zdaniem, publikacja składająca się na doktorat pokazuje, jak przez odpowiedni dobór warunków można selektywnie otrzymywać kompleksy palladowe skoordynowane albo fragmentem  $\beta$ -diketonowym liganda, albo jego końcem pirydynowym. Co więcej, pokazano w niej również, że oba te typy kompleksów daje się w sposób odwracalny przekształcać w siebie nawzajem poprzez dodatek kwasu i zasady. Ponadto, badania spektroskopowe w roztworze ujawniły, że kompleksy bis( $\beta$ -diketonowe) występują w postaci dwóch izomerów: *cis* i *trans*. Choć Doktorantka w dysertacji pisze, że wielokrotne próby ich wyodrębnienia w czystej formie zakończyły się niepowodzeniem, to jest w tym stwierdzeniu chyba zbyt skromna: udało się przecież wyhodować monokryształ, w którym występuje wyłącznie forma *trans*.



UNIVERSITY  
OF WARSAW

Faculty of Chemistry



Bardzo ciekawe wyniki otrzymano również badając aktywność katalityczną tych kompleksów w reakcjach Suzuki-Miaury (SM). Okazało się, że obojętne elektrycznie kompleksy bis( $\beta$ -diketonowe) palladu są bardzo aktywnymi katalizatorami tych reakcji, o aktywności porównywalnej, a nawet lepszej od innych powszechnie stosowanych katalizatorów palladowych, a do tego stabilnymi w obecności powietrza i wody.

Niestety, porównanie ich aktywności z kompleksami kationowymi, w których ligand wykorzystuje do wiązania palladu swój koniec pirydynowy, okazało się niemożliwe, bowiem w zasadowych warunkach reakcji SM przekształcają się one w kompleksy bis( $\beta$ -diketonowe). Z tego też względu problematyczne okazało się udowodnienie, że poprzez dodatek kwasu czy zasady można przełączać kompleksy palladowe między formą aktywną i nieaktywną katalitycznie. W rzeczywistości, aby zatrzymać reakcję konieczne było dodanie stechiometrycznej, a nie tylko „katalitycznej” ilości kwasu, co z pewnością zatrzymałoby ją w każdym przypadku, niezależnie od zastosowanego katalizatora. Problem ten ominięto w elegancki sposób pokazując, że w odróżnieniu od zwykłych ligandów monotopowych zastosowanie ligandów heteroditopowych umożliwia wznowienie reakcji poprzez ponowne dodanie zasady. Trudno się jednak oprzeć wrażeniu, że nie jest to dokładnie to, o co od początku chodziło w tych badaniach. Również brak eksperymentu kontrolnego, w którym próbę zatrzymania i wznowienia reakcji podjęto by wobec typowego katalizatora reakcji SM wraz z dodatkiem zwykłej pirydyny pozostawia niedosyt oraz wątpliwości, czy heteroditopowy (ambidentny) charakter liganda w kompleksie katalitycznym rzeczywiście prezentuje jakieś unikalne zalety z punktu widzenia katalizy.

Niezależnie od tych trudności uważam, że jest to bardzo ciekawa i wartościowa praca, w której (zgodnie z oświadczeniami współautorów) Doktorantka wykonała 100% prac eksperymentalnych i wykazała się biegłością nie tylko w typowych technikach chemii supramolekularnej, ale również w rentgenowskiej analizie strukturalnej monokryształów i w katalizie. Jest to swoisty majstersztyk Doktorantki, wskazujący na jej wszechstronne wykształcenie i opanowanie szerokiego spektrum technik badawczych.



UNIVERSITY  
OF WARSAW

Faculty of Chemistry



Celem drugiej z kolei pracy, składającej się na recenzowaną rozprawę doktorską, było otrzymanie analogicznych kompleksów jak poprzednio, tyle że z platyną w roli jonu centralnego. W odróżnieniu od kompleksów palladu kompleksy platyny są inertne, co utrudnia ich wzajemną interkonwersję, ale za to mogłoby pozwolić na zbadanie każdego z nich zarówno w warunkach kwaśnych, jak i zasadowych. Niestety, udało się otrzymać jedynie kompleksy „pirydynowe”, posiadające wolne ugrupowania  $\beta$ -diketonowe (w formie enolowej). Próba ich zdeprotonowania trietyloaminą w roztworze chloroformowym mogła jednak zostać, moim zdaniem, błędnie zinterpretowana. Zanik sygnału protonu enolowego w widmie  $^1\text{H}$  NMR nie jest ostatecznym dowodem na ilościowe zdeprotonowanie kompleksu, bo można go też wytłumaczyć wymianą na deuter i/lub skrajnym poszerzeniem wskutek częściowego zdeprotonowania i wymiany z sygnałem NH sprotonowanej trietyloaminy. Brak znaczących zmian w przesunięciach chemicznych pozostałych protonów w widmie również świadczy przeciwko poczwórnemu zdeprotonowaniu kompleksu. Stopień zdeprotonowania można by było lepiej ocenić na podstawie przesunięć chemicznych protonów trietyloaminy, ale nie zostały one pokazane w pracy. Możliwe więc, że zastosowanie mocniejszej niż trietyloamina zasady pozwoliłoby skutecznie planowaną interkonwersję kompleksów platynowych.

Struktury otrzymanych kompleksów platynowych zostały wnikliwie zbadane w roztworze metodami spektroskopowymi, a także w ciele stałym za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Wykazano przy tym, że w niepolarnych rozpuszczalnikach tworzą one kontaktowe pary jonowe z przeciwjonami azotanowymi i uzyskano interesujący wgląd w ich strukturę. Jednak przy omawianiu tej struktury padło stwierdzenie (s. 68), z którym nie mogę się zgodzić, a mianowicie, że aniony te oddziałują z kationem Pt(II) wyłącznie przez siły dyspersyjne. Sądzę, że dominującym oddziaływaniem przyciągającym jest tu jednak oddziaływanie kulombowskie pomiędzy kationem i anionem.

Co ciekawe, wyniki tych badań zdają się sugerować, że przeciwjony mogą mieć znaczący wpływ na aktywność katalityczną otrzymanych przez Doktorantkę kompleksów kationowych. Warto by było sprawdzić, jak wymiana jonów azotanowych na słabiej



UNIVERSITY  
OF WARSAW

Faculty of Chemistry



koordynujące i bardziej lipofilowe aniony wpłynęłyby na aktywność katalityczną tych kompleksów.

Otrzymane kompleksy platyny wykazały bardzo interesujące właściwości katalityczne w reakcji hydrosililowania olefin. Kompleksy te nie tylko są bardzo aktywnymi i wysoce regioselektywnymi katalizatorami, ale też są odporne na tlen i wilgoć. Co szczególnie interesujące, obecność w ich strukturze wolnych ugrupowań  $\beta$ -diketonowych korzystnie wpływa na ich aktywność katalityczną. Mam więc nadzieję, że badania te, wykonane we współpracy z zespołem dr. hab. Grzegorza Hreczycho, będą kontynuowane i że uda się wyjaśnić tę intrygującą obserwację.

W trzeciej i ostatniej pracy z cyklu, wykonanej we współpracy z grupami prof. Floriana Monniera oraz prof. Marca Taillefera, pokazano, że te same heteroditopowe ligandy, których kompleksy palladowe i platynowe były przedmiotem badań w poprzednich dwóch publikacjach, tworzą z solami miedzi (I) aktywne katalizatory reakcji aminowania halogenków arylowych wodnym roztworem amoniaku. Współudział Doktorantki w powstaniu tej publikacji był mniejszy niż w pierwszych dwóch, sądząc po trzecim miejscu na liście autorów, i obejmował syntezę ligandów oraz współudział w przeprowadzeniu testów katalitycznych, interpretacji badań NMR i przygotowywaniu publikacji do druku. Publikacja ta skupia się na optymalizacji warunków reakcji katalitycznych i porównaniu aktywności katalitycznej trzech modelowych ligandów, a także na zbadaniu zakresu i ograniczeń metody. Uzyskane wyniki są bardzo obiecujące i konkurencyjne w stosunku do dotychczasowych metod, ale w pracy brakuje badań nad strukturą powstających *in situ* kompleksów miedziowych i w związku z tym nie było możliwe powiązanie ich struktury z aktywnością katalityczną. Udało się jednak pokazać, że ligand, w którym pirydynowy atom azotu znajduje się w położeniu „*orto*” do układu  $\beta$ -diketonowego, wyraźnie góruje aktywnością nad pozostałymi dwoma. Sugeruje to, że heteroditopowy charakter liganda może mieć w tej reakcji znaczenie.

Podczas lektury pracy zanotowałem kilka uwag dotyczących języka pracy i terminologii, które chciałbym polecić rozważyć Doktorantce. Praca w większości jest napisana



UNIVERSITY  
OF WARSAW

Faculty of Chemistry



profesjonalnym językiem, zrozumiale i jednoznacznie. Niestety, zawiera też bardzo wiele drobnych błędów o charakterze literówek, oraz kilka błędów o bardziej merytorycznym charakterze. Na stronie 78 nie widać większej części tabeli nr 3. Co najmniej w dwóch miejscach założenia pracy są mylone z celami, np. na stronie 61 czytamy: „Głównym założeniem pracy było wykazanie aktywności katalitycznej kationowych metaloligandów platynowych oraz określenie wpływu wolnej grupy  $\beta$ -diketonowej na wydajność procesu hydrosililowania olefin”. Zapewne przejęzyczeniem jest też sformułowanie ze strony 38: „Literatura dotycząca reakcji SM jest jednak szczątkowa (...)”. W pracy wielokrotnie pojawia się niepoprawne sformułowanie „zmiany kwasowo-zasadowe” oraz bardzo wątpliwe: „właściwości strukturalne”. Powyższe uwagi dotyczą jednak tylko komentarza do publikacji, które stanowią rdzeń rozprawy; w samych publikacjach nie znalazłem żadnych błędów.

Podsumowując, badania opisane w rozprawie dotyczą bardzo aktualnej problematyki na pograniczu dwóch prężnie rozwijających się dziedzin współczesnej nauki – chemii metalosupramolekularnej i katalizy. O wysokiej jakości i znaczeniu uzyskanych wyników świadczy fakt ich opublikowania w renomowanych czasopismach międzynarodowych o wysokich współczynnikach wpływu, jakimi z pewnością są *Inorganic Chemistry* i *Journal of Catalysis*. Warto przy okazji dodać, że oprócz trzech prac składających się na niniejszą rozprawę Doktorantka ma w swoim dorobku jeszcze 10 innych publikacji, w tym w tak prestiżowych periodykach jak *Nature Chemistry*, *Nature Communications*, *Chemical Communications* i *Chemistry – A European Journal*. Niewątpliwie brała więc czynny udział w badaniach na najwyższym poziomie, w tym również w ramach stażów zagranicznych w prestiżowych ośrodkach zagranicznych: na Uniwersytecie Cambridge i w Instytucie Karola Gerhardtta w Montpellier. Pani mgr Walczak kierowała też grantami Preludium i Etiuda z NCN. Wszystko to razem świadczy o wszechstronnym wykształceniu i samodzielności Doktorantki.

Tak więc oceniając zawartość merytoryczną, jakość i poziom prac naukowych składających się na niniejszą rozprawę uważam, że recenzowana rozprawa spełnia wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Stopniach Naukowych i Tytułe



UNIVERSITY  
OF WARSAW

Faculty of Chemistry



Naukowym. Wnoszę więc do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie pani mgr Walczak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Michał Chmielewski