

UNIwersytet IM. A. MICKIEWICZA
WYDZIAŁ CHEMII
ZAKŁAD CHEMII METALOORGANICZNEJ
Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
tel. (61) 8291-366, (61) 8291-509, fax: (61) 8291-508
e-mail: marcinb@amu.edu.pl, www.metalorg.amu.edu.pl
Prof.dr hab.Bogdan Marciniak
Członek rzeczywisty PAN

Ocena pracy doktorskiej mgr Moniki Wałęsy-Chorab
zatytułowanej „Efektywność nowych N-heterocyklicznych ligandów
w samoorganizacji kompleksów jonów metali przejściowych”

Architektury supramolekularne to spektakularna nazwa kompleksów jonów metali przejściowych otrzymanych („szytych na miarę”) w wyniku w miarę przewidywalnych oddziaływań kowalencyjnych i niekowalencyjnych (tzw. samoorganizacji) z ligandami organicznymi. Związki supramolekularne jako bardzo dobre przykłady nanomateriałów mają duże potencjalne możliwości zastosowań rozszerzając w naturalny sposób formalne obszary związków koordynacyjnych i metaloorganicznych. Dlatego też podjęcie badań nad syntezą nowych kompleksów supramolekularnych jonów metali przejściowych z nowymi ligandami typu terpirydyny i tetrapirydyny uważam, za w pełni merytorycznie uzasadnione.

Praca doktorska wykonywana pod kierunkiem dr hab. Violetty Patroniak, profesora Uniwersytetu im.A.Mickiewicza jest w rzeczywistości rozwinięciem badań Promotorki z zakresu chemii supramolekularnej, rozpoczętej w laboratorium Profesora Jean Marie Lehna – laureata Nagrody Nobla.

Cel pracy jest sformułowany przez doktorantkę bardzo lakonicznie jako otrzymywanie różnorodnych związków supramolekularnych poszerzających bibliotekę tego typu pochodnych o specjalnych właściwościach.

W części literaturowej nazwanej przez autorkę „Częścią teoretyczną” zamieszczony jest opis metody Stille'a syntez ligandów N-heterocyklicznych oraz opis podstawowych typów związków supramolekularnych wraz z przykładami ich zastosowań.

Wydaje się, że dopiero w tym miejscu, w świetle aktualnego stanu wiedzy (rodzaju i typów struktur, w szczególności N-heterocyklicznych), powinien być sformułowany cel pracy.

Jest to praca z obszaru syntezy chemicznej, tj. syntezy organicznej sześciu N-heterocyklicznych ligandów oraz w następnej kolejności syntezy określonych kompleksów metali przejściowych z tymi ligandami wraz z ich charakterystyką spektroskopową, głównie IR, MS i rentgenostrukturalną. Polipirydynowe ligandy otrzymano z wykorzystaniem reakcji sprzęgania Stille'a, ale nie znalazłem uzasadnienia, dlaczego tę metodę sprzęgania wybrano do syntez ligandów.

W części eksperymentalnej doktorantka umieściła spis stosowanych odczynników oraz używanej aparatury do badań fizykochemicznych i analitycznych koncentrując się na szczegółowym opisie syntez ligandów i kompleksów wraz z ich charakterystyką spektroskopową i analityczną. W tej części brakuje metodologii rentgenowskiej analizy strukturalnej (danych krystalograficznych również nie zamieszczono w pracy). W części „Wyniki i dyskusja” doktorantka omawia po kolei sześć typów ligandów prezentując na schematach (bardzo dobre ilustracje!) poszczególne typy kompleksów tworzonych z danymi ligandami. Niepotrzebnie dwukrotnie w „Części eksperymentalnej” i w „Wynikach i dyskusji” autorka przedstawia te same zestawy równań ilustrujących syntezy ligandów.

Ligandy imidazolowy i N₂O-donorowy typu zasad Schiffa otrzymano zgodnie z literaturą w wyniku dwu (L²) lub jedno (L³) etapowej reakcji kondensacji odpowiedniej aminy z odpowiednim aldehydem. Cztery ligandy polipirydynowe doktorantka zsyntezowała z wykorzystaniem reakcji sprzęgania Stille'a w większości w wyniku wieloetapowych syntez udowadniając, że poznała tajniki syntezy organicznej poprzez związki metałoorganiczne. Spośród sześciu nowych ligandów udało określić się dwie struktury tych związków organicznych metodą rentgenowską.

Jednakże podstawowym celem badawczym doktorantki było zsyntezowanie całej gamy kompleksów supramolekularnych metali przejściowych przy wykorzystaniu zdolności koordynacyjnych jonów metali i rodzaju przeciwjonu. Imponująca jest ilość 94 takich kompleksów, a także, w większości ich charakterystyka metodami spektroskopowymi, za pomocą analizy elementarnej oraz (27) - analizy rentgenostrukturalnej. W tym zakresie praca


należy do wyróżniających. Jest to obszerny materiał badawczy, który z konieczności został tylko częściowo wykorzystany (w ramach pracy doktorskiej) dla udowodnienia tezy zawartej w celu pracy, tj. poszerzenia biblioteki indywidualów chemicznych o specjalnych właściwościach. W rzeczywistości w pracy doktorskiej zostały umieszczone podstawowe badania fotochemiczne, a w szczególności elektronowych widm absorpcyjnych oraz emisyjnych otrzymanych kompleksów z badanymi chromoforami w porównaniu z właściwościami samych ligandów (np. kompleksu 63 z L⁴, 93 z L⁶, 29 z L⁶). Kompleks 14 Zn(L¹)Cl₂ wykazując silną luminescencję w roztworze acetonitrylowym i najwyższą wartość wydajności kwantowej jest zapewne dobrym kandydatem do dalszych badań luminescencyjnych i elektroluminescencyjnych. Przedmiotem dotychczasowych publikacji doktorantki w oparciu o wyniki badań zamieszczone w pracy są kompleksy metali przejściowych i pierwiastków ziem rzadkich z ligandem L¹ – 3 publikacje i z ligandem HL³ – 1 publikacja (*Polyhedron, J.Rare Earths*). Zatem potencjał syntetyczny nowych supramolekularnych architektur otrzymany w ramach pracy doktorskiej oczekuje na wykorzystanie (może we współpracy z innymi zespołami) w celu otrzymania materiałów o atrakcyjnych właściwościach magnetycznych czy katalitycznych. Wspomnienie w pracy (także w podsumowaniu), że niektóre kompleksy wykazują słabe oddziaływania antyferromagnetyczne bądź selektywność (aktywność) katalityczną w reakcji hydrosililowania styrenu bez umieszczenia wyników tych badań w pracy jest pewnym nieporozumieniem, tak samo jak cytowane w pracy (lit. 191, 192, 195) publikacje zawierające wyniki zamieszczone w tej pracy, a także (lit. 194, 242) określane jako niepublikowane, które nie zostały zamieszczone w pracy doktorskiej. Ukazała się ostatnio publikacja (*Journal of Catalysis*, ze współautorstwem na pierwszym miejscu doktorantki) nt. fotokatalitycznych właściwości kompleksów Ag⁺ (nr 61) wraz z ich syntezą i strukturą, ale w pracy doktorskiej nie znajdują wyników badań fotokatalitycznych. Bardzo bogato prezentuje się dorobek krystalograficzny, który zapewne również będzie odrębnym materiałem, bowiem w pracy są przedstawione jedynie atrakcyjne efekty badań krystalograficznych bez podania szczegółowych danych.

Z obowiązku recenzenta chciałbym podkreślić, że praca doktorska mgr Moniki Wałęsy-Chorab napisana jest wyjątkowo dobrą polszczyzną i bardzo przejrzyste, a błędów

znalazłem niewiele. Większość z nich ma charakter edytorski, ale są też i błędy nomenklaturowe, np. niepoprawna nazwa aluminoksan zamiast alumoksan (str. 44).

W podsumowaniu stwierdzam, że mgr Monika Wałęsa-Chorab wykonała obszerne badania syntetyczne 94 kompleksów metali przejściowych i pierwiastków ziem rzadkich z sześcioma nowymi ligandami N-heterocyklicznymi, określając ich podstawowe właściwości spektralne i spektroskopowe, a w 27 przypadkach rozwiązano ich struktury krystaliczne. Całość materiału syntetycznego stanowi zasadnicze novum naukowe i w tym zakresie, zgodnie z założeniami pracy doktorskiej poszerza znacznie bibliotekę kompleksów supramolekularnych, a po uzupełnieniu o badania fizykochemiczne i inne, nie zawarte w tej pracy wyniki, może być podstawą następnych publikacji w dobrych i bardzo dobrych czasopismach o wysokiej randze międzynarodowej.

Jestem przekonany, że przedstawiona praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę o stopniach naukowych i wnoszę o dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Bogdan Marciniak

Poznań, 14 maja 2012 r.