

Dr hab. inż. Anna Dołęga
Katedra Chemii Nieorganicznej,
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
e-mail: anndoleg@pg.edu.pl

Gdańsk, 08.11.2019

Recenzja pracy doktorskiej mgr Mateusza Tomasza Kowalika pt. "Nowe polimery koordynacyjne ołowiu(II) i bizmutu(III) z heteroaromatycznymi łącznikami karboksylanowymi"

Termin polimery koordynacyjne obejmuje bardzo obszerną w tej chwili grupę związków, która w roku 2012 doczekała się pierwszej próby usystematyzowania nazewnictwa w wieloautorskiej pracy naukowców wywodzących się z różnych kontynentów (CrystEngComm, 2012,14, 3001-3004). Możliwość sterowania wymiarowością struktury oraz praktycznie nieskończone możliwości kombinacji jonów metali z łączącymi je organicznymi ligandami sprawiają, że liczba opisanych związków rośnie lawinowo. Dotyczy to szczególnie związków metali bloku d. Metale bloku p są nieco mniej popularnym obiektem badań i na pewno niełatwym ze względu na skłonność do hydrolizy, co skutkuje tworzeniem złożonych, często wielordzeniowych układów w roztworach wodnych oraz tworzeniem związków trudnorozpuszczalnych. Ze względu na rozmiary jonów Bi(III) i Pb(II) można się również spodziewać dużej zmienności liczb koordynacyjnych i wrażliwości powstających produktów na warunki syntezy. To ostatnie zjawisko dotyczy szczególnie jonów bizmutu(III) i układów zawierających w węzłach struktury jony bizmutu(III) scharakteryzowano do tej pory niewiele, chociaż w kilku ostatnich latach liczba polimerów koordynacyjnych zawierających jony bizmutu nieco wzrosła. Przedłożona mi do recenzji praca doktorska również przyczynia się do wzbogacenia wiedzy na ten temat i zawiera opis nowych związków koordynacyjnych ołowiu(II) oraz właśnie bizmutu(III). Praca została wykonana pod opieką dr hab. Barbary Barszcz, kierownika Zakładu Chemii Nieorganicznej i badaczki od lat zajmującej się syntezą i badaniem użytecznych właściwości nowych związków koordynacyjnych metali. Podczas własnych badań naukowych zetknęłam się z publikacjami wywodzącymi się z kierowanej przez nią grupy; opisywano w nich układy koordynacyjne jednordzeniowe w aspekcie otrzymywania nowych, potencjalnych chemioterapeutyków. W pracy doktorskiej mgr Mateusza Kowalika zainteresowania badawcze naukowców z Kielc zostały poszerzone o związki o charakterze polimerów koordynacyjnych, mogące służyć jako materiały luminescencyjne lub prekursorzy takich materiałów.

Pięknie wydana w postaci książkowej praca zawiera wszystkie podstawowe części charakterystyczne dla prac doktorskich czyli cel pracy, przegląd literatury, część doświadczalną, dyskusję wyników, wnioski i zestawienie odnośników literaturowych.

W rozdziale I zatytułowanym „Wstęp i cel pracy” doktorant pokrótce odnosi się do aktualnego stanu wiedzy na temat związków koordynacyjnych ołowiu(II) i bizmutu(III) oraz ich aplikacji, a ponadto przedstawia zestaw ligandów, które będą mu służyć do otrzymywania związków koordynacyjnych. Wszystkie te ligandy zawierają heteroaromatyczne pierścienie podstawione grupą karboksylową; są to pochodne tiofenu, imidazolu, pirazolu, pirolu, pirydyny, pirymidyny i pirazyny. Spośród tych związków tylko pochodne tiofenu zawierają w układzie heterocyklicznym atomy siarki zamiast

atomów azotu. Mam w związku z tym do autora pracy pytanie: czy użycie pochodnej tiofenu zamiast heterocyklicznych związków azotowych może prowadzić do odmiennego sposobu koordynacji używanych jonów metali oraz czy planując użycie tiofenu spodziewał się otrzymania związków o szczególnych właściwościach? Ponadto autor pracy doktorskiej we wstępie przeciwstawia jony ołowiu(II) jonom bizmutu(III) pisząc o toksyczności tych pierwszych, zaś terapeutycznym zastosowaniu tych drugich. Rzeczywiście tak jest i jest to dość ciekawe biorąc pod uwagę sąsiedztwo obu pierwiastków w układzie okresowym. Jak Pan uważa – jakim właściwościom tych pierwiastków należy przypisać tak różne dla człowieka znaczenie obu jonów? Ponadto, jaka ważna „granica” w układzie okresowym przebiega właśnie pomiędzy ołowiem a bizmutem? Odpowiedzi na dwa powyższe pytania brakowało mi nieco we wstępie.

Część teoretyczna poświęcona została trzem zagadnieniom natury ogólnej mającym związek z tematyką pracy doktorskiej, wyliczam je poniżej i były to:

- wpływ wolnej pary elektronowej (tzw. biernej pary elektronowej) na geometrię kompleksów Pb(II) oraz Bi(III);
- topologia polimerów koordynacyjnych
- oddziaływania niekowalencyjne stabilizujące struktury krystaliczne polimerów koordynacyjnych.

Ten rozdział pracy zawiera wiele ważnych definicji, którymi posługuje się potem doktorant w opisie badań własnych. Część z opisanych przez doktoranta pojęć była również dla mnie nowa, ponieważ odnoszą się one do bardzo nielicznej grupy pierwiastków. I tak określenie „geometria holodirected” lub „hemidirected” dotyczy tylko kilku pierwiastków metalicznych bloku p, czyli talu(I), cyny(II), ołowiu(II) i bizmutu(III). Pierwiastki te charakteryzują się obecnością wolnej pary elektronów walencyjnych mogących osadzać orbital molekularny o rozmaitej hybrydyzacji. Czynniki mające wpływ na hybrydyzację elektronów ns^2 w kompleksach powyższych jonów metali doktorant drobiazgowo opisał i dodatkowo podsumował w postaci czytelnej tabeli (Tabela 2).

Kolejne zagadnienie ogólne, z którym zmierzył się doktorant to problem opisu trójwymiarowej struktury polimerów koordynacyjnych. Ze względu na stopień złożoności struktur układów typu MOF i niedostatek polskiej nomenklatury dla omawianych zagadnień było to naprawdę trudne zadanie. Doktorant bardzo dobrze poradził sobie z przedstawieniem najistotniejszych cech opisu topologii złożonych struktur, tworząc na rzecz tego opisu nowe określenia w języku polskim. Tak powstały określenia dołączalność oraz złącze, łącznik n -dołączalny. Przyznam, że dla mnie te określenia są dosyć dziwne, ponieważ nie spotkałam się do tej pory z rzeczownikiem dołączalność i przymiotnikiem dołączalny. Być może doktorant stworzył w ten sposób nowe określenia, które przyjmą się w literaturze przedmiotu. W polskich opracowaniach, z którymi się zetknęłam (głównie były to prace doktorskie) autorzy radzili sobie z przedstawianiem tego typu struktur przy pomocy dłuższych opisów. O ile jednak godzę się z zastosowaniem tej nowej nomenklatury, to zwracam uwagę na to, iż zarówno w tym jak i kolejnym podrozdziale części teoretycznej doktorant nadużywa określenia pierwszo- lub drugorzędowy. W rozdziale 2.2 na stronie 35 wystarczyłoby napisać o dwóch rodzajach uproszczeń, zamiast o uproszczeniach pierwszo- i drugorzędowych. Nie zetknęłam się również w literaturze chemicznej z pierwszo- i drugorzędowymi wiązaniami czy też sferą koordynacyjną – znam tylko pierwszo-, drugo-, trzecio- a nawet czwartorzędowe atomy węgla oraz pierwszo-, drugorzędową etc. strukturę białek. Mówimy o pierwszej i drugiej (nie drugorzędowej) sferze koordynacyjnej oraz o krótkich i długich wiązaniach, porównując długości wiązań do pewnych statystycznych średnich opracowanych zwykle na podstawie danych krystalograficznych.

W przedostatnim rozdziale części teoretycznej mgr Kowalik przedstawił rolę oddziaływań niekowalencyjnych w tworzeniu struktury krystalicznej związków koordynacyjnych szczególną uwagę poświęcając oddziaływaniom opisywanym od stosunkowo niedawna, czyli wiązaniami halogenowym i pokrewnym im, prawdopodobnie słabszym oddziaływaniom, chalkogenowym, pniktogenowym i tetrelowym. Te przedostatnie autor za literaturą angielskojęzyczną nazywa pniktogenowymi, ale azotowce bywają (bardzo rzadko) nazywane w języku polskim pniktogenami więc może jednak pniktogenowe? Wszystkie te oddziaływania powstają na skutek anizotropii gęstości elektronowej atomów odpowiednich grup układu okresowego. Dodatkowo mgr Kowalik zauważył pojawienie się, dosłownie w ostatnich kilku latach, nowych rodzajów wiązań międzycząsteczkowych z udziałem atomów wodoru. Doktorant poprawnie definiuje różne rodzaje oddziaływań międzycząsteczkowych sięgając do odpowiednich źródeł, w których po raz pierwszy wyodrębniono poszczególne interakcje. Przytacza również szereg przykładów ilustrujących występowanie wiązań międzycząsteczkowych opierając się na nowych i najnowszych pracach oryginalnych. Ogółem w rozdziale 2.3 zacytował ponad 60 publikacji głównie z ostatnich 10 lat.

Rozdziały 2.1-2.3 uważam za bardzo cenne źródło informacji powiązanych z przedmiotem badań doktoranta – szczególnie dotyczy to rozdziału 2.3, w którym przytoczono najnowszą klasyfikację wiązań międzycząsteczkowych, i który ma przez to charakter bardziej ogólny.

Część teoretyczną zamyka przegląd danych strukturalnych związków koordynacyjnych Pb(II) i Bi(III) z ligandami karboksylanowymi zawierającymi pierścienie heterocykliczne. Pomimo, iż wyjątkowo starannie opracowana graficznie w postaci kolorowych tabel, ta część opracowania literaturowego podobała mi się najmniej, gdyż stanowi listę związków wraz z ich właściwościami nie zamkniętą przez żadne końcowe wnioski odnoszące się do podjętego tematu pracy. W ramach podjętego przeglądu należałoby poszukać odpowiedzi na rozmaite pytania:

- czy jakakolwiek z opisanych metod syntezy, uwzględniając prekursory jonów metalu, rozpuszczalniki, etc., wydaje się szczególnie wydajna/tania/prowadzi do szczególnych rodzajów struktury?
- czy użycie pięcio/sześciocłonowego pierścienia heterocyklicznego lub związków O/N-heterocyklicznych definiuje strukturę związku?
- do czego mogą służyć nanocząstki PbO/Bi₂O₃ - czy opisane w przytaczanych przez Pana pracach kompleksy ołowiu(II) oraz bizmutu(III) generują podczas rozkładu nanocząstki o szczególnej morfologii i szczególnych właściwościach?

Chociaż takiego podsumowania w rozdziale 2.4 zabrakło, autor pracy wykazał się znakomitą umiejętnością wyszukiwania i samodzielnego prezentowania słownego i graficznego danych rentgenostrukturalnych, co sam zresztą podkreśla na stronie 55 wytłuszczonym krojem pisma, a ja jako recenzentka pracy całkowicie się z tą opinią zgadzam.

Część doświadczalna zamieszczona w rozdziale 3 obejmuje zwięzły i merytoryczny opis syntez i metod fizykochemicznych stosowanych do scharakteryzowania otrzymanych związków. Opis syntez jest wystarczająco dokładny. Autor pracy unika zbędnych powtórzeń i jeżeli stosuje metodę analogiczną do już opisanej, wówczas odwołuje się do poprzedniego opisu. Otrzymanie czystego preparatu z określoną wydajnością zostało za każdym razem potwierdzone przy pomocy odpowiedniego zestawu analiz czyli wyznaczenia składu pierwiastkowego CHNS i porównania go z wartością obliczoną dla proponowanego wzoru rzeczywistego, spektroskopii w podczerwieni oraz przede wszystkim dyfrakcji rentgenowskiej monokryształów. Dla 12 otrzymanych nowych związków koordynacyjnych wykonano również pomiary termogravimetryczne i zbadano właściwości

fluorescencyjne. Ponadto doktorant przeprowadził analizę topologii polimerów koordynacyjnych i analizę oddziaływań międzycząsteczkowych za pomocą powierzchni Hirshfelda. Wreszcie dla związków Bi(III) zbadano ich aktywność bakteriostatyczną wobec bakterii *Helicobacter pylori* w hodowli *in vitro*, zaś dla związków ołowiu(II) aktywność wobec szeregu szczepów bakteryjnych.

Otrzymane wyniki omówiono w rozdziale 4 odnosząc się po kolei do wszystkich otrzymanych związków. Analizę widm w podczerwieni oraz struktur krystalograficznych uważam za całkowicie poprawną. Opisom struktur i topologii polimerów koordynacyjnych towarzyszą bardzo czytelne, ilustracje, które pozwalają prześledzić: sposób koordynacji liganda, wielościany koordynacyjne sfery koordynacyjnej metalu w obrębie struktury molekularnej, oddziaływania międzycząsteczkowe i wreszcie topologię polimeru. Oddziaływania międzycząsteczkowe zostały drobiazgowo scharakteryzowane na podstawie danych rentgenostrukturalnych i dodatkowo zwizualizowane przy pomocy powierzchni Hirshfelda obliczonych w programie Crystal Explorer.

Zaintrygowały mnie natomiast wyniki analizy termicznej. Chciałbym zapytać na jakiej podstawie identyfikował doktorant pozostałość po rozkładzie termicznym związków koordynacyjnych? Czy zostały wykonane jakiegokolwiek analizy jakościowe tej pozostałości? Zdaniem doktoranta produktem tych rozkładów były bardzo różne związki – PbO, Pb₂O₃, PbO₂ lub też pierwiastkowy ołów. Zaskoczył mnie ten wynik ponieważ w każdym przypadku rozkład prowadzono w tej samej atmosferze (utleniającej – powietrza) – czemu zatem stopień utlenienia ołowiu miałby się tak bardzo zmieniać? Czy mogą to wywoływać związane z ołowiem ligandy? Proszę mgr Kowalika o rozważenie tego problemu np. w odniesieniu do rozkładu polimerów koordynacyjnych 3 i 4. W Tabeli 13 doktorant sugeruje, że produktem końcowym rozkładu tych związków jest PbO₂, a ja chciałabym przypomnieć, że związek ten jest w tak wysokich temperaturach nietrwały i ulega rozkładowi z wydzielaniem tlenu już od około 300 °C, zaś analizę prowadzono do temperatury 500 °C! Jeżeli posługiwał się Pan wyłącznie kryterium masy molowej to chciałabym, żeby porównał Pan masy molowe siarczku i ditlenku ołowiu i zastanowił się czy na tej podstawie można oba związki rozróżnić (polimery koordynacyjne 3 oraz 4 zawierają siarkę w cząsteczkach liganda).

Właściwości fluorescencyjne badanych związków doktorant zilustrował przy pomocy widm fluorescencji, które nazywa trójwymiarowymi. Ponieważ ja dostrzegam tylko dwa wymiary (nie podano, albo nie umiem znaleźć legendy dotyczącej pojawiających się na widmach kolorów) to prosiłabym doktoranta o krótkie wyjaśnienie jak należy te widma odczytywać. Obliczenia DFT pozwoliły na powiązanie długości fali emitowanego promieniowania z charakterem orbitali molekularnych. Doktorant analizuje również wpływ usztywnienia struktury ligandów i tworzenia nowych oddziaływań międzycząsteczkowych w polimerach koordynacyjnych na znaczący wzrost emisji związków kompleksowych w porównaniu z wyjściowymi ligandami. Niektóre z badanych związków wykazywały intensywną emisję i te będą prawdopodobnie dalej badane.

Badania mikrobiologiczne pozwoliły doktorantowi stwierdzić, iż związki bizmutu(III) wykazują typową dla tego metalu aktywność wobec *Helicobacter pylori*.

W rozdziale 4 powtarzają się dwa określenia, które uważam za nieelegancki żargon. Pierwsze to zastosowane przez doktoranta do opisu widm w podczerwieni określenie „delta koordynacyjna” (str. 105 i in.). W istocie pojawienie się zmiany czy przesunięcia maksimum absorpcji często oznaczamy grecką literą delta, ale w języku polskim należałoby to zjawisko opisać jako „zmianę/przesunięcie położenia maksimum absorpcji na skutek koordynacji grupy funkcyjnej do jonu metalu” i następnie używać przypisanego do tego określenia symbolu np. $\Delta\nu_{\text{koord}}$. Czy Pan zetknął się kiedykolwiek w podręcznikach chemii fizycznej by ich autorzy pisał o delcie entalpii swobodnej, albo delcie entropii?

Postępujemy się określeniami „zmiana entalpii”, „zmiana entropii” itd. Drugim żargonowym określeniem jest użyty przez autora pracy w odniesieniu do badań rentgenostrukturalnych anglicyzm: metoda X-ray (np. str. 110, 146 i inne). Promieniowanie rentgenowskie ma swoją polską nazwę, stosowaną nawet w języku potocznym – wykonujemy zdjęcia rentgenowskie, lub w skrócie robimy sobie „rentgena”. Zresztą w opisie metody doktorant postępuje się tylko nazwą poprawną czyli „metoda dyfrakcji rentgenowskiej” lub „analiza rentgenostrukturalna” i nie bardzo rozumiem po co później w kilku miejscach używa angielskiego określenia promienie X (X-ray), które nie jest w języku polskim – przynajmniej na razie – stosowane.

Przeprowadzone przez mgr. Kowalika badania zostały podsumowane w rozdziale 5 Wnioski i perspektywy badawcze. W rozdziale tym została zaproponowana klasyfikacja otrzymanych związków według typów struktury powiązanej z hybrydyzacją atomu centralnego, co zilustrowano przy pomocy czytelnych tabel (czemu bez tytułów?). Takiego uogólnienia spodziewałabym się również w rozdziale 2.4 o czym już pisałam. Ponadto w rozdziale 5 znalazły się dodatkowe informacje dotyczące np. wstępnych badań biologicznych związków ołowiu czy dodatkowych badań właściwości emisyjnych, które doktorant chciałby przeprowadzić w przyszłości. W rozdziale tym po raz pierwszy pojawiają się określenia: polimery jednojądrowe, dwujądrowe i czterojądrowe (str. 217), których w odniesieniu do polimerów koordynacyjnych nie rozumiem. Przecież polimery koordynacyjne z definicji są związkami wielojądrowymi – chciałabym zatem poprosić autora pracy o wyjaśnienie tych pojęć.

Bibliografia zebrana w rozdziale 6 obejmuje 238 aktualnych, bezbłędnie zacytowanych prac – głównie oryginalnych.

Ponieważ do niektórych niepoprawnych czy niezręcznych (moim zdaniem) określeń odniosłam się w treści recenzji – wątpliwości i uwagi przedstawiłam używając podkreśleń – nie będę ich na koniec ponownie wyliczać. Praca doktorska jest zredagowana wyjątkowo starannie, pięknie zilustrowana i wydana. Doktorant kompetentnie dyskutuje budowę polimerów koordynacyjnych i zależności struktura-aktywność dla otrzymanych przez siebie związków, postępując się przy tym wieloma technikami i specjalistycznym oprogramowaniem, czego nauczył się podczas kilku doktorskich staży. Wyniki uzyskanych badań zostały opublikowane w czasopismach obiegu międzynarodowego; mgr Mateusz Kowalik jest współautorem 5 publikacji z listy JCR, trzech rozdziałów w monografiach, 9 zgłoszeń konferencyjnych. Ze względu na to, iż Doktorant jest początkującym naukowcem nieco zdumiewa mnie informacja o wykonaniu przez doktoranta 23 recenzji artykułów z czasopisma Journal of Solid State Chemistry. Jest to imponująca liczba recenzji w tak krótkim czasie – zakładam, że jako doktorant I roku Studiów Doktoranckich mgr Kowalik nie otrzymywał jeszcze publikacji do recenzji. Doktorant uczestniczy ponadto w rozmaitych pracach organizacyjnych macierzystego wydziału

Stwierdzam, iż przedstawiona mi do oceny praca spełnia wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki wraz z późniejszymi zmianami i w związku z tym wnioskuję o dopuszczenie mgr Mateusza Kowalika do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto ze względu na wysoki stopień złożoności opisanych w rozprawie badań w połączeniu z samodzielną, niezwykle wnikliwą interpretacją uzyskanych wyników wnoszę do Rady Dyscypliny Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Mateusza Kowalika.

Anna Dolega