



POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
tel.: 22 234 7507, 22 234 5758, fax 22 628 27 41,
e-mail: dziekan@ch.pw.edu.pl



Warszawa, 04.11.2019 r.

Dr hab. inż. Wanda Ziemkowska, prof. Uczelni

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

Promotor: dr hab. Barbara Barszcz, prof. Uczelni

Promotor pomocniczy: dr Joanna Masternak

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach

Związki powstałe w wyniku połączenia centrów metalicznych poprzez różnorodne związki organiczne stanowiące rolę mostków, takie jak trójwymiarowe struktury porowate typu MOF (ang. metal-organic framework), porowate organiczne ciała stałe z mocnymi kowalencyjnymi wiązaniami typu COF (ang. covalent organic frameworks), polimery koordynacyjne i organiczno-nieorganiczne związki hybrydowe stanowią obecnie olbrzymią grupę intensywnie badanych materiałów, o czym świadczy wciąż wzrastająca liczba publikacji. Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr Mateusza Tomasza Kowalika dobrze wpisuje się w ten nurt badań. Celem pracy była synteza i charakterystyka fizykochemiczna nowych polimerów koordynacyjnych ołowiu(II) i bizmutu(III) otrzymanych przy udziale heteroaromatycznych łączników karboksylanowych oraz poszukiwanie możliwości zastosowań. Temat wybrano mając na uwadze nie tylko ciekawą chemię tych polimerów koordynacyjnych ale także ich aplikacyjne możliwości. Związki bizmutu(III) stosowane były i nadal są w leczeniu objawów chorób wywołanych przez *Helicobacter*

pylori, natomiast dla toksycznych jonów ołowiu poszukuje się ligandów, które pozwolą na eliminację tych jonów z organizmu.

Pracę wykonano w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Instytutu Chemii Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach pod kierunkiem prof. Barbary Barszcz i dr Joanny Masternak jako promotora pomocniczego. Zespół Pani Profesor ma na swoim koncie wiele osiągnięć związanych z badaniem związków koordynacyjnych metali grup głównych i przejściowych i ich zastosowaniem. Praca mgr Kowalika jest interesującym rozszerzeniem prowadzonych w zespole macierzystym ważnych i unikatowych badań dotyczących wielordzeniowych związków kompleksowych. Profesjonalnie zaprojektowana i wykonana okładka pracy sprawia, że już pierwszy kontakt czytelnika z pracą jest przyjemny. Praca została napisana w układzie tradycyjnym i zawiera następujące części: *Wstęp i cel pracy*, *Część literaturowa*, *Część doświadczalna*, *Wyniki badań i dyskusja*, *Wnioski i perspektywy badawcze* i *Bibliografia*. Dodatkowo, do pracy dołączono aneks z listą dorobku naukowego w czasie studiów doktoranckich, która zawiera dane dotyczące: 5 publikacji z listy filadelfijskiej, 3 rozdziałów w monografiach, 7 komunikatów i 2 referaty na konferencjach naukowych, informację o 23 recenzjach artykułów w czasopiśmie *Journal of Solid State Chemistry*, listy realizowanych projektów badawczych, staży i szkół naukowych oraz stypendiów. W aneksie znajduje się również lista 8 organów kolegialnych Uniwersytetu, w których Doktorant był członkiem i lista rysunków i tabel.

Jony ołowiu(II) i bizmutu(III) należą do tych pierwiastków bloku p, które na zewnętrznej powłoce walencyjnej posiadają wolną parę elektronową. Na początku części literaturowej Doktorant korzystając z danych literaturowych udowodnił, że ta para elektronowa ma istotny wpływ na geometrię otoczenia koordynacyjnego w kompleksach. Jeśli para elektronowa jest stereochemicznie nieaktywna to wiązania koordynacyjne są rozłożone symetrycznie wokół centrum metalicznego i taki sposób koordynacji nazywa się „holodirected”. Natomiast w przypadku stereochemicznie aktywnej pary elektronowej wiązania koordynacyjne wokół centrum metalicznego są rozlokowane niesymetrycznie, co jest spowodowane zajęciem części przestrzeni przez parę elektronową i taki sposób koordynacji nazywa się „hemidirected”. W trakcie badań własnych Doktorant wykorzystał tę wiedzę i na podstawie rentgenograficznych badań struktury krystalicznej i obliczeń teoretycznych określił sposób koordynacji w otrzymanych związkach.

W następnej części pracy korzystając z danych literaturowych Doktorant przeanalizował zależność pomiędzy właściwościami akceptorowymi jonów ołowiu(II) i

bizmutu(III) i rodzajem ligandów zdolnych do tworzenia trwałych kompleksów oraz ich wpływie na geometrię wokół centrum metalicznego a także udział walencyjnych orbitali s i p w lokalizacji wolnej pary elektronowej i wpływ zawaad sterycznych ligandów na koordynację do jonów metali. Dalej stwierdził on, że stereochemiczna aktywność wolnej pary elektronowej na jonie metalu ma swoje bezpośrednie odzwierciedlenie w parametrach struktury krystalicznej związków kompleksowych, głównie długościach wiązań koordynacyjnych i wartościach kątów walencyjnych. Cechą charakterystyczną jest występowanie wiązań pierwszorzędowych i drugorzędowych w kompleksach. Przedstawiona w Części literaturowej wnikliwa analiza czynników wpływających na geometrię otoczenia koordynacyjnego kompleksów bizmutu(III) i ołowiu(II) pozwoliła Doktorantowi na zaplanowanie syntezy związków o pożądanej strukturze.

Następny rozdział Doktorant poświęcił topologii polimerów koordynacyjnych. Polimery koordynacyjne tworzą skomplikowane struktury, których opis jest bardzo trudny. Co prawda około 70 lat temu wprowadzono pojęcie węzłów i łączników inaczej nazywanych linkerami ale to nie rozwiązało problemów związanych z opisem topologii. Dopiero dzięki nowym programom komputerowym i stworzeniu elektronicznych baz danych stało się możliwe tworzenie i opisywanie sieci. Doktorant opisał, w jaki sposób stosując programy komputerowe i uproszczenia określa się topologię związków czyli rodzaj podstawowych sieci za pomocą symboli, które później zastosował do opisu topologii zsyntezowanych przez siebie związków.

Przy opisywaniu powstawania sieci polimerów koordynacyjnych na drodze samoorganizacji nie można zapomnieć o roli oddziaływań niekowalencyjnych, które odpowiadają za stabilizację tych sieci. Jest więc uzasadnione, że Doktorant poświęcił oddziaływaniom niekowalencyjnym aż 16 stron. Za najbardziej znane, najlepiej opisane i wywierające wpływ na układy chemiczne uważa się wiązania wodorowe. Doktorant przedstawił przykłady prostych i złożonych motywów wiązań wodorowych a także konwencjonalnych i niekonwencjonalnych wiązań wodorowych. Inne ważne wiązania dalekiego zasięgu to wiązania halogenowe, w których chlorowce występują jako kwasy Lewisa a także wiązania węglowców, pnikogenów, chalkogenów i helowców z zasadami Lewisa. Doktorant opisuje te wiązania posługując się ciekawą koncepcją „dziury σ ”, która wyjaśnia mechanizmy wielu oddziaływań. Z kolei wodorowe wiązania agostyczne i anagostyczne dotyczą głównie metaloorganicznych kompleksów metali przejściowych. Doktorant nie pominął słabych oddziaływań $\pi \cdots \pi$ stacking pomiędzy elektronami dwóch

pierścieni aromatycznych oraz metal $\cdots\pi$ odpowiedzialnych za tworzenie struktur supramolekularnych. Uważam, że rozdział poświęcony oddziaływaniom niekowalencyjnym jest najlepszy z całego przeglądu literaturowego ze względu na wnikliwą analizę podobieństw i różnic między tymi oddziaływaniami oraz dobrze dobrane przykłady struktur wielowymiarowych powstających w wyniku oddziaływań niekowalencyjnych.

Część literaturową kończy przegląd najważniejszych wybranych przez Autora polimerów koordynacyjnych opartych na ołowiu(II) i bizmucie(III). Dla wszystkich związków Autor podał substraty do syntezy, strukturę molekularną, parametry krystalograficzne, długości wiązań i upakowanie atomów w sieci krystaliczne. Doceniam wysiłek włożony w opracowanie tej części, ponieważ wszystkie rysunki zostały wykonane przez Autora na podstawie danych krystalograficznych związków z bazy CCDC. Chciałabym wspomnieć o znacznym ułatwieniu podczas czytania tej pracy doktorskiej tzn. o umieszczeniu obok terminów w języku polskim także ich odpowiedników angielskich. Wiadomo, że większość literatury chemicznej jest publikowana w języku angielskim i do angielskich nazw jesteśmy bardzo przyzwyczajeni. Podanie nazw w obydwu językach zapobiegnie ewentualnym pomyłkom. Pragnę również zaznaczyć, że bibliografia jest bardzo obszerna. Doktorant zacytował 238 pozycji literaturowych, co świadczy o bardzo dobrej znajomości literatury w tym temacie.

W części doświadczalnej Doktorant zsyntezował 8 polimerycznych S- i N-heteroaromatycznych karboksylanów ołowiu(II) i 4 polimeryczne N-heteroaromatyczne karboksylany bizmutu(III) w warunkach, które możemy zakwalifikować jako „zieloną chemię”. Związki ołowiu otrzymano stosunkowo prostą metodą, natomiast synteza związków bizmutu wymagała posłużenia się bardziej skomplikowanymi metodami ze względu na słabą rozpuszczalność w wodzie wyjściowych związków bizmutu. Wszystkie związki były krystaliczne, o czym świadczą zdjęcia kryształów umieszczone w Tabelach 8 i 9. Zostały one wszechstronnie scharakteryzowane za pomocą metod fizykochemicznych (analiza elementarna, spektroskopia IR, termogravimetria, dyfraktometria rentgenowska monokryształu i spektroskopia fluorescencyjna), obliczeniowych (analiza topologii koordynacyjnej, analiza powierzchni Hirshfelda i obliczenia kwantowo-chemiczne) i biologicznych (właściwości bakteriobójcze). Doktorant zwięźle scharakteryzował metody badawcze stosowane w pracy, a w szczególności opisał rodzaj informacji jakie uzyskiwał w celu określenia struktury i właściwości badanych związków. Umieszczenie tego rozdziału świadczy o świadomym doborze odpowiednich metod badawczych.

Analiza widm FT-IR ligandów i kompleksów tych ligandów z metalami pozwoliła na wstępne wskazanie sposobu koordynacji grup karboksylanowych, mostkowego lub chelatującego, do metalicznego centrum a także obecności skoordynowanych cząsteczek wody. Wyniki te były w dobrej korelacji z badaniami krystalograficznymi.

Wszystkie związki poddano analizie termicznej, która wykazała w jakich temperaturach rozpoczyna się rozkład związków. Jeśli związek zawierał skoordynowane cząsteczki wody, to pierwszym etapem rozkładu była dehydratacja. Związki nie zawierające wody w strukturze rozkładały się w temperaturach znacznie wyższych i rozkład rozpoczynał się od termicznej dysocjacji ligandów lub ich fragmentów. Tutaj mam pytanie do Doktoranta, czy istnieje wytłumaczenie, dlaczego w niektórych przypadkach końcowym produktem rozkładu jest tlenek metalu a w innych metal. W pracy umieszczono rysunki krzywych termicznego rozkładu, natomiast wyniki analizy skompletowano w przejrzystych tabelach, w których na podstawie procentowych ubytków mas określono rodzaj i ilość grup opuszczających.

Bardzo ważną częścią pracy było określenie wpływu wolnej pary elektronowej na centrum metalicznym na strukturę molekularną. Wcześniej na podstawie danych literaturowych Doktorant udowodnił, że obecność tej pary elektronowej może mieć istotny wpływ na otoczenie koordynacyjne metalicznych centrów. Aby określić ten wpływ Doktorant przeprowadził szczegółową analizę danych krystalograficznych z analizy rentgenostrukturalnej monokryształów i obliczeń DFT rozkładu gęstości elektronowej wokół metalicznych centrów. Analiza krystalograficzna dostarczyła informacji na temat długości wiązań i wielkości kątów, natomiast obliczenia DFT pokazały, że wolna para elektronów jest zlokalizowana na zhybrydizowanych orbitalach pd z udziałem orbitalu s . Jeżeli udział orbitalu s w lokalizacji pary elektronów jest niewielki (ok. 3-4%) a znaczny udział orbitalu p (ok. 30-40%) to wolna para okupuje chemisferę powodując zniekształcenie otoczenia koordynacyjnego. W rezultacie powstaje luka strukturalna, a otoczenie koordynacyjne przyjmuje geometrię hemidirected. Przy znaczącym udziale orbitalu s w lokalizacji wolnej pary elektronowej (ok. 20%) rozkład gęstości elektronowej jest sferyczny a otoczenie koordynacyjne wokół metalicznego centrum ma symetryczną geometrię holodirected. Dokładna analiza stopnia modyfikacji otoczenia koordynacyjnego jonu centralnego przez parę elektronową pozwoliła na stwierdzenie, że niektóre polimery posiadają metaliczne centra o typowym otoczeniu hemidirected, otoczenie innych jest holodirected ale są też takie

wykazujące średnią aktywność stereochemiczną pary elektronowej. Według mojej subiektywnej oceny ta część pracy stanowi najważniejszą część rozprawy doktorskiej.

W następnej części rozprawy doktorskiej na podstawie analizy rentgenostrukturalnej i obliczeń powierzchni Hirshfelda, Doktorant wykazał występowanie szeregu oddziaływań niekowalencyjnych dalekiego zasięgu stabilizujących struktury polimeryczne. Słusznie zauważył on, że główną rolę odgrywają tutaj konwencjonalne i niekonwencjonalne wiązania wodorowe ale są też oddziaływania słabsze jak np. $\pi \cdots \pi$ stackingowe pomiędzy heteroaromatycznymi pierścieniami. Na szczególną uwagę zasługuje fakt odkrycia rzadko spotykanych oddziaływań typu dziur sigma, w których atomy grup 14–16 pełnią funkcję kwasów Lewisa a szczególnie wiązań tetrelowych, w które zaangażowane są jony centralne Pb(II).

Chociaż zasadniczą część recenzowanej rozprawy stanowią badania podstawowe, to Doktorant podjął też udaną próbę znalezienia praktycznego zastosowania dla otrzymanych związków. Badania luminescencyjne wykazały, że dwa spośród badanych polimerów wykazują najlepsze właściwości zarówno pod względem wydajności kwantowej fluorescencji jak i szerokiego zakresu długości fali emitowanego światła. Z danych literaturowych było wiadomo, że niektóre związki bizmutu są stosowane w medycynie przeciwko bakteriom *Helicobacter pylori*. Dlatego było uzasadnione zbadanie otrzymanych związków bizmutu *in vitro* na aktywność bakteriostatyczną wobec *Helicobacter pylori*. Okazało się, że użyte ligandy są nieaktywne przeciwko tym bakteriom, natomiast polimery Bi(III) charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami antymikrobiologicznymi i mogą stanowić potencjalne lekarstwa przeciwko *Helicobacter pylori*.

Rozprawa doktorska jest napisana poprawnym językiem w sposób przejrzysty i spójny, co znacznie ułatwia śledzenie jej toku. Pracę zaopatrzone w kolorowe rysunki struktur molekularnych i krystalicznych, widm FT-IR i fluoroscencyjnych oraz krzywych rozkładu termicznego. Tabele wykonano starannie. Jedyne rysunki przedstawiające widma FT-IR są nieco za małe ale rozumiem, że Autor nie chciał powiększać objętości i tak dużej (263 strony) pracy. Obowiązkiem recenzenta jest znalezienie słabszych stron pracy. Muszę przyznać, że poza kilkoma błędami „literówkami” nie znalazłam błędów edytorskich. Jedyne w części Bibliografia znalazłam następujące drobne usterki:

Cytowanie [5] – nazwa czasopisma powinna być napisana czcionką *italic*

Cytowania [143] i [144] posiadają tylko numer początkowej strony, natomiast jest brak numeru strony ostatniej.

Poza tym mam zastrzeżenie co do tytułów rozdziałów na stronach 105, 138 i 175, w których użyto sformułowania „polimery z karboksylanami”. Moim zdaniem poprawnie powinno być „polimery z ligandami karboksylanowymi” lub „polimery z grupami karboksylanowymi”.

Podsumowując, oceniana rozprawa doktorska stanowi oryginalny i twórczy dorobek naukowy. Nie mam żadnych wątpliwości, że spełnia ona wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym i wnioskuję o dopuszczenie magistra Mateusza Tomasza Kowalika do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Poza tym moja wysoka ocena pracy sprawia, że wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej magistra Mateusza Tomasza Kowalika, co uzasadniam następująco:

1. Rozprawa doktorska jest wybitna, o czym świadczy jej bardzo wysoki poziom naukowy.
2. Zgromadzony materiał doświadczalny jest ogromny. Doktorant opanował szereg metod analitycznych aby w pełni scharakteryzować otrzymane związki.
3. Badania własne Doktoranta zostały opisane i opublikowane w postaci 5 artykułów w znakomitych czasopismach o łącznym IF = 24,233 i rozdziałach w 3 monografiach w języku polskim. Ponadto Doktorant jako osoba prezentująca przedstawił wyniki w postaci komunikatów na 3 międzynarodowych konferencjach.

Wanda Ziemkowska
Wanda Ziemkowska