



Plus ratio quam vis

1364

Prof.dr hab.Barbara Sieklucka
Kierownik Zespołu Nieorganicznych Materiałów Molekularnych
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
Ingardena 3, 30-060 Kraków, Polska
tel: +48 12 6332036, fax: + 48 12 6340515
e-mail: barbara.sieklucka@uj.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Daniela Prochowicza

p.t. "Wybrane związki kompleksowe Zn i Cu jako jednostki budulcowe polimerów koordynacyjnych"

Rozprawa doktorska Pana mgr Daniela Prochowicza wykonana została na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem prof. dr hab. Janusza Lewińskiego, kierownika Laboratorium chemii metaloorganicznej i materiałowej. Celem przedstawionej pracy doktorskiej była synteza, charakterystyka strukturalna i fizykochemiczna oraz zbadanie reaktywności nowych związków kompleksowych Zn i Cu. Ponadto zaplanowano zastosowanie tych połączeń jako bloków budulcowych do konstrukcji mikroporowatych sieci koordynacyjnych o potencjalnych zdolnościach sorpcyjnych wodoru i innych gazów. Podjęte w rozprawie prace badawcze zostały zainspirowane badaniami Promotora dotyczącymi kompleksów metaloorganicznych metali grup 12 i 13 oraz badaniami nad projektowaniem i syntezą nowych molekularnych materiałów funkcjonalnych. Zastosowanie mikroporowatych materiałów molekularnych należy do bardzo istotnych wyzwań materiałowej chemii koordynacyjnej związanych z procesami katalitycznymi, sorpcją gazów, budową sensorów i szeregu urządzeń nowej generacji. Rozprawa doktorska mgr Daniela Prochowicza dotycząca pogłębienia wiedzy dotyczącej sieci koordynacyjnych Zn(II) i Cu(I) wpisuje się więc znakomicie w nurt najbardziej aktualnych zagadnień, wnosząc istotny przyczynek do znajomości struktur krystalicznych i właściwości chemicznych oksokarboksylianów Zn(II) jako bloków budulcowych Zn-MOFs, rozszerzenia tej grupy połączeń i korelacji struktur z właściwościami katalitycznymi.

Rozprawa doktorska mgr mgr Daniela Prochowicza składa się z 6 rozdziałów. Pierwszy rozdział stanowi wprowadzenie do problemu i cel pracy. Rozdział II obejmuje przegląd

literatury. W rozdziale II.1 Autor omówił skrótowo projektowanie, otrzymywanie, topologie, właściwości i zastosowania polimerów koordynacyjnych.

Kolejny fragment (II.2) poświęcony jest układom oksocynkowym stanowiącym jednostkę budulcową 3-wymiarowych materiałów porowatych typu MOF. Zasadniczą cechą tych bloków budulcowych jest ich charakter wielordzeniowy: od dimerycznych liniowych połączeń typu $[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-O})]^{2+}$ i płaskich trygonalnych $[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-O})]^{4+}$ do największej grupy zawierającej czterocentrowy tetraedr $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$. W sieciach polimerów koordynacyjnych klastry oksocynkowe są stabilizowane dodatkowymi ligandami organicznymi, a klastry stabilizowane ligandami polikarboksyłanowymi tworzą archetypowe materiały porowate MOFs. W tym kontekście Autor zasygnalizował struktury i właściwości sorpcyjne szeregu materiałów mikroporowatych opracowanych przez O’Keeffe’a i Yaghi’ego. Interesującym, syntetycznym ujęciem tematu jest podrozdział dotyczący metod otrzymywania związku MOF-5 i połączonych z nimi właściwości właściwości sorpcyjnych. Dalej, w rozdziale II.3 Autor omawia halogenowe związki Cu(I) stanowiące bloki budulcowe polimerów koordynacyjnych. Autor przedstawił przykłady podstawowych wielordzeniowych połączeń z mostkami halogenowymi, gdzie jednostka $\text{Cu}_x\text{X}_y\text{L}_z$ tworzy rombowe układy dimeryczne oraz tetrametry o geometrii kubicznej, krzeselkowej bądź otwartego kubika. Układy dimeryczne i tetrameryczne Cu(I) stanowią węzły SBU w sieciach polimerów koordynacyjnych o topologiach 1-, 2- i 3-wymiarowych.

Uważam, że rozdziały dotyczące polimerów koordynacyjnych są istotnym, nieodzownym elementem rozprawy doktorskiej mgr Daniela Prochowicza. Za dość niefortunne uważam sformułowania: mononuklearne i dinuklearne. Również dyskusyjne są kratownice kwadratowe i prostokątne. Ważniejsze są jednakowoż pojęcia nieorganiczno-organicznymi materiałami hybrydowymi i materiałami supramolekularnymi. Zgodnie z najnowszymi sugestiami IUPAC, należało by zrezygnować z terminu nieorganiczno-organiczne materiały hybrydowe w kontekście prezentowanych zagadnień, zastępując go polimerem koordynacyjnym, siecią koordynacyjną lub, w przypadku porowatych sieci 3-D, terminem MOF, tworzonych wyłącznie za pomocą wiązań koordynacyjnych. Zgodnie z aktualną klasyfikacją, materiały supramolekularne stanowią grupę połączeń wielordzeniowych oddziaływującymi pomiędzy sobą za pomocą wiązań wodorowych, oddziaływań elektrostatycznych, π - π i van der Waalsa. Polimery koordynacyjne nie są więc materiałami supramolekularnymi *sensu stricto*. Ponadto, w przeglądzie literatury pojawiają się rysunki

bez podanych odnośników literaturowych (np. rys. II.1, II.2, schemat II.2, rys. II.8 jak również schematy i rysunki w dalszej części przeglądu literaturowego). Doktorant uznał również za istotne wprowadzenie zagadnienia mechanochemii (rozdział II.4). W interesujący, zwięzły sposób omówił tę metodę w kontekście otrzymywania kompleksów metali, polimerów koordynacyjnych i związków organicznych.

Dalsza część rozprawy, począwszy od rozdziału III, dotyczy już badań i wyników własnych Autora. W rozdziale III.2 mgr Daniel Prochowicz zawarł wyniki dotyczące opracowania efektywnej metody syntezy klastrów oksocynkowych stabilizowanych różnymi kwasami monokarboksylowymi, ich charakterystykę strukturalną i fizykochemiczną oraz przedyskutował ich reaktywność. W wyniku przeprowadzenia dwustopniowej syntezy Autor otrzymał 4 izostrukturalne tetracynkowe klastry $[Zn_4(\mu_4-O)(O_2CR)_6]$, identyczne strukturalnie z wcześniej otrzymanym przez Promotora związkiem. Autor zauważył, że parametry metryczne otrzymanych tetraedrycznych klastrów są bardzo zbliżone do analogicznych cynkowych SBU w MOF-5. Bardzo interesującym jest kolejny tetracynkowy klaster $[Zn_4(\mu_4-O)(O_2CAnt)_6(THF)_3]$, w którym jedna cząsteczka THF stanowi mostek pomiędzy 2 centrami Zn(II), tworząc pierścień Zn_2O_2 . Przeprowadzona analiza mikroporowatości i zdolności sorpcyjnych tej grupy związków wykazała praktycznie brak zdolności sorpcyjnych. Ciekawym rezultatem jest otrzymanie kompleksu $[Zn_4(\mu_4-O)(O_2CPh)_6(H_2O)(THF)] \cdot 2THF$ w wyniku reakcji $[Zn_4(\mu_4-O)(O_2CPh)_6]$ z wodą. Autor wykazał, że koordynacja dwóch dodatkowych ligandów nie powoduje znaczących zmian parametrów metrycznych wyjściowego tetraedru $[Zn_4(\mu_4-O)]^{6+}$, wskazując na dużą trwałość i elastyczność klastra. Ponadto, do wyników związanych z rozprawą (rozdz. III.3) należy również otrzymanie i charakterystyka klastra cynkowego stabilizowanego ligandem amidowym $[Zn_4(\mu_4-O)(HNO_2CPh)_6]$, izostrukturalnym z $[Zn_4(\mu_4-O)(O_2CPh)_6]$. Autor postuluje, że połączenie to jest modelowym układem nowej klasy materiałów mikroporowatych o odmiennych właściwościach sorpcyjnych i katalitycznych od klasycznych już materiałów MOF. Następnym osiągnięciem mgr Daniela Prochowicza jest synteza materiałów typu MOF przy wykorzystaniu klastra $[Zn_4(\mu_4-O)(O_2CPh)_6]$ i łączników dikarboksylowych metodą solwotermalną (rozdz. III.4). Autor otrzymał archetypowy MOF-5 oraz materiał otrzymany w wyniku reakcji $[Zn_4(\mu_4-O)(O_2CPh)_6]$ z nowym łącznikiem – kwasem 2,5-difluorometylotereftalowym $H_2BDC-(CF_3)_2$. Produkt ten nie zawiera już tetracynkowych

SBU, lecz dimeryczne jednostki typu koła łopatkowego w 2-D polimerze koordynacyjnym $[Zn_2(DMF)_2\{(CF_3)_2C_6H_2(CO)_2\}_2]$. Ważną częścią rozprawy doktorskiej jest opracowanie nowej, efektywnej metody mechanochemicznej syntezy materiału MOF-5 przy wykorzystaniu $[Zn_4(\mu_4-O)(O_2CPh)_6]$ i $[Zn_4(\mu_4-O)(HNOCPH)_6]$ z kwasem p-ftalowym. W rozdz.III.5 Autor dyskutuje właściwości mikroporowate otrzymanych produktów, które wykazują zdolność sorpcyjną wobec N_2 i H_2 , kokludując, że właściwości te są gorsze w porównaniu z oryginalnym materiałem MOF-5 Yaghi'ego otrzymanym metodą solwotermalną. Istotnym wydaje się fakt, iż proponowana metoda mechanochemiczna otwiera zupełnie nową ścieżkę otrzymywania nowatorskich materiałów mikroporowatych. W rozdz.III.6. Autor dyskutuje syntezę, budowę i właściwości związków opartych na halogenkowych solach miedzi(I) i (II). Autor opracował mechanochemiczną metodę otrzymywania homochiralnych polimerów koordynacyjnych opartych na halogenkowych solach Cu(I) i chininie QN. Autor wykazał, że w wyniku reakcji solwotermalnej CuI z QN powstał łańcuchowy homochiralny polimer koordynacyjny $\{[Cu_4(\mu_3-I)_4(QN)_2][Cu_3(\mu_3-I)_2(\mu_2-I)(QN)_2]_2\}_n$ w którym klastry Cu_4I_4 i Cu_3I_3 stabilizowane są ligandami QN poprzez donorowe atomy azotu. Analogiczna reakcja mechanochemiczna pozwoliła na uzyskanie tego związku z niezwykle wysoką wydajnością i o bardzo wysokiej czystości. Materiał wykazuje całkowity brak porowatości w badanym zakresie ciśnień. Wykazuje natomiast luminescencję przy 625 nm przy wzbudzeniu linią 510 nm (LMCT i oddziaływania międzymetaliczne Cu-Cu) w fazie stałej w temperaturze pokojowej. Ponadto Autor przeprowadził reakcje halogenkowych soli Cu(I) z QN w obecności tlenu molekularnego. W wyniku reakcji otrzymał izostrukuralne dimery $[ClCu^II(\mu-QN)]_2$ i $[BrCu^II(\mu-QN)]_2$ o potencjalnych właściwościach N,N-metaloligandów. Analogiczne reakcje mechanochemiczne prowadzą do tych samych produktów z wysoką wydajnością. W rozdziale IV Autor zwięźle podsumowuje rezultaty badań w ramach rozprawy doktorskiej. Rozdział V dotyczy części eksperymentalnej. Tutaj Autor zważył informacje dotyczące aparatury, odczynników i syntez dyskutowanych połączeń. Niedopatrzaniem wydaje mi się fakt, iż Autor nie podaje wyników analizy elementarnej dla poszczególnych związków, które musiałam odnajdywać w oryginalnych publikacjach. Tę część rozprawy Autor kończy informacjami krystalograficznymi dla 11 otrzymanych związków. Rozdział VI jest bibliografią 195 pozycji, za pomocą której Autor wykazuje swoją dogłębną znajomość tematyki badawczej.

Uwagi końcowe i wnioski

Uważam, że szczególnym osiągnięciem mgr Daniela Prochowicza w rozprawie doktorskiej są badania nad wykorzystaniem procesów mechanochemicznych do otrzymywania mikroporowatych materiałów oksocynkowych oraz homochiralnych polimerów koordynacyjnych Cu(I) z chininą. Dowodem znakomitych umiejętności manualnych Autora jest opracowanie efektywnej metody otrzymywania tetraedrycznych klastrów oksocynkowych typu $[Zn_4(\mu_4-O)(O_2CR)_6]$. Przeprowadzone przez Doktoranta reakcje $[Zn_4(\mu_4-O)(O_2CR)_6]$ z wodą i zasadami Lewisa wykazały, że centra Zn zwiększają swoją liczbę koordynacyjną bez naruszenia struktury rdzenia.

Czytając pracę mgr Daniela Prochowicza napotkałam pewną liczbę błędów, które odnotowałam w niniejszej recenzji. Znalazłam także kilka spraw, które są kontrowersyjne lub wymagają dalszej dyskusji. Podniesione przez mnie kwestie i wątpliwości nie umniejszają w istotny sposób ogólnej oceny rozprawy, która jest bardzo pozytywna. Przedstawione wyniki wnoszą szereg nowych, istotnych informacji do naszej wiedzy o polimerach koordynacyjnych Zn(II) i Cu(I). Pokazują nowe możliwości projektowania i konstrukcji funkcjonalnych materiałów molekularnych.

W konkluzji stwierdzam, iż spełnione są wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim w myśl art.13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2003 r., nr.65 poz.595 z późniejszymi zmianami). Wobec tego stawiam wniosek o dopuszczenie mgr Daniela Prochowicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Stawiam ponadto wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Daniela Prochowicza, która jest znakomicie napisana zarówno pod względem merytorycznym jak i formalnym. Świadczy o dużej wiedzy, inwencji twórczej i samodzielności Autora. Wyniki pracy doktorskiej mają bardzo dużą wartość naukową, czego dowodem jest współautorstwo mgr Daniela Prochowicza w 3 prestiżowych publikacjach i zgłoszeniu patentowym. Ponadto mgr Daniel Prochowicz jest współautorem 3 publikacji w najlepszych czasopismach, nie związanych z rozprawą doktorską.

Kraków, 10 czerwca 2013



Barbara Sieklucka