



Poznań, dnia 15 lutego 2016 roku

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Wilk-Kozubek

*Coordination polymers based on phosphonic acids – design, synthesis and structural
characterization*

Ogólna charakterystyka rozprawy. Tematyka rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Wilk-Kozubek, przygotowanej pod kierunkiem prof. Venety Videnovej-Adrabińskiej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, jest z pogranicza chemii koordynacyjnej, chemii supramolekularnej i krystalografii rentgenowskiej. Podstawowym celem pracy było otrzymanie nowych polimerów koordynacyjnych na bazie kwasów fosfonowych i ich możliwie wszechstronna charakterystyka z wykorzystaniem metod dyfrakcyjnych, spektroskopowych i termicznych. Polimery koordynacyjne to obecnie ważny i dynamicznie rozwijający się dział zarówno chemii koordynacyjnej jak i chemii supramolekularnej. Jednocześnie w ostatnich latach obserwuje się renesans badań nad kwasami fosfonowymi i fosfonianami metali co wiąże się z ich dużym potencjałem aplikacyjnym. Dodam, że szereg interesujących prac na ten temat powstało na macierzystym Wydziale Doktorantki.

Rozprawa mgr Wilk-Kozubek przedstawia syntezę i charakterystykę siedmiu kwasów mono- i polifosfonowych oraz syntezę i charakterystykę ich 12 związków koordynacyjnych z takimi metalami jak kobalt(II), mangan(II), cynk, kadm i wapń. Kompleksy metali, które wywodzą się od pięciu różnych ligandów fosfonowych, zostały scharakteryzowane z wykorzystaniem rentgenografii proszkowej, analizy elementarnej, spektroskopii w podczerwieni, spektroskopii ramanowskiej i metod termicznych. Dla wszystkich kompleksów wyznaczona została struktura kryształów metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej. Analizy te prowadzone były osobiście przez Doktorantkę lub wykonane we współpracy z prof. dr hab. Janem Janczakiem z INTiBS we Wrocławiu. Wśród otrzymanych związków koordynacyjnych dwa posiadają strukturę polimeryczną w jednym wymiarze, cztery w dwóch wymiarach a w jednym przypadku powstał trójwymiarowy polimer koordynacyjny. W pozostałych związkach utworzenie wiązań koordynacyjnych prowadziło do powstania kompleksów mono- lub dinuklearnych.

Formalna charakterystyka rozprawy. Rozprawa mgr Wilk-Kozubek napisana została w języku angielskim i wydrukowana została w formie książki o formacie zbliżonym do B5. Praca liczy 220 stron i zawiera ponad 100 rysunków i 66 tabel. Na moją prośbę Doktorantka dostarczyła również pliki w formacie cif z danymi krystalograficznymi dla struktur opisanych w pracy. Załączanie plików cif do rozprawy powinno stać się normą, gdyż bez informacji w nich zawartych trudno przygotować rzetelną recenzję.

Rozprawa ma typowy układ i zawiera streszczenia w języku angielskim i polskim, spis treści, i takie rozdziały jak wstęp, cel pracy, część eksperymentalna, wyniki i ich dyskusja, wnioski, spis literatury. Dodatkowe materiały zamieszczone w pracy to eksperymentalne i generowane rentgenogramy proszkowe dla 7 kompleksów metali oraz tabele z danymi

krystalograficznymi dla 18 struktur. Ponadto na końcu rozprawy Doktorantka zamieściła informację o swojej aktywności naukowej.

Od strony redakcyjnej rozprawa jest przygotowana bardzo starannie. Kolorowe rysunki są przemyślane, czytelne i dobrze ilustrują omawiane zagadnienia. Zamieszczone pod nimi opisy są na tyle szczegółowe, że można je analizować bez odwoływania się do tekstu. Język rozprawy jest poprawny i jasny a znalezione w tekście pomyłki i nieścisłości są bardzo nieliczne.

Część literaturowa wprowadza czytelnika w tematykę rozprawy i zawiera ogólny rozdział o polimerach koordynacyjnych, ich racjonalnym projektowaniu i problemach z tym związanych oraz o metodach ich syntezy. Dalszy ciąg wstępu literaturowego Doktorantka poświęca fosfonianom metali, ich syntezie oraz rozlicznym zastosowaniom. W ostatnim rozdziale omówione zostały podstawowe strategie syntezy kwasów fosfonowych. Wstęp literaturowy zawiera najważniejsze informacje związane z tematyką rozprawy, napisany jest bardzo dobrze i czyta się go z przyjemnością. Po wprowadzeniu literaturowym Doktorantka formułuje zwięźle cel swojej rozprawy oraz wymienia zadania badawcze, które miały doprowadzić do jego realizacji. W części eksperymentalnej przedstawiona jest preparatyka i krystalizacja siedmiu kwasów fosfonowych oraz preparatyka 12 związków koordynacyjnych. Krótko omówione są również metody stosowane do scharakteryzowania tych połączeń.

Kolejną, najobszerniejszą część pracy zatytułowaną 'Wyniki i dyskusja' rozpoczyna rozdział zatytułowany 'Projektowanie kwasów fosfonowych', w którym Doktorantka przedstawia kwasy fosfonowe użyte przez nią w syntezie połączeń koordynacyjnych. W rozdziale tym podaje pewne argumenty dotyczące struktury wybranych kwasów fosfonowych jednak nie do końca zrozumiałam na czym polegał proces projektowania, jakie koncepcje czy idee stały za wyborem tych a nie innych kwasów fosfonowych do syntezy polimerów koordynacyjnych. Być może koncepcje te związane są z przeglądem bazy struktur krystalicznych CSD. Tabele 1-6 pokazują, że Doktorantka wykonała go bardzo starannie i dla wybranych ligandów fosfonianowych przeanalizowała szczegółowo informację strukturalną dotyczącą ich kompleksów z metalami. Szkoda, że ta analiza nie zakończyła się bardziej ogólnymi wnioskami. Dodam, że tylko jeden z kwasów fosfonowych otrzymanych przez Doktorantkę nie był wcześniej stosowany jako ligand w kompleksowaniu metali.

Następna część rozdziału 'Wyniki i dyskusja' dotyczy syntezy, struktury krystalicznej i charakterystyki spektroskopowej kwasów fosfonowych. W syntezie tych kwasów dla utworzenia wiązania C-P Doktorantka zastosowała metodę Michaelisa-Arbuzowa lub reakcję sprzęgania w obecności katalizatora opartego na palladzie(0). Struktury kryształów określone zostały dla czterech różnych kwasów, z tym, że w przypadku kwasu 4-(fosfonometylo)benzoowego wyznaczona została struktura jego trzech różnych solwatów. Struktury krystaliczne pozostałych czterech kwasów fosfonowych były badane wcześniej przez innych autorów. Opisy poszczególnych struktur kwasów fosfonowych są zwięzłe a jednocześnie zawierają najważniejszą informację strukturalną. Analizie struktur kryształów kwasów fosfonowych towarzyszy analiza powierzchni Hirshfelda, która pozwala nadać opisowi oddziaływań międzycząsteczkowych w tych kryształach charakter bardziej ilościowy. Opis kwasów fosfonowych kończy przypisanie pasm absorpcyjnych widm IR i Ramana dla sześciu kwasów.

Kolejna część rozdziału 'Wyniki i dyskusja' poświęcona jest fosfonianom metali otrzymanym przez Doktorantkę w formie monokrystalicznej. W sumie otrzymała ich 12 z wykorzystaniem pięciu różnych kwasów fosfonowych i pięciu różnych metali na drugim stopniu utlenienia. Ponieważ dla każdego kompleksu wyznaczona została struktura kryształu, w tej części pracy znajdziemy szczegółowy opis struktury uwzględniający skład kryształu, opis ligandów i geometrii koordynacyjnej wokół jonów metalu, oraz szczegółową analizę

topologiczną sieci koordynacyjnych i supramolekularnych. Zaprezentowany jest bogaty materiał eksperymentalny a opracowanie tak złożonych struktur bez wątplenia wymagało od Doktorantki rozległej wiedzy chemicznej i krystalograficznej. Co ciekawe, w kilku przypadkach Doktorantka przedstawia nie jeden a dwa alternatywne opisy struktury kryształu.

Najwięcej, bo aż pięć kompleksów otrzymała Doktorantka na bazie kwasu bifosfonowego powstałego z przyłączenia grup fosfonowych w pozycjach 3 i 5 pirydyny, przy czym trzy z tych kompleksów są izostrukuralne i różnią się tylko jonem metalu. Trzy kompleksy utworzył kwas 3-pirydylofosfonowy i dwa z nich są izostrukuralne. Pozostałe kompleksy powstały na bazie trzech różnych kwasów fosfonylokarboksylowych. Jeśli nie liczyć cząsteczek rozpuszczalnika, tylko jeden kompleks powstał z udziałem liganda pomocniczego (4,4'-bipirydylu). Jony metalu wykazują, poza jednym przypadkiem, koordynację oktaedryczną. W otrzymanych kompleksach z podobną częstotliwością występują grupy fosfonowe mono- lub dideprotonowane i w czterech kompleksach grupy te nie są zaangażowane w koordynację jonu metalu. Grupy karboksylowe ligandów karboksylofosfonianowych, poza jednym przypadkiem, nie są deprotonowane i nie tworzą wiązań z jonem metalu. Tak jak już wcześniej wspomniałam, wśród otrzymanych związków koordynacyjnych siedem posiada strukturę polimeryczną natomiast pozostałe pięć to kompleksy mono- lub dinuklearne.

Ocena merytoryczna rozprawy. Jednym z aspektów badań polimerów koordynacyjnych stanowiących o ich atrakcyjności jest możliwość takiego zaprojektowania ich struktury, by odpowiadała ona konkretnemu zastosowaniu. Takie racjonalne projektowanie nie jest bynajmniej procesem prostym a jego kluczowym etapem jest dobór odpowiednich jonów metali, odpowiednich ligandów i warunków reakcji kompleksowania. Pewnym ułatwieniem w procesie projektowania polimerów koordynacyjnych mogą być tzw. drugorzędowe jednostki budulcowe (SBU) czyli powtarzające się jednostki strukturalne złożone z jonów metalu, lub ich klastrów, wraz z przyłączonymi do nich grupami funkcyjnymi liganda organicznego. Jednakże w odróżnieniu od ligandów karboksylowych, ligandy fosfonowe zasadniczo nie tworzą dobrze zdefiniowanych drugorzędowych jednostek budulcowych. Nie oznacza to, że należy zaniechać prac nad polimerami koordynacyjnymi na bazie fosfonianów – o ile niemożność racjonalnego projektowania polimerów fosfonianowych w chwili obecnej dowodzi pewnej ich słabości to duża liczba różnorodnych połączeń możliwych do otrzymania z wykorzystaniem kwasów fosfonowych stanowi o ich sile. Bardzo wiele jest jeszcze na tym polu do zrobienia a rozprawa mgr Wilk-Kozubek, poprzez dostarczenie bogatego materiału eksperymentalnego o fosfonianach metali, stanowi kolejny krok na drodze do lepszego poznania procesu kompleksowania jonów metali, szczególnie jonów dwuwartościowych, przez kwasy mono- i polifosfonowe.

Na szczególne podkreślenie w recenzowanej rozprawie zasługuje wszechstronność Doktorantki, która przeprowadziła syntezę kwasów fosfonowych oraz otrzymała na ich bazie 12 nowych związków koordynacyjnych w formie monokryształów. Ponadto związki te scharakteryzowała metodami spektroskopii wibracyjnej, metodami termicznymi oraz metodami dyfrakcyjnymi. W oparciu o wyznaczone struktury kryształów przeanalizowała w sposób dogłębny budowę molekularną i supramolekularną otrzymanych połączeń chemicznych. Dla bezwodnych i uwodnionych form kwasów fosfonowych wskazała na najbardziej prawdopodobne motywy wiązań wodorowych w ich kryształach. W przypadku kwasów fosfonokarboksylowych zauważyła wyraźną tendencję grup karboksylowych do homoasocjacji poprzez typowy dla tej grupy funkcyjnej motyw pierścieniowy. Dla

kompleksów kwasów fosfonokarboksylowych z metalami na drugim stopniu utlenienia pokazała, że grupa karboksylowa nie bierze udziału w koordynacji metalu ale uczestniczy często w bardzo silnych wiązaniach wodorowych. W oparciu o struktury kompleksów metali wskazała na najczęściej występujące sposoby koordynacji jonów metali przez grupy wodorofosfonianowe i fosfonianowe. Analiza tak skomplikowanych struktur kryształów była zadaniem niełatwym i pracochłonnym - wymagała staranności oraz doskonałej wyobraźni przestrzennej podpartej wiedzą z zakresu krystalochemii i chemii strukturalnej. Z tego zadania mgr Wilk-Kozubek wywiązała się bardzo dobrze.

Uwagi. W czasie czytania rozprawy nasunęły mi się pewne pytania i drobne uwagi, które wymieniam poniżej. Doktorantka będzie miała możliwość ustosunkowania się do nich w trakcie obrony.

- a) Jak sygnalizowałam wcześniej, czytając rozprawę odczuwałam pewien niedosyt co do zapowiadanego w tytule projektowania polimerów koordynacyjnych. Co Doktorantka rozumie pod określeniem 'projektowanie polimerów koordynacyjnych' ?
- b) Kompleksy 12 i 13 zaliczone zostały do struktur porowatych na bazie obliczonej w programie Crystal Explorer objętości wolnej przestrzeni w kryształach. Czy przy rozważaniu wielkości cząsteczek, które można wbudować w tę wolną przestrzeń uwzględniony został fakt, że wyliczona objętość przypada na więcej niż jedną lukę? Moje obliczenia w programach Olex, Platon czy Mercury wskazują, że największe luki mają objętość 40 \AA^3 dla związku 12 oraz 17 \AA^3 dla związku 13 a więc są to bardzo niewielkie luki niedostępne dla cząsteczek rozpuszczalnika.
- c) Na bazie obserwacji krótkiego kontaktu międzyatomowego w kilku miejscach Doktorantka stwierdza, że jest to kontakt stabilizujący strukturę. Czy w kryształach kontakty krótsze od sumy promieni van der Waals'a muszą zawsze oznaczać oddziaływania stabilizujące?
- d) Oddziaływania między grupą karboksylową a pierścieniem aromatycznym można rozważać w kategorii oddziaływań układów π -elektronowych. Nie bardzo więc rozumiem dlaczego w takim przypadku Doktorantka podkreśla kilkakrotnie w pracy, że oddziaływanie jednej z wolnych par elektronowych atomu tlenu grupy karboksylowej i pierścienia benzenowego miałyby przyczynić się do stabilizacji struktury.
- e) Długości wiązań C-O grup karboksylowych w strukturach 2, 3, 4, 7 wskazują na możliwość nieuporządkowania atomu wodoru tej grupy funkcyjnej. Ponieważ te długości wiązań podawane są w tabelach, zabrakło mi w pracy komentarza na ten temat.
- f) Zgodnie z definicją IUPAC zwitterjon jako całość powinien być obojętny, z tych względów zjonizowane cząsteczki nie mogą przyjmować formy zwitterjonowej (str. 136).
- g) Związek 3 nie jest monosolwatem (str. 69) lecz hemisolwatem, gdyż na jedną cząsteczkę kwasu przypada $\frac{1}{2}$ cząsteczki etanolu
- h) Niezręcznie zapisane zostały wzory skrócone kompleksów 8 i 15, gdzie zamiast wzoru cząsteczki wody podana jest jedynie liczba atomów tlenu. Efektem tego jest niepoprawny wzór sumaryczny w plikach cif i niektóre dane liczbowe dla tych struktur. Fakt, że nie zostały zlokalizowane atomy wodoru nie oznacza, że nie jest to cząsteczka wody.
- i) W kompleksie 8 przy wymienianiu asymetrycznej części komórki elementarnej zamiast 0,188 powinno być 0,094 cząsteczki wody.

- j) Niepewności standardowe podawane są czasami w rozprawie z pewną przesadą bo aż z trzema liczbami znaczącymi.
- k) Co oznacza wartość '0.002 au' podana w podpisie rysunków 58 i 67?

Zamieszczone powyżej uwagi mają stworzyć bazę do dyskusji z Doktorantką w trakcie obrony i nie wpływają na moją bardzo pozytywną ocenę całości rozprawy, która poszerzyła naszą wiedzę o kompleksach jonów metali dwuwartościowych z ligandami fosfonianowymi. W swojej pracy doktorskiej pani mgr Wilk-Kozubek ujawniła swoje zdolności eksperymentatorskie z zakresu syntezy chemicznej oraz krystalizacji, pokazała umiejętność stosowania różnych technik i metod badawczych i interpretacji uzyskanych z ich pomocą wyników oraz wykazała się bogatą wiedzą z zakresu chemii koordynacyjnej, supramolekularnej oraz krystalografii. Materiał pracy doktorskiej mgr Magdaleny Wilk-Kozubek został już częściowo opublikowany w takich czasopismach jak RSC Advances, J. Mol. Struct. i Acta Cryst. C. Doktorantka jest obecnie współautorką siedmiu publikacji i chociaż trzy z nich nie są bezpośrednio związane z jej pracą doktorską to są bliskie tematycznie.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Magdaleny Wilk-Kozubek spełnia wymogi określone w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) oraz w §5.1 rozporządzenia MENiS z dnia 15 stycznia 2004 r. (Dz. U. nr15, poz. 128 z późniejszymi zmianami) i na tej podstawie wnoszę o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr Magdaleny Wilk-Kozubek do publicznej obrony. Jednocześnie ze względu na wysoką jakość rozprawy wnoszę o jej wyróżnienie.



