



Prof. dr hab. Julia Jezierska
julia.jezierska@chem.uni.wroc.pl
tel: 510 245 532

Wrocław, 27 marca 2017 r

Recenzja rozprawy pt. **Struktura i właściwości N,O-donorowych dwupierścieniowych pochodnych kwasu imidazoloocowego i ich kompleksów z wybranymi jonami metali bloku d**, przedstawionej przez mgr inż. Agnieszkę Dylong celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych

Tematyka pracy doktorskiej Pani Agnieszki Dylong dotyczy w głównej mierze chemii koordynacyjnej jonów metali d-elektronowych mieszcząc się w nurcie zaawansowanych badań w tej dziedzinie prowadzonych w Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej, a poprzednio w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Ziemi Rzadkich, Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Warto przy tej okazji przypomnieć, że twórcą chemii koordynacyjnej w powojennym Wrocławiu była Profesor Bogusława Jeżowska-Trzebiatowska, promotor pierwszych pokoleń doktorów rozwijających chemię koordynacyjną na Politechnice Wrocławskiej i Uniwersytecie Wrocławskim, a opiekunem naukowym doktorantki jest prof. dr hab. Ewa Matczak-Jon, która należy do ich godnych następców.

Praca doktorska Pani Dylong poświęcona **jest nowym dwupierścieniowym pochodnym kwasu imidazoloocowego**, w których **imidazol jest sprzężony z drugim heteropierścieniem, tiazolem, pirymidyną lub pirydyną**, oraz ich **związkom kompleksowym Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) i Cd(II)**.

Doktorantka wykonała **ogromną pracę eksperymentalną** otrzymując **monokryształy 4 wymienionych pochodnych kwasu imidazoloocowego oraz 19 kompleksów tych ligandów z jonami metali**, których **syntezę** przeprowadziła stosując różne sole tych samych metali. Wszystkie związki były zbadane rentgenostrukturalnie oraz spektroskopowo w zakresie widm oscylacyjnych, obliczonych również metodami DFT. Przeprowadzono też badania termogravimetryczne, aktywności biologicznej oraz spektrometrii mas.

Przedstawiony w rozprawie opis struktury krystalicznej i molekularnej jest bardzo szczegółowy i wyczerpujący. Szczególnie dotyczy to różnorodnych upakowań w kryształach, stabilizowanych oddziaływaniami międzycząsteczkowymi za pośrednictwem wiązań wodorowych, z udziałem wody koordynacyjnej, wody hydratacyjnej oraz donorów ligandów, a także oddziaływań typu $\pi \dots \pi$ między pierścieniami aromatycznymi.

Interpretację widm IR oraz Ramana pochodnych kwasu imidazoloocowego przeprowadzoną w pracy **uwzględniłam za wyróżniającą dzięki wyjątkowo komplementarnej**

strategii eksperymentalnej. Dla zwiększenia wiarygodności przyporządkowania pasm drganiom poszczególnych grup atomów **obserwowano przesunięcia izotopowe** w widmach oscylacyjnych **dzięki przeprowadzonej deuteracji wszystkich ligandów**, przede wszystkim z użyciem D₂O. Szczególnie istotne okazały się przesunięcia izotopowe dla zdeuterowanych grup: CH₂, OH grupy karboksylowej i cząsteczek wody, oraz NH imidazolu. Przypisanie pasm zostało znacząco ułatwione poprzez porównanie widm oscylacyjnych pochodnych kwasu imidazoloctowego z tiazolem i pirymidyną **z widmami obliczonymi metodami DFT**, dla których uwzględniono przesunięcia izotopowe oraz wykonano analizę drgań normalnych wraz z procentowym rozkładem ich energii potencjalnej. Godne podkreślenia jest, że **postępy deuteracji oceniono na podstawie widm ¹H NMR** przez detekcję wzrastającej intensywności nowych sygnałów w widmach izotopologów w porównaniu z sygnałami ich niezdeuterowanych odpowiedników. Wykazano przy tym zaskakujące różnice w wydajności deuterowania, szczególnie grupy CH₂, w zależności od drugiego heteropierścienia.

Badania strukturalne związków kompleksowych potwierdziły, że w koordynacji jonów metali uczestniczą dwa ligandy, gdy ich grupa octanowa jest w pozycji 2 do donoru azotowego imidazolu. Każdy z ligandów dostarcza dwa chelatujące atomy, O i N, które wraz z tlenami O' cząsteczek wody tworzą głównie kompleksy o geometrii oktaedrycznej. W zależności od heteropierścienia sprzężonego z imidazolem oraz od jonu metalu, zidentyfikowano bardzo zróżnicowane izomery koordynacyjne o geometrii oktaedrycznej, w tym **stereoizomery** typu *cis-N,N, trans-O,O, cis-O',O'* dla kompleksów z pochodnymi tiazolu z jonami Mn(II), Co(II) i Ni(II). Kompleks jonu Cd(II) z tym samym ligandem należy do serii **stereoizomerów** typu *trans-N,N, trans-O,O, trans-O',O'*, które tworzy kwas imidazoloctowy sprzężony z pirydyną koordynując jony Co(II), Ni(II), Mn(II) i Cd(II). Z kolei kompleksy wszystkich użytych jonów metali z kwasem imidazoloctowym sprzężonym z pirymidyną okazały się **stereoizomerami** typu *trans-N,N, cis-O,O, cis-O',O'*. Geometrie dwóch **kompleksów Zn(II)** z kwasami imidazoloctowymi pochodnymi tiazolu oraz pirydyny były wyjątkowe, zbliżone do **bipiramidy trygonalnej**, pomimo, że ten sam jon metalu utworzył z pochodną pirymidyny strukturę oktaedryczną. Jednocześnie, podczas syntezy kompleksów Zn(II) z pochodną pirydyny powstał nietypowy, nietrwały **kompleks trójdzeniowy Zn(II)**, którego kryształ udało się zbadać rentgenostrukturalnie. **Mechanizm jego tworzenia** zaproponowano na podstawie szczegółowej analizy widm spektrometrii mas.

Zgodnie z wynikami badań strukturalnych związków kompleksowych **grupa octanowa w pozycji 3 względem donoru azotowego imidazolu sprzężonego z pirydyną wymusza monodentny charakter koordynacyjny.** Każdy z czterech ligandów wokół jonu metalu

jednocześnie wiąże następny jon metalu swoim drugim donorem, dzięki czemu mogły utworzyć się **ciekawe polimery koordynacyjne**.

Doktorantka przeprowadziła z **rzadko spotykaną starannością analizę porównawczą widm IR kompleksów metali z widmami samych ligandów**. Równie pomocną w interpretacji było **analiza korelacyjna widm oscylacyjnych** kompleksów metali z widmami ich **zdeuterowanych izotopologów**. Wykonano ją dla pięciokordynacyjnych **kompleksów Zn(II)** z pochodnymi tiazolu i pirydyny oraz **oktaedrycznego kompleksu Cd(II)** z pochodną pirymidyny. Dodatkowo **obliczone zostały** metodą **DFT widma oscylacyjne** dla kompleksu Zn(II) z pochodną pirydyny, z uwzględnieniem tych samych efektów jak poprzednio dla samych ligandów, m.in. przesunięć izotopowych, co znacząco ułatwiło przypisanie pasm odpowiednim drganiom.

Interpretacja wyników **badan termogravimetrycznych** pozwoliła ocenić Doktorantce **stabilność termiczną związków kompleksowych z jonami metali**. Trwałość kompleksów zawierających obok wody krystalizacyjnej również wodę koordynacyjną okazała się w oczywisty sposób niższa, niż tych, w których woda pełniła tylko funkcję ligandów. Temperatury dehydratacji kompleksów zależały od budowy ligandów i od jonu metalu. Badania ujawniły, że choć dehydratacja kompleksów z wodą krystalizacyjną i koordynacyjną następuje najczęściej dwuetapowo, to dla kompleksu Cd(II) z pochodną pirydyny proces ten przebiegał w jednym etapie.

Badania biologiczne, stanowiące jeden z ciekawszych celów pracy doktorskiej, **ujawniły zaskakujący brak aktywności bakteriostatycznej i bakteriobójczej** nowych ligandów, pomimo, że dane literaturowe donoszą, iż ich odpowiedniki bez grupy octanowej wykazywały tę aktywność względem wybranych mikroorganizmów. Aktywność biologiczna obserwowana dla związków kompleksowych z jonami Co(II), Cd(II) i Mn(II) i pochodnymi kwasu imidazoloctowego sprzężonego z pirydyną została przypisana tylko tym jonom metali.

Wyniki badań zaprezentowane w rozprawie doktorskiej **zostały trzykrotnie opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym**. Doniesienia te dotyczyły badań strukturalnych i spektroskopowych kwasów imidazoloctowych sprzężonych z tiazolem, pirymidyną i pirydyną oraz kompleksów metali z z pochodnymi tego kwasu z pirydyną wraz z charakterystyką ich trwałości termicznej.

Pozostają więc do opublikowania wyniki badań kompleksów jonów metali z kwasem imidazoloctowym sprzężonym z tiazolem oraz z pirymidyną. Doktorantka **jest współautorem dwóch publikacji** spoza tematyki dysertacji. Wykazała też znaczną **aktywność konferencyjną prezentując 20-krotnie swoje** wyniki, głównie w formie posterów. Jest również współautorką **2 patentów i 1 zgłoszenia patentowego**.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani inż. mgr Agnieszki Dylong dotyczy bardzo atrakcyjnych ligandów, pochodnych popularnego heterocyklu – imidazolu o znaczeniu biologicznym. Nowością było podstawienie dwupierścieniowych pochodnych imidazolu bardzo aktywną koordynacyjnie grupą octanową, co nadało ligandom zdolności chelatowania jonów metali. *Przy tej okazji muszę skomentować używanie przez Doktorantkę terminu - ligand kleszczowy, na szczęście tylko we wstępie pracy. O ile charakter „kleszczowy” zawsze jest wyjaśniany jako zdolny do chelatowania czyli bidentny, to niestety Doktorantka naśladując liczne doniesienia literaturowe używała terminu „jednokleszczowy” dla liganda dysponującego jednym donorem czyli monodentnego, zaprzeczając definicji - chelatujący. Jest to więc bardzo nieudany i mylący sposób opisywania roli liganda w języku polskim i nie powinien być w ogóle używany.* Pomijając ten szczegół, praca doktorska jest napisana bardzo poprawnie, jasno i niemal bezbłędnie. Godny pochwały jest wygodny dla czytelnika format książki. Opis wyników badań strukturalnych jest bardzo szczegółowy, a badania spektroskopowe wszechstronnie zinterpretowane. Tabele, rysunki i ilustracje struktur molekularnych i sieci krystalicznych zamieszczone w pracy są przygotowane bardzo starannie i przez to wyjątkowo czytelne. Układ pracy jest logiczny i uporządkowany.

Kierując się moją wysoką oceną wyników uzyskanych przez mgr inż. Agnieszkę Dylong wyrażam opinię, że jej praca doktorska **spełnia wszelkie zwyczajowe i ustawowe wymagania. Wnoszę zatem o wszczęcie dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Julia Jeremie