



Poznań, dnia 12 marca 2018 roku

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Teresy Musiał

***Synteza i analiza topologiczna polimerów koordynacyjnych opartych na wybranych ligandach
sulfonowych i sulfonokarboksylowych***

Rozwój chemii supramolekularnej otworzył przed współczesną chemią nowe horyzonty. Jednym z działów chemii supramolekularnej jest inżynieria kryształów, która stawia sobie za cel otrzymywanie ciał stałych o z góry zadanych właściwościach i funkcjach. Mimo poczynionych postępów, dalszy sukces inżynierii kryształów uzależniony jest od lepszego poznania aspektów termodynamicznych i kinetycznych procesu asocjacji cząsteczkowej, oddziaływań międzycząsteczkowych oraz procesu krystalizacji. Inżynieria kryształów nie może się obejść bez badań strukturalnych, gdyż są one niewyczerpanym źródłem informacji o geometrycznych, topologicznych oraz energetycznych aspektach generowanych struktur.

Recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska mgr Teresy Musiał przygotowana została pod kierunkiem prof. dr hab. Venety Videnovej-Adrabińskiej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej w ramach badań nad polimerami koordynacyjnymi kwasów karboksylowych, fosfonowych i sulfonowych. Rozprawę tę można umiejscowić na pograniczu trzech dziedzin: chemii supramolekularnej, chemii koordynacyjnej i krystalografii strukturalnej. Przedstawia ona syntezę i charakterystykę 18 związków kompleksowych otrzymanych przez Doktorantkę. Badane związki utworzone zostały na bazie jonów cynku, kadmu, miedzi, kobaltu, potasu i sodu oraz ligandów wielofunkcyjnych wywodzących się od trzech kwasów sulfonokarboksylowych i jednego kwasu disulfonowego. Do syntezy kompleksów Doktorantka zastosowała szeroką gamę azotowych ligandów pomocniczych. Dla wszystkich związków otrzymała monokryształy i określiła ich strukturę, stąd główny trzon rozprawy stanowi szczegółowa analiza preferencji koordynacyjnych stosowanych ligandów oraz analiza budowy kompleksów i oddziaływań międzycząsteczkowych stabilizujących ich strukturę. Pośród 18 otrzymanych związków cztery są kompleksami niepolimerycznymi, sześć związków zbudowanych jest z jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych, w pięciu wyodrębnić można warstwy koordynacyjne a w trzech trójwymiarową sieć koordynacyjną. Dodatkowo znaczną część kompleksów scharakteryzowano za pomocą spektroskopii IR, w przypadku trzech kompleksów przeprowadzono analizę termiczną, badania magnetyczne przeprowadzono dla jednego kompleksu a właściwości fluorescencyjne zbadano dla trzech połączeń.

W syntezie polimerów koordynacyjnych użycie grupy sulfonowej w miejsce dość dobrze poznanej grupy karboksylowej niesie z sobą pewne ryzyko, gdyż grupa sulfonowa jest słabym konkurentem w tworzeniu wiązania z jonami metali przejściowych w porównaniu z innymi czynnikami kompleksującymi, takimi chociażby jak cząsteczki rozpuszczalnika. Dlatego w kryształach zawierających jony metalu przejściowego grupa sulfonianowa często nie uczestniczy w ich koordynacji, natomiast może wpływać na stabilizację struktury kryształu poprzez utworzenie licznych wiązań wodorowych. Prawdopodobieństwo koordynacji jonu metalu rośnie w przypadku metali bloku s, jednak w tym przypadku otoczenie koordynacyjne jonu jest bardzo trudne do przewidzenia. Stąd pojawia się pytanie o zasadność stosowania ligandów sulfonowych do konstrukcji polimerów koordynacyjnych. Doktorantka we

wprowadzeniu do rozprawy dyskutuje ten aspekt wskazując na parę korzyści wynikających np. z trygonalnej symetrii tej grupy, co umożliwiłoby bardziej przestrzenny rozkład tworzących się wiązań niż w przypadku grupy karboksylanowej. W efekcie większe jest prawdopodobieństwo utworzenia sieci trójwymiarowych poprzez skoordynowanie większej liczby jonów metalu. Ponadto stosunkowo słabe wiązanie grupy sulfonianowej do jonu metalu powoduje, że nawet niewielkie zmiany w środowisku reakcji mogą skutkować dramatycznie różną budową otrzymanych związków kompleksowych.

Rozprawę doktorską mgr Teresy Musiał stanowi ponad 200 stronicowe opracowanie w języku polskim zawierające dodatkowo streszczenia rozprawy w języku polskim i angielskim, wykaz użytych skrótów, 18 stronicowy aneks z danymi krystalograficznymi oraz wykaz dorobku naukowego Doktorantki. Autorka rozprawy dostarczyła mi dane strukturalne w formacie cif, co bardzo ułatwiło przygotowanie recenzji. Układ rozprawy należy uznać za tradycyjny. Po ogólnym wprowadzeniu literaturowym zarysowany został cel rozprawy. Badania własne obejmują przegląd bazy CSD, syntezę związków wraz z ich charakterystyką różnymi metodami fizykochemicznymi oraz szczegółową analizę struktur kryształów 18 związków kompleksowych. Rozprawę kończy kilkustronicowe podsumowanie z wnioskami, wykaz rysunków i tabel oraz bibliografia licząca 269 pozycji. Rozprawa ma przyjazny format książki z miękką oprawą i jest bogato i kolorowo ilustrowana a zamieszczone rysunki ułatwiają śledzenie treści rozprawy. Słabszą stroną rozprawy jest jej język oraz niestaranna korekta, o czym wspomnę w dalszej części recenzji.

W przeglądzie literaturowym mgr Teresa Musiał wprowadza czytelnika w zagadnienia związane z tematyką rozprawy, a więc przedstawia zagadnienia dotyczące polimerów koordynacyjnych, strategie ich projektowania oraz metody syntezy. Bardziej szczegółowo omawia polimery koordynacyjne utworzone z wykorzystaniem kwasów sulfonowych i sulfonokarboksylowych oraz ich zastosowania. Przygotowanie tego rozdziału wymagało od Doktorantki dobrego rozeznania w bogatej literaturze dotyczącej omawianych zagadnień.

Rozdział 4 pracy dotyczy przeglądu bazy struktur krystalicznych CSD. Dla każdego z użytych w swoich badaniach kwasów disulfonowego lub sulfonokarboksylowych Doktorantka wyszukała w bazie CSD struktury ich kompleksów z metalami. Otrzymane wyniki zgrupowała pod kątem symetrii kryształu, rodzaju jonu metalu, jego liczby koordynacyjnej, sposobu koordynacji analizowanego liganda, wymiarowości utworzonego związku koordynacyjnego, wymiarowości sieci wiązań wodorowych oraz metody syntezy. Wyniki zbiorcze przedstawione osobno dla każdego liganda są efektem ogromnej pracy Doktorantki, gdyż konieczne było wykonanie odrębnej analizy dla każdej ze znalezionych struktur. Po wykonaniu tak sporej liczby zestawień zdecydowanie zabrakło mi jednak chociażby krótkiego podsumowania i próby syntetycznego spojrzenia na zebrane wyniki.

Rozdział 5 poświęcony jest syntezie 18 związków koordynacyjnych. Jak mgr Musiał podkreśla to właśnie dopracowanie przez nią kolejności dodawania składników miało istotny wpływ na otrzymanie produktów w formie monokrystalicznej. Praktycznie we wszystkich przypadkach kompleksy otrzymano przez powolne odparowanie mieszaniny reakcyjnej. Nie wiadomo czy otrzymane preparaty były fazowo jednorodne, gdyż dyfraktogramy proszkowe zarejestrowano tylko dla trzech związków. Nie znalazłam nigdzie informacji o wydajności prowadzonych reakcji. Mam również wątpliwość czy syntezy związków 17 i 18 należy traktować jako syntezy hydro- lub solwotermalne. Po otwarciu reaktora roztwór był klarowny i dopiero jego długie powolne odparowanie zaowocowało otrzymaniem związków 17 i 18. Rodzi się więc pytanie czy nie otrzymano by tych samych produktów bez umieszczenia roztworów w reaktorze Parr'a? Jest to o tyle istotne, iż w rozdziale

'Podsumowanie i wnioski' Doktorantka dyskutuje wpływ warunków solwotermalnych na sposób koordynacji jonów metalu przez grupę sulfonianową.

Rozdział 6 bardzo krótko omawia stosowane metody badawcze i zastosowane parametry pomiarowe. W przypadku rentgenowskiej analizy strukturalnej nie napotkano większych problemów metodycznych. Jej przebieg był w miarę standardowy, stąd też opis metodyki jest zwięzły.

Najdłuższą część pracy stanowi rozdział 7, w którym mgr Musiał opisuje szczegółowo strukturę kryształu dla każdego z 18 związków. Analiza tych skomplikowanych struktur wymagała od Doktorantki sporego wkładu pracy, staranności oraz wyobraźni przestrzennej podpartej wiedzą z zakresu krystalochemii i chemii strukturalnej. Struktury zostały uszeregowane według wzrastającej wymiarowości związków koordynacyjnych. Dla każdego związku szczegółowo omawiane jest otoczenie koordynacyjne jonów metalu, sposób koordynacji jonów metalu przez ligand główny, wymiarowość związku koordynacyjnego wraz ze strukturą tworzących się polimerów, oddziaływania inne niż oddziaływania metal-ligand przyczyniające się do stabilizacji struktury kompleksu.

Wśród omawianych związków ciekawa jest spójna grupa jednowymiarowych polimerycznych kompleksów 4-7 z jonami kadmu (4, 5) lub cynku (6, 7), ligandem 5-sulfoizoftalowym i ligandami pomocniczymi pirymidynopirydynowym pdpa (4,6) lub pirydilopirydynowym bpa (5,7). Mimo istotnych różnic w strukturze użytych ligandów pomocniczych kryształy kompleksów kadmu (4 i 5) są izostrukuralne. Natomiast w przypadku jonów cynku jednowymiarowe polimery koordynacyjne w związkach 6 i 7 mają analogiczną budowę lecz struktury kryształu różnią się liczbą cząsteczek rozpuszczalnika oraz organizacją struktury przez wiązania wodorowe.

Zastosowanie 4,4'-bipirydyli jako liganda pomocniczego w syntezie związków 8-10 spowodowało, że aniony disulfonowy lub sulfonokarboksyłowe przestały koordynować jon metalu a ich rola w strukturze sprowadziła się przede wszystkim do zbilansowania ładunku izolowanego lub polimerycznego kationu utworzonego z jonu kadmu lub cynku, 4,4'-bipirydyli i wody. Pojawił się jednak jeden wyjątek: gdy zastosowano warunki podobne jak w syntezie związku 8 ale zamiast azotanu cynku użyto azotan kadmu rozpuszczony w dwukrotnie większej objętości DMF otrzymano związek 15, dwuwymiarowy polimer koordynacyjny, w którym liniowe łańcuchy polimeryczne zbudowane z jonu metalu i 4,4'-bipirydyli mostkowane są przez dianiony kwasu 4-sulfoftalowego i, co ważne, w mostkowaniu tym uczestniczy grupa sulfonianowa.

Trójwymiarowe polimery koordynacyjne reprezentowane są w pracy przez trzy związki, z których dwa utworzone są z jonów sodu i anionu kwasu 5-sulfoizoftalowego. W związku 17 jony sodu z przyłączonymi atomami tlenu tworzą dwuwymiarowe warstwy nieorganiczne, natomiast w związku 18 taśmy nieorganiczne utworzone zostają przez mostkowanie atomem siarki grupy sulfonianowej wielościanów koordynacyjnych utworzonych wokół jonu sodu. Trzeci związek zawiera jony kadmu i potasu oraz monoanion kwasu 4-sulfobenzoesowego. W strukturze tego związku można wyróżnić dwuwymiarowe warstwy nieorganiczne mostkowane łącznikiem organicznym.

W zgromadzonym przez Doktorantkę materiale badawczym, poza już wcześniej zasygnalizowanymi elementami, na podkreślenie zasługuje:

- a) otrzymanie sporej liczby nowych związków koordynacyjnych na bazie czterech kwasów sulfonowych w formie monokrystalicznej i przeprowadzenie ich charakterystyki strukturalnej,
- b) odkrycie nowych, dotychczas nieobserwowanych, sposobów koordynacji dla badanych ligandów sulfonokarboksyłowych,

- c) pokazanie, że w obecności azotowych ligandów zasadowych wprowadzone do układu jony Na^+ zazwyczaj nie wchodzi w skład tworzącego się związku koordynacyjnego z metalem przejściowym, natomiast pod nieobecność takich ligandów tworzą się związki heterometaliczne, z jonem Na^+ lub K^+ w roli drugiego centrum metalicznego,
- d) wskazanie istotnej roli jonów sodu i potasu w tworzeniu polimerów dwu- i trójwymiarowych,
- e) pokazanie, że jony kwasów sulfonowych czy sulfonokarboksylowych są zdecydowanie konkurencyjne przy tworzeniu związków koordynacyjnych badanych jonów metali względem anionów azotanowych, chlorkowych czy octanowych wprowadzanych do układu razem z jonami metalu.

Podczas czytania rozprawy nasunęło mi się szereg pytań i uwag, do których Doktorantka będzie mogła ustosunkować się w czasie obrony.

- a) W ciekawej dyskusji na str. 18 odnoszącej się do określenia 'projektowanie polimerów koordynacyjnych' znalazłam stwierdzenie: 'projektowanie kolejnych eksperymentów powinno bazować na wnioskach z poprzedzających, nieudanych eksperymentów'. Trudno się z tym nie zgodzić, choć z pewnością ważne są zarówno udane jak i nieudane eksperymenty. Przytaczam to zdanie, gdyż właśnie brak mi w rozprawie pokazania jak wiedza zgromadzona w oparciu o własne analizy i eksperymenty wpłynęła na rozwój prowadzonych badań.
- b) Jeśli chodzi o analizę topologii sieci periodycznych to spodziewałam się trochę więcej. Doktorantka analizuje szczegółowo motywy koordynacyjne oraz motywy wiązań wodorowych, jednak szkoda, że do analizy topologii sieci dwu- i trójwymiarowych nie zastosowała takich narzędzi jak chociażby program TOPOS.
- c) Związki 9 i 10 zaliczone zostały do jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych podczas, gdy nimi nie są. Ponadto ich akronimy są niepoprawne i wskazują złą stechiometrię składników. Związek 10 nie jest nowym związkiem, jego struktura została opublikowana w 2016 r. przez innych autorów (kod CSD: ESIXEL).
- d) Błędny jest akronim związku 1, gdyż nie uwzględnia cząsteczek wody koordynacyjnej. W skrótowym wzorze związku 16 zamiast (L2) powinno być (HL2). Na str. 137 wzór związku 8 zapisany jest poprawnie, źle natomiast podano wzór jednostki monomerycznej w polimerycznym kationie koordynacyjnym $\{ [\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \}$ zamiast $[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.
- e) Przy opisie struktury związku 4 (str. 118) pojawia się wpierw monowarstwa a potem niespodziewanie biwarstwa. Z opisu trudno się zorientować, która para monowarstw tworzy biwarstwę.
- f) Co Doktorantka rozumie pod stwierdzeniem na str. 158: 'jony sodu leżą na pozycji szczególnej na środku symetrii (-x,-y,-z)'?
- g) Dość niefortunna jest w kilku miejscach analiza połączeń między wielościanami koordynacyjnymi gdyż, gdy wielościany te uwspólniają krawędź, jest mowa o uwspólnieniu dwóch wierzchołków (str. 154), natomiast uwspólnienie ściany opisane jest jako uwspólnienie trzech wierzchołków (str. 162).
- h) W kryształach związku 1 taśmy są równoległe do kierunku [010] a nie do kierunku [110]. Podpis pod rysunkiem 21 jest mylny, gdyż widok wzdłuż jakiegoś kierunku jest jednocześnie widokiem równoległym do tego kierunku.
- i) Co wspólnego z wymianą jonową ma kompleks srebra opisany w odnośniku 94? Opisany jest tam przykład odwracalnego i selektywnego wiązania acetonitrylu przez kompleks srebra (str. 37).

- j) W polskim streszczeniu rozprawy Doktorantka zamieszcza stwierdzenie, że 'Związki koordynacyjne to nowa klasa związków...'. Trudno się z tym zgodzić, biorąc pod uwagę ponad stuletnią historię tych połączeń. Sądzę, że Autorka miała na uwadze polimery koordynacyjne, jak to zostało sformułowane w streszczeniu angielskim.
- k) Doktorantka podaje parametry opisujące deformację wielościanów koordynacyjnych od idealnych geometrii ale nie objaśnia nigdzie co one oznaczają, brak jest również odnośnika literaturowego. Podobnie nie ma odnośnika do symboli $l^m O^m$ stosowanych w pracy.
- l) Rozdział 4 - Podpisy pod wykresami wprowadzają czytelnika w błąd, gdyż przedstawione wyniki nie dotyczą wyłącznie polimerów koordynacyjnych, ponadto dany ligand w analizowanych strukturach wcale nie musiał koordynować jonu metalu.

Jak wspomniałam wcześniej język rozprawy jest niestaranny. Bardzo rażą wyrażenia takie jak 'łańcuch propagowany w kierunku...', 'mod koordynacyjny', 'refleksy unikatowe', 'refleksy negatywne', 'refkod', 'kolekcja danych' i inne anglicyzmy. Niekiedy w polskim tekście pojawiają się angielskie nazwy związków chemicznych (n.p. wykaz skrótów, str. 34, 77). Doktorantka używa określenia 'bryła koordynacyjna' zamiast ogólnie przyjętego terminu 'wielościan koordynacyjny', ładunek w kompleksach jest 'bilansowany' a nie 'bilansowany', zamiast 'czynnika struktury' mamy 'współczynnik struktury' (str. 85) a woda koordynacyjna jest często mylona z wodą krystalizacyjną. Wiązania wodorowe są 'donorowane' przez cząsteczki wody lub grupy funkcyjne. Niekiedy szyk zdania zmienia jego zamierzone znaczenie, jak chociażby na str. 15 '...oczyszczanie toksycznych substancji z wody i powietrza' zamiast zamierzonego '...oczyszczanie wody i powietrza z toksycznych substancji'. Niestety, uchybień edytorskich jak i drobnych błędów jest w rozprawie wiele.

Mimo pewnych uwag krytycznych, często dotyczących spraw raczej szczegółowych, moja ogólna ocena rozprawy doktorskiej pani mgr Teresy Musiał jest pozytywna. Przeprowadzone przez nią badania dotyczą aktualnych zagadnień chemicznych. Rozprawa pokazuje bogactwo związków koordynacyjnych powstałych z kwasów sulfonowych i sulfonokarboksylowych i pogłębia naszą wiedzę o ich budowie. Doktorantka wykazała się wiedzą z zakresu chemii koordynacyjnej, supramolekularnej, krystalografii i oraz umiejętnością syntezy nowych związków koordynacyjnych i prowadzenia badań strukturalnych kryształów. Materiał pracy doktorskiej mgr Teresy Musiał został już częściowo opublikowany. Do tej pory pojawiła się jedna praca w *Crystal Growth & Design* w 2012 r. i jedna w *Journal of Molecular Structure* w 2013 r.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Teresy Musiał spełnia wymogi określone w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytułach naukowych z dnia 14 marca 2003 r. i na tej podstawie wnoszę o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr Teresy Musiał do publicznej obrony.

