



Wrocław, 2019-03-25

Dr hab. Alina Bieńko

Recenzja rozprawy doktorskiej pt.: *„Jedno- i dwurdzeniowe związki koordynacyjne rutenu, osmu i irydu z cyklometalującymi ligandami pirenowymi i terpirydynowym”* przedstawionej przez magistra inż. Dawida Zycha w celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana Dawida Zycha wykonana w Zakładzie Krystalografii Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod kierunkiem Dr hab. Jana Małeckiego, Prof. UŚ ukierunkowana jest w głównej mierze na wykorzystanie właściwości modelowych ligandów, podwójnie NCN-cyklometalujących będących pochodnymi pirenu oraz trójkleszczowych ligandów – pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny i jej analogów do tworzenia nowych, heteroleptycznych związków koordynacyjnych z jonami metali d-elektronowych (rutenu, osmu i irydu).

Celem pracy mgr Inż. Dawida Zycha było dogłębne zbadanie właściwości fotofizycznych otrzymanych związków takich jak stabilność termiczna czy też właściwości optyczne oraz ich korelacja z budową chemiczną.

Tematyka badawcza Doktoranta, jest znacząca zarówno pod kątem poznawczym jak i aplikacyjnym. Projektowanie i badanie heteroleptycznych jedno- i dwurdzeniowych związków koordynacyjnych metali bloku d na bazie pirenowych ligandów NCN-cyklometalujących to istotny kierunek badań nad układami o wysokim stopniu złożoności. Rosnąca wiedza na temat właściwości tego typu materiałów przekłada się na projektowanie i otrzymywanie układów funkcjonalnych o określonych możliwościach aplikacyjnych (diody elektroluminescencyjne, fotovoltanika).

Wśród szczegółowych celów pozwalających doktorantowi rozwiązać nadrzędny problem naukowy wymienić należy: i) zaprojektowanie i syntezę nowych podwójnie NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych zawierających w pozycjach 1,3,6,8, podstawniki heteroarylowe oraz ligandów NNN-donorowych będących pochodnymi terpirydyny, ii) przeprowadzenie reakcji kompleksowania otrzymanych ligandów z wybranymi jonami metali bloku d, iii) określenie składu sfery koordynacyjnej iv) zbadanie stabilności termicznej uzyskanych ligandów oraz ich związków koordynacyjnych, v) ustalenie czynników determinujących struktury otrzymanych połączeń, vi) zbadanie właściwości fotofizycznych nowych układów. Realizację powyższych celów badawczych mgr inż. Dawid Zych dokonał

prowadząc badania eksperymentalne z wykorzystaniem: ^1H , ^{13}C NMR, UV/Vis, IR, fotoluminescencji analizy rentgenostrukturalnej i termogravimetrycznej oraz pomiarów elektrochemicznych.

Z formalnego punktu widzenia oceniana rozprawa doktorska zawarta jest na 150 stronach maszynopisu i ma postać książki. Opracowanie obejmuje 6 podstawowych części, typowych dla rozpraw doktorskich opartych na eksperymencie: wstęp, cel, część eksperymentalna, wyniki i dyskusja, podsumowanie oraz literatura. Dodatkowo do rozprawy doktorskiej dołączony jest suplement na nośniku CD.

Ocena merytoryczna pracy

Część literaturowa

Obejmująca 14 stron rozpoczyna się od zwięzłego przedstawienia aplikacyjnej roli NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych, które odegrały istotną rolę przy projektowaniu urządzeń typu OLED, OPV – ogniwa fotowoltaniczne czy OFET – organiczne tranzystory polowe. W dalszej części dysertacji doktorant prezentuje aktualny stan wiedzy dotyczący metod syntezy NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych, ich właściwości oraz związków koordynacyjnych z rutenem wskazując na stosunkowo nieliczne doniesienia dotyczących połączeń badanych ligandów z jonami metali. Wydaje się, że dobrym dopełnieniem tego opracowania byłoby wyjaśnienie przesłanek, które zainspirowały doktoranta do wyboru atomów centralnych stanowiących obiekty jego badań. Reasumując pragnę podkreślić, że mgr inż. Dawid Zych zwięzłe przedstawił najistotniejsze zagadnienia, stanowiące tło problemów poruszanych bezpośrednio już w badaniach objętych rozprawą doktorską. W odniesieniu do tej części pracy przegląd jest usystematyzowany i zawiera najważniejsze dane literaturowe jak: schematy prowadzenia reakcji czy ich kierunki. Zrobił to w oparciu o 97 pozycji literaturowych. W tym opracowaniu doktorant popełnił tylko nieliczne i bardzo drobne błędy językowe i edytorskie, które jako nieistotne dla meritum pracy pozwolę sobie pominąć.

Część oryginalna pracy

Przedstawia szeroki materiał badawczy, który stanowi bazę do dyskusji i formułowania wniosków końcowych. Zgodnie z tematem rozprawy doktorskiej, autor do badań zastosował siedem otrzymanych przez siebie w reakcji sprzęgania, cykloaddycji i kondensacji NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych zawierających w pozycjach 1,3,6 oraz 8 podstawniki pirydynylowe, triazolowe, tetrazolylowe oraz pirazolylowe oraz sześć pochodnych terpirydyny zawierających np. podstawniki 9,9-dioktylofluoren-2-ylowe czy 7-(N,N- difenylamino)-9,9 –dioktylofluoren-2-ylowe) dla których przeprowadził badania strukturalne, a następnie reakcje komplikowania z jonami Ru(III), Os(II) czy

Ir(III) otrzymując kilka nowych jedno- i dwurdzeniowych połączeń koordynacyjnych. Geometrię nowych układów określił głównie na podstawie badań spektroskopowych (NMR, IR, UV/Vis). Uzyskany materiał eksperymentalny zaprezentował w postaci tabel, widm i rysunków co świadczy o rzetelnym przeprowadzeniu eksperymentów. Dużym osiągnięciem doktoranta jest opracowanie nowatorskich, wydajnych i znacznie tańszych metod syntezy 4-alkoksy-2-bromopirydyny czy pochodnej antracenu (9-bromo-10-decyloksyantracen) czego wyrazem są zgłoszenia patentowe. Na szczególne podkreślenie zasługuje umiejętność połączenia danych eksperymentalnych z obliczeniami kwantowo-mechanicznymi metodami DFT, TD – DFT z funkcjonałem B3LYP. Niewątpliwym walorem pracy jest również fakt, że doktorant równolegle z badaniami strukturalnymi wykonał pilotażowe badania aktywności biologicznej pochodnych terpirydynowych wskazując ich dobrą aktywność przeciwnowotworową w połączeniu z dobrym indeksem selektywności. Większość wyników prezentowanych w rozprawie doktorskiej zostało wcześniej pozytywnie oceniona w skali międzynarodowej i opublikowana z udziałem doktoranta w 7 artykułach w czasopismach z bazy JCR z dużym i średnim współczynnikiem wpływu (ImF): Chemistry – A European Journal, European Journal of Inorg. Chem., Chemistry Select, Dyes and Pigments. We wszystkich tych pracach mgr Dawid Zych jest pierwszym autorem. Ponadto, doktorant jest współautorem 6 patentów i 9 zgłoszeń patentowych.. Warto również podkreślić, iż zainteresowania naukowe doktoranta nie ograniczyły się tylko do tematyki rozprawy doktorskiej o czym przekonuje kolejnych 5 publikacji naukowych w Polyhedron i RSC Advance, w których mgr inż. D. Zych jest współautorem. Osiągnięcia naukowe Autora rozprawy były wielokrotnie wyróżniane licznymi stypendiami naukowymi, w tym przez stypendium dla najlepszych doktorantów przyznane przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego (2012 - 2018) czy stypendium Rektora Uniwersytetu Śląskiego (2015-2018). Był kierownikiem 2 projektów finansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCN)– ETIUDA 6, PRELUDIUM 15 oraz projektu badawczego „Diamantowy Grant” MNiSW jak również wykonawcą 2 kolejnych projektów NCN. Na uznanie zasługuje również aktywność mgr Dawida Zycha na różnego rodzaju konferencjach, szkołach i zjazdach, na których prezentował referaty obejmujące szeroki zakres zagadnień chemicznych. Konsekwentna, dobrze przeprowadzona strategia badawcza dostarczyła szeregu nowych dowodów strukturalnych charakteryzujących warunki powstawania cyklometalujących ligandów pirenowych i terpirydynowych oraz ich związków koordynacyjnych z jonami rutenu, osmu czy irydu, które w dużej mierze zależne były od geometrii szkieletu organicznego liganda, właściwości elektronowych i sterycznych zastosowanych ligandów organicznych i nieorganicznych oraz środowiska reakcji. Doktorant wykazał się umiejętnościami w znajdowaniu logicznych związków pomiędzy różnorodnymi danymi eksperymentalnymi i teoretycznymi, a na ich podstawie do przeprowadzenia

interpretacji strukturalnej. W trakcie jednak lektury rozprawy doktorskiej nasunęły mi się pewne problemy do wyjaśnienia:

1. Do syntez związków koordynacyjnych autor stosuje jony metali rutenu, osmu czy irydu a nie czyste metale – jak sugerowałby tytuł dysertacji. Zgodnie z nomenklaturą związków koordynacyjnych podanie stopnia utlenienia centrum metalicznego jest rzeczą niezbędną. W całej pracy autor tylko raz posługuje się tą wartością tylko w przypadku pomiarów cyklicznej woltamperometrii wykonanej dla związków osmu. Konfiguracja elektronowa jonów metali w znacznej mierze warunkuje również pozostałe właściwości związków koordynacyjnych co powinno być wzięte pod uwagę przy charakterystyce tych układów.

2. Struktura otrzymanych związków była w większości przypadków potwierdzana za pomocą badań spektroskopowych NMR, UV/Vis czy też analizy elementarnej, która pozwala na ilościowe oznaczenia zawartości węgla, wodoru czy azotu. Natomiast brak jest wyników określających zawartość jonów metalu (np. ICP). Ponadto niektóre zsyntezowane nierozpuszczalne związki zostały użyte w dalszych etapach syntez bez charakterystyki a przecież istnieją inne metody (np. IR) pozwalające na analizę strukturalną takich układów.

3. Stosunkowo słabo została scharakteryzowana struktura związków koordynacyjnych z jonami metalami d-elektronowych w porównaniu z ich organicznymi ligandami. Brak jest np. określenia i omówienia geometrii i sfery koordynacyjnej centrum metalicznego, długości najważniejszych wiązań np. metal – azot, itp. chociażby za pomocą danych pochodzących z optymalizacji struktury i porównania ich z danymi literaturowymi (co zostało jedynie zrobione dla wiązania M-C). Taka charakterystyka jest istotna również przy analizowaniu widm UV/Vis.

4. Przeprowadzone badania aktywności biologicznej dla pochodnych terpirodydy wykazały dobrą aktywność przeciwnowotworową tych ligandów oraz ich znaczną selektywność. Natomiast nie znalazłam informacji na temat cytotoksyczności tych związków w stosunku do komórek zdrowych co dopiero wtedy daje pełen obraz potencjalnego ich zastosowania. Ponadto ciekawe porównanie by stanowiły analogiczne eksperymenty przeprowadzone dla ich koordynacyjnych związków z jonami rutenu, irydu czy osmu, zwłaszcza, że w literaturze znane są takie przykłady.

Podsumowując uzyskane wyniki są nowatorskie i poszerzają znacznie naszą wiedzę przede wszystkim w zakresie zaawansowanej syntezy organicznej cyklometalujących związków pirenowych oraz terpirodydowych o wyraźnym aspekcie aplikacyjnym. Do najważniejszych osiągnięć omawianej pracy zaliczam: i) wybór ciekawej naukowo tematyki badawczej z zaznaczonym celem technologicznym; ii) zgromadzenie bogatego materiału eksperymentalnego; iii) opracowanie kilku nowatorskich metod syntezy pochodnych pirenowych oraz terpirodydowych (patenty i zgłoszenia

patentowe), iv) określenie wpływu natury i rodzaju wiązania pierścienia triazolowego z fenyloterpirydynam na właściwości optyczne otrzymanych materiałów; v) wstępna ocena aktywności optycznej czy biologicznej uzyskanych związków.

Oceniając formalną stronę pracy stwierdzam, że praca napisana jest poprawnym językiem, przejrzystie, a cele i wnioski są wyraźnie sformułowane. Opisy eksperymentalne są wystarczająco szczegółowe, a do opisów dołączone są analizy widm NMR, IR, elektronowych czy badania właściwości emisyjnych.

Kierując się moją oceną osiągnięć mgr inż. Dawida Zycha wyrażam opinię, że jego rozprawa doktorska pt. „*Jedno- i dwurdzeniowe związki koordynacyjne rutenu, osmu i irydu z cyklometalującymi ligandami pirenowymi i terpirydynowym*” w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz w Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora i wnoszę o dopuszczenie Pana Dawida Zycha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Alina Bienko