

Prof. dr hab. Marek Pietraszkiewicz
Instytut Chemii Fizycznej PAN
01-224 Warszawa, Kasprzaka 44/52
tel: 22-3433416
e-mail: mpietraszkiewicz@ichf.edu.pl

Warszawa, 27.12.2021

Recenzja pracy doktorskiej pana mgr Huberta Hellwiga, pt.:

Synteza i badanie właściwości fizykochemicznych związków makrocyklicznych zawierających atomy siarki oraz tlenu i azotu

Kilka uwag wstępnych

Recenzowana praca doktorska dotyczy dziedziny chemii supramolekularnej, w szczególności jednego z jej aspektów – związków makrocyklicznych z atomami azotu, siarki i tlenu w pierścieniu, oraz ich kompleksów z metalami przejściowymi i platynowcami. Praca ta łączy syntezę organiczną nowych makrocykli z badaniami fizykochemicznymi ich kompleksów z jonami metali. Doktorant wykonał pracę pod kierunkiem Pana profesora UŚ dr hab. Piotra Kusia w Instytucie Chemii Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego.

Cel pracy opisany jest na stronie 9, zajmuje niecałe pół strony i skupia się na syntezie nowych, nieopublikowanych związków makrocyklicznych z heteroaromami: siarką, azotem i tlenem, oraz syntezą kompleksów jonów metali z nowymi ligandami. Istotna część pracy związana jest z fizykochemiczną charakteryzacją nowych związków ze szczególnym uwzględnieniem analizy rentgenostrukturalnej.

Strony 10-14 zawierają spis definicji i skrótów używanych w tekście dysertacji.

Wstęp literaturowy

Chemia supramolekularna to interdyscyplinarna dziedzina nauk chemicznych, związana z oddziaływaniami niekowalencyjnymi pomiędzy cząsteczkami receptorów molekularnych i mniejszymi cząsteczkami lub jonami, pasującymi do luki, lub powierzchni receptora. W śledzeniu procesów rozpoznania molekularnego wykorzystuje metody fizykochemiczne: techniki spektroskopowe, kalorymetrię, analizę rentgenostrukturalną, teoretyczne metody obliczeniowe, elektrochemię, termograwimetrię i szereg innych, w zależności od problemu.

Wstęp literaturowy zawarty jest na stronach 15-43. Nie jest to wstęp długi, ale jest to też zaleta. Wiadomo, że literatura dotycząca eterów koronowych obejmuje dziesiątki tysięcy publikacji, tak więc doktorant wybrał ciekawsze aspekty właściwości kompleksów makrocykli z heteroatomami, np., z nietypowymi stopniami utlenienia kationów metali przejściowych i

platynowców. Na stronie 16 jest, może niezbyt fortunne sformułowanie ...”szczeliny” w makrocyklu...bardziej adekwatne wyrażenie to „luka w makrocyklu”. Na stronie 21 pojawia się wyrażenie: ...”etery koronowe zawierające atomy siarki”..., myślę, że nazwa chemiczna „etery” dotyczy związków z atomami tlenu, wobec czego bardziej stosowna nazwa dla nowej klasy związków, to „związki makrocykliczne zawierające atomy siarki”. Doktorant omówił zwięźle metody syntetyczne stosowane w syntezie związków makrocyklicznych. Wstęp jest bogato ilustrowany, również w kolorach, przedstawiających struktury krystaliczne wybranych kompleksów z kationami metali. Podrozdziały we Wstępie omawiają katalityczne właściwości kompleksów metali przejściowych z tiamakrocyklami, rzadkie stopnie utlenienia tych metali, stabilizowane przez odpowiednio rozmieszczone atomy siarki w tiamakrocyklach, zastosowania tialigandów w separacji kationów i chemii analitycznej, jak też sensory fluorescencyjne dla określonych grup kationów metali przejściowych i metali ciężkich. Krótko omówiona jest też aktywność biologiczna tiamakrocykli, a właściwie ich kompleksów z platynowcami. Podrozdział 3.1.10 dotyczy samoorganizacji supramolekularnej w tworzeniu pseudorotaksanów, powstawanie „kwadratów” i „trójkątów” koordynacyjnych. Podrozdział 3.1.11 omawia potencjalne zastosowania tiamakrocykli i ich kompleksów z elektroaktywnymi jonami metali. Mógłby być szerzej rozwinięty, gdyż jest to ciekawy obszar badań, np. bistabilność elektronowa, albo spintronika supramolekularna. Z drugiej strony, trzeba było dokonać wyboru, aby wstęp nie był zbyt długi. Doktorant wykazał znakomitą orientację w literaturze dotyczącej obszaru Jego zainteresowań i dokonał wyboru najciekawszych doniesień literaturowych.

Część badawcza

Część badawcza opisana jest na stronach 43-149. Doktorant opisał także niepowodzenia w syntezach, albo niespodziewane rezultaty. I tak, np., na stronie 43 schemat przedstawia nieudaną syntezę z wykorzystaniem 1,2-dibromoetanu, ale należało się spodziewać, że ta reakcja nie będzie miała szans nawet przy wysokim nadmiarze 1,2-dibromoetanu, gdyż jak wiadomo z kanonów syntezy organicznej, reakcje wewnątrzcząsteczkowe są przynajmniej 10 razy szybsze od reakcji dwucząsteczkowych. Do strony 51 opisano syntezy dwunastu acyklicznych prekursorów, wykorzystanych do syntez ligandów makrocyklicznych. Rozdział 4.2. zawiera zwięźle opisy syntez dwunastu makrocykli z heteroatomami S, N i O w pierścieniu makrocyklicznym. Syntezy kompleksów nowych ligandów z jonami metali opisano dość lakonicznie na stronie 62, prawdopodobnie nie było jakichś szczególnych trudności w izolacji kompleksów i krystalizacji dla celów rentgenostrukturalnych. Komentarz na temat wyników i interpretacji badań rentgenostrukturalnych zajmuje pół strony 63. Dalej, w rozdziale 5 Doktorant omawia struktury kompleksów zsyntetyzowanych ligandów z kationami metali z grupy platynowców i metali przejściowych, bogato i starannie ilustrując w kolorach. Omawia zwięźle parametry komórek

elementarnych, geometrię koordynacyjną kationów metali, krótkie kontakty międzycząsteczkowe, korelacje strukturalne z widmami $^1\text{H-NMR}$ – tam gdzie to było możliwe – kąty torsyjne w mostkach etylenowych, oddziaływania $\pi-\pi$, oraz $\pi-S$, asymetrię niektórych ligandów w komórce elementarnej, oraz nieuporządkowanie w sieci krystalicznej dla niektórych struktur. Dyskusja jest bogato ilustrowana osiemdziesięcioma figurami w kolorach dla trzynastu kompleksów z jonami Pd(II), Pt(II), Ni(II), Cu(I), Cu(II), Ag(I), jak też zamieszczone jest siedem struktur ligandów. Rozdział ten zajmuje strony 64-118.

Część poświęcona widmom NMR (strony 119-140) informuje o licznych technikach stosowanych w badaniach. Prócz standardowych widm 1D $^1\text{H-NMR}$ i $^{13}\text{C-NMR}$ doktorant wykonał widma 2D NMR technikami COSY, HMQC, HMBC, NOESY. Zwięzła dyskusja informacji zawartych w widmach obejmuje 21 widm zamieszczonych w kolorach na w.wym. stronach.

Dyskusja widm UV-Vis dla kompleksów z jonami metali obejmuje strony 141-149 i jest cennym uzupełnieniem badań strukturalnych i NMR.

Część eksperymentalna

Ta część – na stronach 150-175 – zawiera przepisy preparatywne syntezy prekursorów, ligandów i ich kompleksów z jonami metali. Podane są wyniki analityczne charakterystyki związków: temperatury topnienia, widma $^1\text{H-NMR}$ i $^{13}\text{C-NMR}$, IR, UV-Vis. Opisy są bardzo rzetelnie opracowane. Może to nie jest jakiś mankament, ale w pracach syntetycznych praktykuje się wykonywanie analiz elementarnych nowych, nieopisanych związków, co potwierdza ich spodziewaną budowę i czystość. Tutaj brakuje analiz elementarnych i prawdopodobnie mógłby być problem z publikacją wyników w czasopismach o profilu chemii organicznej. Zwykle recenzenci upierają się przy zamieszczaniu analiz elementarnych. Czasopisma fizykochemiczne i materiałowe są mniej ortodoksyjne pod tym względem. W opisach syntez nie znalazłem uchybień.

Badania biologiczne

Doktorant wykorzystał niektóre związki tiamakrocycliczne w badaniach biologicznych we współpracy z Instytutem Biologii Doświadczalnej PAN (tu uwaga: doktorant podaje błędną nazwę: „Państwowa Akademia Nauk”, biorę to za przeoczenie). Część ta zajmuje 5 stron maszynopisu i dotyczy.

Widma NMR prekursorów i dane krystalograficzne

Doktorant zamieścił widma NMR protonowe i węglowe dla dwudziestu sześciu związków, opisanych w rozdziale 7.2. Następnie cztery strony zajmują tabele z danymi krystalograficznymi.

Podsumowanie i wnioski

Dwie i pół strony zajmuje podsumowanie i wnioski. Opis jest zwięzły i potwierdza osiągnięcie założonego celu pracy. Z ogromu materiału badawczego można byłoby opublikować kilka dobrych prac w czasopismach o wysokim IF, doktorant podaje jedną opublikowaną w

czasopiśmie zagranicznym i jedną w polskim, to na razie niewiele, ale potencjał jest. Mniemam więc, że więcej publikacji ukaze się w stosownym czasie.

Bibliografia

Spis literatury obejmuje strony 215-231 i zawiera 159 pozycji literaturowych.

Ocena końcowa

Doktorant osiągnął zamierzone cele badawcze i wykazał się nie tylko dojrzałością w planowaniu i wykonywaniu syntez organicznych, ale też w biegłym posługiwaniu się metodami fizykochemicznymi. Co więcej, posiada umiejętność nawiązywania kontaktów z innymi naukowcami w celu wykonania wspólnych badań, np. krystalograficznych. To ważna umiejętność. Kilka słów uznania dla dokonań Doktoranta: cel pracy jest wielowątkowy, stanowi połączenie syntezy organicznej, i fizykochemii. Część literaturowa, cele i założenia pracy, badania własne, konkluzje, jak i część doświadczalna, są przedstawione w sposób przejrzysty i klarowny. Graficzne przedstawianie danych w tekście pozwala na bieżąco śledzić postępy pracy i prawidłowość wniosków. Doktorant zaprezentował biegłość w łączeniu pracy syntetycznej z badaniami fizykochemicznymi. Ta umiejętność jest szeroko doceniana w wiodących laboratoriach fizykochemicznych na świecie. Szata graficzna – w kolorach – jest bardzo starannie wykonana.

Uważam, że Doktorant osiągnął cele pracy, a przedstawiona dysertacja jest bardzo dojrzała.

Trudno byłoby znaleźć jakieś słabe punkty rozprawy. Biorąc pod uwagę całokształt pracy doktorskiej stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wymagania Rozporządzenia Prezesa Rady Ministrów z dnia 15 stycznia 2004 roku w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych i z przyjemnością rekomenduję tę pracę do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Marek Pietraszkiewicz