

Recenzja

pracy doktorskiej mgr Izabeli Grycy

pt: “Związki koordynacyjne renu(V) z ligandem imidowym – synteza, badania strukturalne, spektroskopowe i katalityczne”

Praca doktorska mgr Izabeli Grycy zatytułowana “Związki koordynacyjne renu(V) z ligandem imidowym – synteza, badania strukturalne, spektroskopowe i katalityczne” została wykonana w Zakładzie Krystalografii Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego pod kierunkiem dr hab. Jana Małeckiego. Celem pracy było opracowanie syntezy związków koordynacyjnych renu(V) z ligandami imidowymi, w tym oszacowanie możliwości modelowania kierunku reakcji w zależności od takich czynników, jak rodzaj liganda czy warunki fizyczne w których prowadzono reakcję. W dalszym etapie przewidziano charakterystykę otrzymanych związków w oparciu o badania strukturalne wykorzystujące metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach, metody spektroskopii w podczerwieni, UV-Vis i NMR oraz zbadanie właściwości katalitycznych otrzymanych związków. W pracy wykorzystano również wyniki uzyskane metodami chemii obliczeniowej.

Struktura pracy jest raczej tradycyjna. Dwie zasadnicze części dysertacji, to część literaturowa oraz część eksperymentalna. W części literaturowej Autorka wprowadza czytającego w podstawowe zagadnienia chemii kompleksów renu(V) , skupiając się na pochodnych zawierających w sferze koordynacyjnej atomu centralnego ligand imidowy. Przedstawia metody otrzymywania związków koordynacyjnych renu(V) z ligandem imidowym. W dalszej części tego rozdziału przeprowadzona jest charakterystyka strukturalna kompleksów renu(V) zawierających ligand imidowy. Autorka zauważa, że w większości przypadków z analizowanego zbioru kompleksów ligand imidowy koordynuje atom centralny na sposób liniowy, a w kilku tylko przypadkach występuje nieliniowy typ koordynacji. Autorka wiąże te obserwacje strukturalne z krotnością wiązania między atomem azotu w ligandzie imidowym oraz atomem centralnym. Następnie Autorka przedstawia podstawowe charakterystyki spektroskopowe IR i UV-Vis dla imidowych pochodnych kompleksów renu(V)

(V). Tę część pracy wieńczy krótkie przedstawienie właściwości katalitycznych związków koordynacyjnych renu (V). W kolejnym Rozdziale (trzecim) Autorka dokonuje podobnego przeglądu wiedzy odnośnie kompleksów renu (V) z ligandem okso, przy okazji dokonując porównania właściwości koordynujących ligandów okso i imido.

Główną część przedstawionej do oceny dysertacji stanowi *Część Eksperymentalna*. Ta część pracy rozpoczyna się zwięzłym, wręcz punktowym przedstawieniem celu i zakresu pracy (Rozdział 4). Następnie, na kolejnych, blisko 40 stronach, przedstawione są metody syntezy odpowiednich związków, dodatkowo uzupełnione o podstawowe informacje uzyskane podczas ich analizy jakościowej z wykorzystaniem metod dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach, spektroskopii IR, UV-Vis, NMR oraz analizy elementarnej. Zsyntezowanie przez Autorkę pracy tak dużej ilości związków pokrewnych oraz udokumentowanie ich charakterystyk w oparciu o kilka metod, w tym określenie ich struktur w sposób jednoznaczny za pomocą metod krystalografii rentgenowskiej, zasługuje na szczególne podkreślenie i docenienie. Uzyskany w ten sposób materiał bazowy dostarcza cennej informacji do dalszej analizy i stanowi mocną podstawę dla sformułowanych w dalszej części wniosków.

Rozdział 4.3 zawiera opis stosowanych metod badawczych. W tym miejscu miałbym parę uwag dotyczących stosowanych przez Autorkę terminów w podrozdziale 4.3.1, dotyczącym badań strukturalnych. Otóż zgodnie ze Słownikiem Terminów Krystalograficznych parametr R , to wskaźnik rozbieżności, a nie czynnik zgodności, i nie jest on bardziej konwencjonalny od wcześniej wymienionego wskaźnika ważonego wR . Z kolei angielski termin "*riding model*", stosowany jako nazwa sposobu oznaczania położenia atomów wodoru, należy tłumaczyć jako "model sztywnego unoszenia", a nie "jeżdżący model", jak to zrobiła Autorka. (Przy okazji gorąco polecam korzystanie ze wspomnianego Słownika Terminów Krystalograficznych, który jest dostępny online na stronach Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego.) Wreszcie stwierdzenie "*atomy wodoru zostały założone w sposób geometryczny*" to czysty żargon.

Rozdział 4.3 zawiera również opis badań spektroskopowych, badań aktywności katalitycznej oraz obliczeń teoretycznych. W części dotyczącej obliczeń teoretycznej brakło mi informacji na temat warunków optymalizacji układów modelowych podczas doboru bazy i metody. Dyskutowane na stronach 89-91 różnice w odległościach międzyatomowych, często

rzędu kilku tysięcznych Å, są na tyle małe, że mogą być na poziomie błędu samego modelu chemicznego (czyli danej metody/bazy). Stąd uważam, że zastosowanie zaostrożonych kryteriów optymalizacji geometrii (czyli np. *Opt=VeryTight* w Gaussianie, w przypadku obliczeń DFT w połączeniu z zalecaną instrukcją *Int=UltraFine*) może w tym przypadku być kluczowe. Do tego dochodzi błąd wyznaczenia eksperymentalnych wartości referencyjnych. Czy nie są one tego rzędu co obserwowane różnice w wartościach uzyskanych z obliczeń? Nie mam też pełnego przekonania co do tego, że analiza częstości drgań (jak rozumiem, chodzi o brak częstości urojonych) wskazuje na to, że uzyskane w procesie optymalizacji geometrii badanych teoretycznie układów odpowiadają globalnym minimom energii. Bez wątpliwości może ona wskazywać jedynie na to, czy dana geometria odpowiada punktowi stacjonarnemu będącemu minimum na hiperpowierzchni energii, lub że jest to stan przejściowy, czyli punkt siodłowy na wspomnianej hiperpowierzchni.

Rozdział 5 wraz z podrozdziałami zawiera dyskusję uzyskanych wyników. Dyskusja wyników przeprowadzonych syntez (Rozdział 5.1) wydaje mi się bardzo klarowna, a zaobserwowane zależności syntetyczne zostały przedstawione w zrozumiały dla czytającego sposób. W kolejnym rozdziale (5.2) Autorka dokonuje interpretacji wyników pomiarów spektroskopii w podczerwieni, dokonując trafnego powiązania występowania charakterystycznych pasm z budową cząsteczkową badanych związków. W przypadku problemu z identyfikacją określonych pasm charakterystycznych Autorka wspomaga się metodami chemii obliczeniowej, generując widma teoretyczne i odnosząc uzyskane wyniki do danych eksperymentalnych. Rozdział 5.2.2, to szczegółowa interpretacja widm NMR.

Rozdział 5.3 wraz z podrozdziałami zasługuje na osobny szczegółowy komentarz. Jest to dyskusja wyników badań krystalograficznych zsyntezowanych przez Autorkę związków kompleksowych. Wykonano badania krystalograficzne dla 50 kryształów, uzyskując pełną informację o właściwościach strukturalnych badanych związków chemicznych. Jest to wspaniały wynik pracy eksperymentalnej, co chciałbym bardzo wyraźnie wyrazić w tej części recenzji. Należy też podkreślić, że zbadane związki są strukturalnie spokrewnione, więc uzyskany materiał stanowi cenne źródło informacji, która może posłużyć do dalszej analizy, nie tylko Autorce, ale także innym badaczom, gdy dane znajdą się w Strukturalnej Bazie Danych Cambridge (CSD). Już same podstawowe dane z pomiarów, bez szczególnej ich interpretacji, uważam za cenny wkład Autorki w dziedzinę przez nią reprezentowaną. Dyskusja wyników badań strukturalnych jest w mojej ocenie w pełni poprawna. Warto

W kolejnej części dyskusji Autorka analizuje budowę elektronową badanych kompleksów, wykorzystując do tego celu informacje uzyskane z obliczeń DFT, TD-DFT oraz spektroskopii UV-Vis. Połączenie tych trzech metod (dwóch bazujących na modelach teoretycznych i jednej eksperymentalnej) Autorka uzyskała komplementarny obraz budowy elektronowej badanych związków koordynacyjnych. Takie połączenie metod obliczeniowych i eksperymentalnych jest szczególnie warte docenienia. Uzupełnienie informacji o budowie badanych związków kompleksowych dostarcza analiza NBO. Autorka wykonała obliczenia w ramach tej metody i określiła charakter wybranych występujących w kompleksach wiązań pomiędzy atomem centralnym i bezpośrednio go koordynującym atomem liganda.

Strona techniczna pracy w mojej ocenie jest bardzo dobra. Praca napisana jest w sposób staranny i przejrzysty. Ilustracje i tabele adekwatnie uzupełniają tekst pisany. Praca jest obszerna (w całości zajmuje 170 stron), ale jest to wynik dużej ilości uzyskanych wyników, a na pewno nie wodolejstwa Autorki. 134 odnośniki literaturowe zapewniają czytelnikowi możliwość dotarcia do niezbędnych materiałów źródłowych.

4 z 5

jest autorem 18 publikacji naukowych w pismach specjalistycznych o zasięgu międzynarodowym. Uzyskała grant Preludium Narodowego Centrum Nauki, Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wybitne osiągnięcia, odbyła też dwa staże naukowe w liczących się ośrodkach badawczych w Japonii.

Podsumowując: z przyjemnością stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska jest obrazem dokumentującym wysokie kompetencje jej Autorki w dziedzinie szeroko pojętej chemii strukturalnej, chemii obliczeniowej oraz syntezy związków metaloorganicznych. Zastosowanie różnych metod i technik, zarówno wywodzących się z eksperymentu, jak i badań teoretycznych, nadaje jej charakter interdyscyplinarny. Nie mam wątpliwości, że przedłożona do oceny rozprawa w pełni odpowiada warunkom określonym w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Dlatego bez wahania wnioskuję do Wysokiej Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr Izabeli Grycy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy przedłożonej do oceny rozprawy doktorskiej wnoszę o jej wyróżnienie.

Łódź, dn. 10 listopada 2015 r.

Marcin Palusiak
Marcin Palusiak