



Prof. dr hab. Jerzy Lisowski

Wrocław 3.07.2019

jerzy.lisowski@chem.uni.wroc.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Arkadiusza Kornowicza pt.

**Kompleksy natywnych cyklodekstryn z metalami – synteza,
budowa i właściwości fizykochemiczne**

Prezentowana rozprawa została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Janusza Lewińskiego. Przedstawione przez autora wyniki wpisują się w szerszy program badań nad materiałami funkcjonalnymi prowadzony w zespole promotora i wiążą się z poszukiwaniem nowych złożonych związków kompleksowych i z potencjalnymi zastosowaniami takimi jak sorpcja gazów, nowe molekularne materiały magnetyczne czy kataliza. Mgr Inż. Arkadiusz Kornowicza postawił sobie za cel syntezę i określenie budowy kompleksów wybranych jonów metali z cyklodekstrynami a także scharakteryzowanie otrzymanych związków jako materiałów mikroporowatych, materiałów magnetycznych, oraz prekursorów do otrzymywania nanocząstek metalicznych. Równolegle podjął się on także syntezę, określenia budowy i właściwości magnetycznych kompleksów kobaltu(II), chromu(II) i manganu(III) z ligandami będącymi pochodnymi difenylometanolu, które autor potraktował jako układy modelowe. W ten sposób tematyka pracy jest w pewnym sensie dwuczłonowa i obejmuje z jednej strony pochodne cyklodekstryn a z drugiej pochodne prostszych ligandów chelatujących. To co łączy obydwie części to fakt, że dotyczą one kompleksów ligandów alkoksylowych oraz skoncentrowane są w dużym stopniu na badaniach właściwości magnetycznych typu Single - Ion Magnet (SIM). Oprócz syntezy i określenia struktury molekularnej nowych związków ważnym celem pracy było określenie struktury supramolekularnej otrzymanych kompleksów cyklodekstryn.

Wyniki zaprezentowane w rozprawie mieszczą się w budzącym duże zainteresowanie światowym nurcie badań nad kompleksami cyklodekstryn z metalami. Należy jednak podkreślić, że wybrane cele pracy nie należą do łatwych. Pomimo, że cyklodekstryny znane są od bardzo dawna i formalnie można je traktować jako ligandy polichelatowe, ich właściwości kompleksujące nie są do końca poznane a liczba dobrze określonych i scharakteryzowanych kompleksów metali jest wciąż stosunkowo niewielka, biorąc pod uwagę rozpowszechnienie i znaczenie tej klasy cukrów. Wynika to z jednej strony z bardzo słabych właściwości koordynujących grupy alkoholowej a z drugiej strony podatności grupy alkoksylowej na hydrolizę. Tworzenie kompleksów metali tego typu związane jest zazwyczaj z koniecznością stosowania silnie zasadowego środowiska, co powoduje różne komplikacje np. możliwość wytrącania nierozpuszczalnych pochodnych typu wodorotlenków metali. Innym problemem związanym z otrzymywaniem kompleksów cyklodekstryn jest występowanie bardzo dużej liczby grup koordynujących w cząsteczce liganda co może prowadzić do powstawania skomplikowanej mieszany różnych kompleksów. Z własnego doświadczenia wiem także, że na ogół pochodne cyklodekstryn wykazują małą tendencję do krystalizacji a otrzymane związki są często kleiste i trudne do oczyszczenia.

Licząca 202 strony rozprawa doktorska mgr inż. Arkadiusza Kornowicza jest oparta na dość typowym układzie, którego trzon stanowią rozdziały: „Przegląd literatury”, „Wyniki własne”, oraz „Część eksperymentalna”. Ponadto rozprawa rozpoczyna się rozdziałem „Wprowadzenie i cel pracy”, który definiuje zakres i kontekst podjętych badań.

Na uwagę zasługuje rozdział „Przegląd literatury”, który stanowi wprowadzenie w zagadnienia dotyczące chemii cyklodekstryn poruszane w doktoracie. W szczególności rozdział ten stanowi bardzo kompetentny przegląd światowych badań alkoksylowych kompleksów α , β i γ -cyklodekstryn z jonami metali, zwłaszcza w odniesieniu do ich struktury oraz ich zastosowania jako materiały funkcjonalne. Autor pokazuje tutaj dogłębną znajomość tematu, rozdział ten pokrywa się zresztą w dużym stopniu z dwiema publikacjami przeglądowymi w renomowanych czasopismach *Coordination Chemistry Reviews* i *Chemical Reviews*, których Pan mgr inż. Arkadiusz Kornowicz jest współautorem. Zakres cytowanej literatury jest szeroki i bardzo dobrze dobrany (rozprawa doktorska zawiera 138 odnośników literaturowych). W rozdziale tym znajdują się także zagadnienia związane z materiałami funkcjonalnymi takie jak wprowadzenie do materiałów magnetycznych, omówienie materiałów porowatych typu MOF z ligandami cyklodekstrynowymi czy też otrzymywanie nanocząstek w oparciu o

cyklodekstryny. Autor opisuje tutaj wiele materiałów odkrytych w ostatnich latach, takich jak np. spektakularne układy metaliczne cyklodekstryń zsyntezowane w grupie prof. Stoddarta i w grupie prof. Grzybowskiiego. Ponadto dodatkowe elementy wprowadzenia literaturowego znajdują się w poszczególnych podrozdziałach w części poświęconej badaniom własnym.

Najciekawsze rezultaty własne opisane są w rozdziale III.2 dotyczącym heterometalicznych kompleksów cyklodekstryń zawierających z jednej strony jony litu(I) lub sodu(I) a z drugiej strony jony metali przejściowych. Za szczególne osiągnięcie uważam otrzymanie w stanie krystalicznym kompleksów tego typu zawierających jony palladu(II), kobaltu(II), cynku(II), kadmu(II) oraz wanadu(IV). Dla siedmiu sandwiczowych kompleksów opisanych w tym rozdziale wyznaczone zostały struktury krystaliczne, które jak podkreśla autor stanowią około 15% znanych struktur wyznaczonych dla kompleksów α i γ -cyklodekstryń z jonami metali. Struktury te pokazują różnorodne sposoby wiązania metali i różnorodne otoczenia koordynacyjne jonów metali przejściowych, co istotnie wzbogaca wiedzę na temat zdolności kompleksujących cyklodekstryń. Warto podkreślić, że synteza dobrze określonych, krystalicznych kompleksów cyklodekstryń w żadnym wypadku nie może być traktowana jako gwarantowana, co ilustrują opisane przez mgr inż. Arkadiusza Kornowicza rezultaty dotyczące reakcji innych jonów metali (niklu(II), platyny(II), złota(III), żelaza(III), indu(III), chromu(II) i rtęci(II)) oraz rezultaty dotyczące reakcji β -cyklodekstryń. W niektórych przypadkach dodatkowym utrudnieniem była konieczność syntezy w warunkach gazu obojętnego.

Bardzo wysoko należy ocenić badania właściwości magnetycznych kompleksu kobaltu(II) $[(\gamma\text{-CD})_2\text{Co}_4\text{Li}_8(\text{H}_2\text{O})_{12}]$, które wykazały występowanie powolnej relaksacji i zachowanie typu SIM. Istotnym osiągnięciem kandydata było także wykazanie, że otrzymane kompleksy cyklodekstryń z jonami Pd/Li mogą służyć do otrzymania nanocząstek palladu o stosunkowo małych rozmiarach, które są dodatkowo stabilizowane poprzez oddziaływanie z cząsteczkami cyklodekstryń.

Ciekawy był również pomysł otrzymania materiałów mikroporowatych będących kompleksami cyklodekstryń z jonami metali przejściowych. Niestety, pomimo, że wyznaczone w ramach pracy struktury krystaliczne nowych kompleksów były obiecujące pod tym względem, badania sorpcyjne gazów wykazały, że związki te traciły porowaty charakter po utracie cząsteczek rozpuszczalnika.

Wyniki dotyczące równoległego nurtu badań związanego z kompleksami pochodnych difenylometanolu (tj. z ligandem (S)-difenyl(2-pirolidyno)-metoksyowym i z alkoksylową pochodną estru metyloвого kwasu benzylowego) prezentują bardzo solidne ale raczej typowe podejście do chemii koordynacyjnej. Ta część doktoratu skoncentrowana jest na opracowaniu syntezy, strukturach krystalicznych i badaniach magnetycznych. Badania te autor podjął głównie w celu rozszerzenia aspektu poszukiwań nowych materiałów magnetycznych typu SIM. Pomimo racjonalnych przesłanek wyjściowych, ostateczne właściwości magnetyczne otrzymanych nowych kompleksów okazały się dość typowe.

Przestawiona rozprawa doktorska jest napisana poprawnym językiem, jest także bogato ilustrowana. Błędy językowe i edytorskie są bardzo nieliczne i nie ma sensu ich tutaj przytaczać. Nie mam także zasadniczych zastrzeżeń dotyczących zaprezentowanych wyników eksperymentalnych jak i wniosków. Mam jedynie kilka drobnych uwag, które nie umniejszają mojej pozytywnej oceny pracy:

- warto powtarzać odnośniki również bezpośrednio pod rysunkami, które pochodzą z cytowanych prac.

- s. 23. Podane wartości pKa dla cyklodekstryny i sacharozy same z siebie nie są zgodne ze stwierdzeniem, że ta pierwsza ulega deprotonacji w bardziej zasadowym środowisku. Autorowi chodziło zapewne o efektywną deprotonację w obecności jonów metali, ale można to było zrozumieć inaczej.

- s. 63. Podane wyrażenie na całkowity moment magnetyczny jest prawdziwe tylko dla schematu sprzężenia Russella-Saundersa.

- autor stosuje termin „pojedynczy molekularny magnes” jako tłumaczenie terminu Single Molecule Magnet (SMM); w literaturze spotykane jest także zamienne określenie „magnes jednocząsteczkowy”, chociaż ja osobiście wolałbym termin „magnes pojedynczo-cząsteczkowy”. Niewłaściwe jest jednak określenie „molekularne układy magnetyczne” zastosowane w zdaniu z strony 70 dotyczącym w istocie magnetyków SMM.

- Odmienny, „zaokrąglony” kształt kompleksu CDM7 autor tłumaczy wpływem jonu V(IV), nie dyskutuje jednak wpływu zamiany litu(I) na sód(I).

- Dlaczego podjęto próby uzyskania kompleksów żelaza(III) z cyklodekstrynami, ale pominięto żelazo(II).

- Czy wykres i dyskusja na stronie na stronie 154 dotyczące wartości $\chi'T$ nie odpowiadają po prostu wartościom χT ze standardowych pomiarów stałoprądowych?

- s. 151. Wartości BET podane są ze zbyt dużą dokładnością.

- rysunek III.37 s. 155. Wydaje mi się, że lepsza byłaby symulacja widma EPR z zastosowaniem większych szerokości linii.

- s 156. Stwierdzenie dotyczące niewielkiego odchylenia sfery koordynacyjnej centrów magnetycznych od geometrii idealnej wydaje się nieuzasadnione w świetle wartości parametru τ dla jonów kobaltu(II) podanych na stronie 109

Część wyników własnych zaprezentowanych w rozprawie została już pozytywnie ocenione przez recenzentów dwóch prac opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych z dziedziny chemii – Inorganic Chemistry i European Journal of Inorganic Chemistry. Publikacje te odpowiadają rozdziałom dotyczącym kompleksu typu sandwiczowego kobaltu $[(\gamma\text{-CD})_2\text{Co}_4\text{Li}_8(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ oraz kompleksom liganda (S)-difenyl(2-pirolidyno)-metoksylogowego. Jestem przekonany, że pozostałe wyniki staną się w przyszłości podstawą kolejnych interesujących publikacji naukowych. Warto tutaj dodać, że całkowity dorobek publikacyjny autora to aż 15 publikacji o całkowitym IF=122,3 i dorobek ten zawiera także dwie prace przeglądowe wspomniane powyżej, które są związane z doktoratem.

Podsumowując, Pan mgr inż. Arkadiusz Kornowicz zrealizował cele badawcze, które postawił sobie w ramach doktoratu a jego rozprawa prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dziedzinie chemii oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wyniki badawcze uzyskane w ramach doktoratu wnoszą istotny wkład naukowy do chemii koordynacyjnej i chemii materiałów funkcjonalnych. Autor wykazał wysoki poziom dojrzałości naukowej i znajomości literatury związanej z tematem doktoratu oraz duże umiejętności syntetyczne. Stwierdzam, że przesłana mi do recenzji praca doktorska mgr inż. Arkadiusza Kornowicza stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia zarówno wymagania ustawowe jak i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim oraz wnoszą o dopuszczenie kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wnoszę ponadto o wyróżnienie tej pracy ze względu z jednej strony na oryginalność i znaczenie otrzymanych kompleksów cyklodekstryn, a z drugiej strony na bardzo szerokie podejście do tematu w porównaniu z typowymi doktoratami. To szerokie podejście odpowiada

bogatego zestawowi stosowanych/dyskutowanych technik eksperymentalnych (badania strukturalne, badania sorpcyjne, termogravimetria, badania magnetyczne w zmiennym polu, EPR, NMR, SEM) a także wielorakiej perspektywie badawczej (synteza kompleksów różnorodnych jonów metali, oddziaływania supramolekularne, materiały magnetyczne, materiały porowate, nanocząski). Uważam, że ponadprzeciętny jest również przegląd literaturowy zawarty w rozprawie.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Lisowski', with a stylized, cursive script.

Jerzy Lisowski