



# Wydział Chemiczny

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

prof. dr hab. inż. Sergiusz Luliński

Katedra Chemii Fizycznej

ul. Noakowskiego 3

00 664 Warszawa

tel./fax: 022-234-7575

e-mail: [sergiusz.lulinski@pw.edu.pl](mailto:sergiusz.lulinski@pw.edu.pl)

Warszawa, 21.11.2022 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Jana Nawrockiego  
pt. „Kompleksy metali przejściowych z ligandami karboksylanowymi  
i karboksamidowymi jako prekursorzy materiałów funkcjonalnych”**

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Janusza Lewińskiego. Rozprawa dotyczy w głównej mierze metodyki syntezy i charakterystyki materiałów nieorganiczno-organicznych materiałów porowatych, szerzej znanych w literaturze naukowej pod nazwą *Metal-Organic Frameworks* (MOF). Prace badawcze w tej dziedzinie są obecnie prowadzone w wielu ośrodkach ze względu na szeroki zakres potencjalnych zastosowań tych materiałów. Można tu wymienić magazynowanie i separację gazów, a także innych substancji małocząsteczkowych, katalizę, czy technologię medyczną. Niniejsza praca stanowi logiczną kontynuację bardzo owocnych badań prowadzonych w przedmiotowym obszarze od wielu lat w zespole prof. Lewińskiego. Warto odnotować, że porusza ona zagadnienia z zakresu chemii koordynacyjnej, materiałowej i medycznej, co świadczy o jej interdyscyplinarnym charakterze.

Recenzowana rozprawa doktorska została zredagowana na ponad 130 stronach maszynopisu i jest podzielona w klasyczny sposób, tj. zawiera w kolejności przegląd literatury, opis i dyskusję badań własnych wraz z podsumowaniem, część eksperymentalną i wykaz cytowanej literatury. Tekst rozprawy rozpoczyna się krótkim wprowadzeniem, w którym Autor przedstawił zwięźle cel rozprawy obejmujący trzy różne aspekty dotyczące syntezy materiałów MOF. Pierwszy z nich polegał na szerszym zbadaniu zakresu zastosowania tzw. metody SMART opracowanej wcześniej w zespole macierzystym. Kolejny aspekt polegał na otrzymaniu materiału MOF impregnowanego lekiem (ibuprofenem) przy użyciu prekursora metalicznego ze skoordynowanymi anionami leku jako ligandami. Ostatnie zagadnienie dotyczyło syntezy i charakterystyki wybranych klasterów heterometalicznych jako potencjalnie interesujących bloków budulcowych w syntezie nowych materiałów MOF.

Przegląd literatury ściśle nawiązuje do przedmiotu badań własnych Doktoranta. Został w nim przedstawiony aktualny stan wiedzy na temat metod syntezy materiałów MOF ze szczególnym uwzględnieniem metody mechanochemicznej. Ponadto zostały opisane

zastosowania materiałów MOF jako nośników substancji biologicznie czynnych. Szczególnie dużo uwagi Autor poświęcił kwestii wykorzystaniu molekularnych klasterów metalicznych, w tym heterometalicznych, jako dogodnych bloków budulcowych umożliwiających projektowanie struktur nowych materiałów MOF. W tym kontekście istotne znaczenie z punktu widzenia badań własnych Doktoranta ma opracowana w zespole macierzystym metoda SMART (*SBU-based Mechanochemical Approach for pRecursors' Transformation*). Została ona zastosowana pierwotnie do syntezy materiałów zbudowanych z węzłów (SBU – *secondary building unit*)  $Zn_4(\mu_4-O)(OOC-)_6$ . Doktorant rozwinął tę tematykę w swoich badaniach i dlatego dość szczegółowo opisał przykłady syntezy prekursorów molekularnych zawierających tę jedną z bardziej popularnych jednostek strukturalnych SBU występujących w materiałach MOF. Ostatni rozdział przeglądu literatury zawiera charakterystykę kilku heterometalicznych kompleksów zawierających rdzeń  $M_4(\mu_4-O)$ , w których obok Zn(II) występuje także jon Mg(II), V(III), Mn(II) lub Mn(III). Stanowi to kontynuację tematyki kompleksów zawierających rdzeń  $Zn_4(\mu_4-O)$ , a ponadto nawiązuje bezpośrednio do jednego z trzech głównych wątków badań własnych. Podsumowując, Autor dokonał przeglądu literatury rzetelnie, o czym świadczy znaczna liczba cytowani (170 pozycji). Co istotne, analiza ta bezpośrednio i w logiczny sposób nawiązuje do tematyki badań własnych Doktoranta, a więc nie ma wrażenia „przeładowania” treściami, które są mniej istotne z punktu widzenia głównych celów rozprawy.

Badania własne zostały przedstawione w formie trzech rozdziałów. Rozdział 3.1. jest poświęcony zastosowaniu metody SMART do syntezy wcześniej opisanych w literaturze materiałów MOF IRMOF-3, IRMOF-10 i MOF-177. We wszystkich syntezach Doktorant zastosował jako prekursor klaster  $Zn_4(\mu_4-O)(NH(O)CPh)_6$ . Co kluczowe w punktu widzenia metody SMART, reakcje z odpowiednimi kwasami karboksylowymi (2-aminotereftalowym, bifenylo-4,4'-dikarboksylowym i tris-1,3,5-(4-karboksyfenylo)benzenem) przebiegają przez zastąpienie ligandów benzamidowych ligandami karboksylowanymi, a ogólna topologia utworzonej jednostki SBU  $Zn_4(\mu_4-O)(OOC-)_6$  jest taka sama jak prekursora. Doktorant zastosował popularną metodę ucierania w młynie kulowym, zarówno w wariacie bez rozpuszczalnika (*neat grinding*) jak i z niewielkim dodatkiem rozpuszczalników takich jak DMF, DEF i NMP (*liquid assisted grinding*, LAG). Doktorant poddawał otrzymane materiały charakterystyce składu fazowego za pomocą dyfraktometrii proszkowej. W badaniach strukturalnych zastosował też spektroskopię FT-IR (zwłaszcza w celu potwierdzenia obecności grup karboksylanowych) i spektroskopię  $^1H$  NMR zhydrolizowanych próbek, co dodatkowo pozwoliło na weryfikację składu materiałów po usunięciu benzamidu i zastosowanego do tego celu rozpuszczalnika). Ponadto zostały przeprowadzone analizy trwałości termicznej, a pomiary sorpcji azotu pozwoliły na określenie porowatości i porównania z danymi literaturowymi. Umożliwiło to głębszą ocenę efektywności zastosowanej metody syntezy, przede wszystkim w porównaniu do standardowo stosowanej metody solwotermalnej. Dyskusja wyników jest na ogół klarowana a wnioski logicznie sformułowane. Moje wątpliwości dotyczą głównie kwestii wyjaśnienia wpływu rozpuszczalnika (THF lub  $CHCl_3$ ) na charakter krystaliczny materiału IRMOF-3 po aktywacji. W związku z tym miałbym pytanie, czy odpowiednie analizy PXRD była wykonane przed czy dopiero po całkowitym usunięciu

tych rozpuszczalników z próbek. Wzrost krystaliczności w wyniku poddania materiału działaniu THF jest zgodny z wynikami obrazowania metodą SEM. Nie jest jednak dla mnie całkiem jasna kwestia mechanizmu lokalnej rekrytalizacji silnie zdefektowanego materiału w środowisku THF: czy taka rekrytalizacja zachodzi dzięki obecności w układzie małej ilości kwasu 2-aminotereftalowego?

Badania opisane w rozdziale 3.2 wpisują się w tematykę materiałów kompozytowych MOF-lek. Doktorant opisał syntezę prekursora  $\text{Cu}_2\text{IBU}_4$ , gdzie ligand IBU to zdeprotonowany ibuprofen. Związek ten uległ reakcji z kwasem 1,3,5-benzenotrikarboksylovym z utworzeniem kompozytu ibuprofenu i materiału MOF HKUST-1. Oprócz charakterystyki przeprowadzonej analogicznie jak w przypadku materiałów opisanych w rozdziale 3.1, Doktorant określił profil kinetyczny uwalniania ibuprofenu, uzyskując wynik porównywalny z innymi kompozytami zawierającymi ten lek.

W rozdziale 3.3 zostały przedstawione syntezy trzech klastrów heterometalicznych jako potencjalnych prekursorów nowych materiałów MOF. Zostały one otrzymane w reakcjach hydrolizy związku  $[\text{EtZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_6$ , prowadzonej w obecności stechiometrycznych ilości benzoesu kobaltu(II) lub żelaza(II), a zatem stosunek molowy Zn : Co lub Fe był równy 1. Reakcja z  $\text{Co}(\text{O}_2\text{CPh})_2$  została przeprowadzona w dwóch wariantach. W pierwszym przypadku mieszaninę poddano krystalizacji z THF, otrzymując niestechiometryczny produkt o uśrednionym składzie  $\text{Zn}_{3.6}\text{Co}_{2.4}(\mu_3\text{-OH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{THF})_4$  (związek **1**). Zastąpienie rozpuszczalnika donorowego mieszaniną  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan doprowadziło do otrzymania klastra o większym rozmiarze  $\text{Zn}_{5.6}\text{Co}_{7.4}(\mu_4\text{-O})_4(\text{O}_2\text{CPh})_{18}$  (związek **2**). Udało się określić struktury krystaliczne tych klastrów, ale nie dokonano jednoznacznego przypisania poszczególnych centrów metalicznych do danego pierwiastka (Zn lub Co). Autor stwierdził, że klastery wykazują właściwości antyferromagnetyczne, co wskazuje na bliskie sąsiedztwo jonów  $\text{Co}^{2+}$  oddziałujących ze sobą za pośrednictwem mostków tlenkowych. W związku z tym nasuwa się pytanie, czy jest jednak możliwe (przynajmniej częściowo) wskazanie prawdopodobnych pozycji zajmowanych przez jony  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$ , biorąc pod uwagę dodatkowo to, że kation  $\text{Zn}^{2+}$  powinien być raczej czterokoordynacyjny? Określenie pozycji zajmowanych przez jony cynku i żelaza w strukturze klastra  $\text{Zn}_6\text{Fe}_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-Cl})_2(\text{O}_2\text{CPh})_{12}(\text{THF})_2$  (związek **3**) było możliwe, jednak pewne wątpliwości budzi obecność ligandów chlorkowych. Autor tłumaczy to przejściem do roztworu asocjatu chlorku sodu podczas syntezy benzoesu żelaza(II) (stosowanego w kolejnym etapie do syntezy klastra **3**) z  $\text{FeCl}_2$  i  $\text{PhCO}_2\text{Na}$ . Warto byłoby doprecyzować to stwierdzenie, choć według mnie obecność ligandów  $\text{Cl}^-$  może też wynikać z tego, że otrzymany  $\text{Fe}(\text{O}_2\text{CPh})_2$  był zanieczyszczony nieprzereagowanym  $\text{FeCl}_2$ . Zdecydowanie bardziej istotną kwestią jest określenie stopnia utlenienia jonów żelaza. Z zaproponowanego wzoru wynika, że formalnie dwa spośród czterech jonów żelaza mają stopień utlenienia +3, co jest trudne do wyjaśnienia, ponieważ synteza była prowadzona w warunkach beztlenowych. Niestety Autor nie potwierdził jednoznacznie zwiększenia stopnia utlenienia żelaza, np. metodami elektrochemicznymi lub za pomocą spektroskopii UV-Vis. Należy odnotować, że Doktorant podjął próby syntezy analogicznych klastrów heterometalicznych zawierających obok jonów  $\text{Zn}^{2+}$  jony  $\text{Ni}^{2+}$  lub  $\text{Cr}^{2+}$  (czy bardziej precyzyjnie  $\text{Cr}^{4+}$ ). Nie zakończyły się one jednak powodzeniem, gdyż krystalizacja

doprowadziła do otrzymania kompleksów homometalicznych, czyli odpowiednio  $\text{Ni}_3(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{THF})_4$  i  $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{THF})_4$ . W tym kontekście niezbyt fortunne jest stwierdzenie na str. 110, że „cynk mimo wprowadzenia do reakcji jego równomolowej ilości w stosunku do niklu nie brał udziału w tworzeniu heterometalicznego kompleksu”. Analogiczna uwaga dotyczy stwierdzenia na str. 113: „mimo zastosowania w reakcji równomolowej ilości jonów chromu i cynku powstał wyłącznie związek  $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{THF})_4$ ”. Bardziej precyzyjne byłoby napisanie, że zastosowana metoda syntezy nie była skuteczna w omawianych dwóch przypadkach i udało się jedynie wykrystalizować wyjściowe benzoesany niklu(II) i chromu(II) ze skoordynowanymi cząsteczkami rozpuszczalnika. Moja dodatkowa uwaga krytyczna odnosząca się do całego rozdziału „Badania własne” ma charakter techniczny i dotyczy zamieszczenia w tekście szczegółów, które powinny znaleźć się w części eksperymentalnej. Przykładem jest opis syntezy benzoesanu kobaltu (str. 102), tym bardziej że została ona wykonana zgodnie ze znaną wcześniej procedurą. Autor niepotrzebnie podaje też jaki rodzaj sprzętu stosował podczas syntez, np. do dozowania substratów czy obniżenia ciśnienia. Nie widzę też uzasadnienia dla podawania parametrów procesu ucierania w młynie kulowym, które można ogólnie określić jako „aparaturowe”. skoro badania nie dotyczyły optymalizacji pod kątem tych czynników. Opis badań własnych jest zamknięty zwięzłym podsumowaniem najważniejszych wyników (rozdział 4). W mojej ocenie sformułowane w nim ogólne wnioski nie budzą wątpliwości.

Ostatni rozdział pracy stanowi część eksperymentalna (rozdział 6) zawierająca opis metodyki badań, najważniejsze procedury syntetyczne i dane dotyczące analiz krystalograficznych. Ta część pracy została opracowana dostatecznie szczegółowo i w sposób przyjęty w literaturze naukowej. Uważam zarazem, że zamieszczenie szczegółowego opisu większej liczby eksperymentów opisanych w rozdziale „Badania własne” nie było konieczne, ponieważ są one łatwo dostępne w 3 publikacjach (nr [137], [150] i [170]) będących owocem realizacji niniejszej rozprawy.

Kończący rozprawę wykaz cytowanej literatury zawiera 170 pozycji, które zostały w większości opublikowane w ciągu ostatnich kilkunastu lat, co świadczy o aktualności i perspektywach dalszego intensywnego rozwoju podjętej tematyki badawczej. Odnalazłem wśród nich 3 publikacje w renomowanych czasopismach (*Inorganic Chemistry*, *Dalton Transactions* i *European Journal of Inorganic Chemistry*), w których Doktorant jest współautorem. Warto podkreślić, że w 2 spośród nich jest pierwszym autorem, co pozwala sądzić, że miał dominujący udział w ich przygotowaniu. Na podstawie lektury tych prac mogę stwierdzić, że większość wyników opisanych w rozprawie została już opublikowana, co oznacza, że były one poddane uprzedniej ocenie recenzentów i edytorów wymienionych czasopism.

Rozprawa została zasadniczo dobrze napisana pod względem poprawności językowej, a także starannie zredagowana pod względem edytorskim. Warto szczególnie podkreślić, że została zilustrowana licznymi, w tym barwnymi, rysunkami i schematami, a wysoka jakość ich opracowania ułatwia znacząco przyswojenie tekstu. Autor nie ustrzegł się jednak pewnej liczby usterek merytorycznych i edytorskich, a także różnego typu błędów językowych. Wypada mi w tym miejscu odnotować najbardziej istotne zastrzeżenia:

1. Str. 35, rys. 2.18: w równaniu reakcji syntezy materiału ZIF wzór strukturalny substratu organicznego jest niepoprawny – brak w odpowiednich miejscach symbolu atomu azotu i wzoru ugrupowania NH.
2. Str. 89: Nie jestem pewien jak rozumieć następujące zdanie: „Do roztworu ibuprofenu w etanolu dodano roztwór octanu miedzi(II) w wodzie w proporcjach molowych 2:1, a następnie oba roztwory zmieszano...”.
3. str. 112-113, 121: kilkakrotnie (konsekwentnie) w tekście jest podany błędny wzór związku **5**, pow. być:  $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{THF})_2$ .
4. Dyskutując dane PXRD, Autor konsekwentnie podaje najpierw wartości liczbowe, a dopiero potem symbol podwojonego kąta Bragga  $2\theta$  - nie rozumiem, dlaczego nie stosuje w tym przypadku standardowej konwencji podawania wartości wielkości fizycznych.
5. Autor podaje na początku pracy wykaz zastosowanych skrótów, jednak w tekście pojawia ich więcej, np. „BET”, „LD<sub>50</sub>”, „ILAG”, „H<sub>3</sub>BTB”, „piv”, „py”. Podane wyjaśnienie skrótu „STP” jest nieprecyzyjne, ponieważ zgodnie z obowiązującą definicją ciśnienie standardowe jest równe 1 bar.
6. Formatowanie cytowań w wykazie literatury nie zostało ujednoczone, ponieważ Autor stosuje nazwy czasopism zarówno w wersji skróconej (część) jak i pełnej.

### ***Wnioski końcowe***

W podsumowaniu powyższej analizy rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Jana Nawrockiego stwierdzam, że przedstawione wyżej zastrzeżenia nie wpływają na jej pozytywną ocenę. Uważam, że rozprawa całkowicie spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2013 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65/2003 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

S. Leśkiewicz