



**PROF.DR HAB.BARBARA SIEKLUCKA**

Zespół Nieorganicznych Materiałów Molekularnych  
Zakład Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii UJ  
Tel.+48(12) 686 2461; e-mail: barbara.sieklucka@uj.edu.pl

### **Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Jana Nawrockiego**

#### **p.t. "Kompleksy metali przejściowych z ligandami karboksylanowymi i karboksamidowymi jako prekursorzy materiałów funkcjonalnych"**

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Jana Nawrockiego wykonana została w ramach Międzynarodowych Studiów Doktoranckich Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod kierunkiem prof. dr hab. Janusza Lewińskiego, kierownika Zespołu Kompleksów Koordynacyjnych i Materiałów Funkcjonalnych.

Celem przedstawionej pracy doktorskiej było projektowanie, synteza, charakterystyka strukturalna i fizykochemiczna homo- i heterordzeniowych kompleksów metali 3d-elektronowych oraz ich wykorzystanie jako prekursorów do otrzymywania nieorganiczno-organicznym materiałów hybrydowych typu MOF, w tym opracowanie metody syntezy materiału MOF z jednoczesną enkapsulacją cząsteczek bioaktywnych.

Praca ta jest mieści się w intensywnie rozwijanej przez prof. dr hab. Janusza Lewińskiego tematyce projektowania niekowalencyjnych i nieorganiczno-organicznym materiałów porowatych do przechowywania gazów i dostarczania leków, specjalizując się w bezrozpuszczalnikowej metodzie syntezy mechanochemicznej, która jest wykorzystywana do otrzymywania, m.in. kompleksów molekularnych, materiałów porowatych typu MOF i nanokryształów półprzewodników.

Zawartość dysertacji Doktoranta jest w miarę zrównoważona – przegląd literatury liczy 59 a wyniki własne i dyskusja 65 stron. Rozprawa doktorska mgr inż. Jana Nawrockiego składa się z 5 rozdziałów zakończonych 6 - spisem literatury. Pierwszy rozdział stanowi wprowadzenie do problemu i cel pracy. Badania przeprowadzone przez mgr inż. Jana Nawrockiego w ramach rozprawy doktorskiej miały przede wszystkim na celu rozszerzenie wiedzy na temat nieorganiczno-organicznym materiałów hybrydowych typu MOF. Doktorant wyszczególnił trzy odrębne, choć mieszczące się w zakresie ogólnie sformułowanego tematu, aspekty badawcze.

Pierwsza część rozprawy doktorskiej mgr inż. Jana Nawrockiego dotyczy rozwinięcia metody o akronimie SMART (ang. **S**BU-based **M**echanochemical **A**pproach for **p**Recurors Transformation) do otrzymywania materiałów MOF opartych na archetypicznym bloku budulcowym,  $Zn_4O(-COO)_6$  z wykorzystaniem benzamidowego klastra oksocynkowego  $Zn_4O(HNOCPH)_6$  jako prekursora. Druga część rozprawy związana jest z zastosowaniem metody SMART do syntezy kompozytowego materiału HKUST-1 z enkapsulowanym w porach ibuprofenem (IBU@HKUST-1) przy zastosowaniu

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



jako substratu kompleksu  $[Cu_2(IBM)_4] \cdot 2DMF$ . Trzecia część rozprawy dotyczy wykorzystania kontrolowanej hydrolizy karboksylanów etylcyngkowych w obecności benzoesanów metali przejściowych (Co, Fe, Ni i Cr) do otrzymywania wielordzeniowych heterometalicznych klastrów koordynacyjnych oraz syntezy homometalicznych benzoesanów  $Ni^{II}$  i  $Cr^{III}$ .

W części literaturowej (Rozdział 2) Autor przeprowadził zwięzłą analizę współczesnego stanu wiedzy uwzględniając kolejno materiały typu MOF, ich budowę, projektowanie i zastosowania. Następnie, przedstawił możliwości zastosowań materiałów MOF jako nośników materiałów biologicznie czynnych a przede wszystkim kompozytów leków i materiałów MOF (lek@MOF). Kolejne rozdziały zostały poświęcone metodom otrzymywania materiałów typu MOF oraz wykorzystaniu homo- i hetero-metalicznych klastrów koordynacyjnych jako prekursorów do syntezy materiałów MOF. Część literaturową zamykają rozdziały prezentujące modelowe homo- i hetero-metaliczne klastry oksocyngkowe, metody ich syntezy, struktury i budowę. Część literaturowa jest przedstawiona w sposób klarowny, zwięzły a jednocześnie interesujący. Pokazane możliwości projektowania, konstrukcji i zastosowań materiałów MOF pozwalają na umieszczenie konkretnych celów dysertacji i badań Autora w odpowiednim kontekście. Zaskakujące są natomiast błędy ortograficzne, np. str.29 „nieporządaných”, str.32 „modździeż”.

Pierwsza część badań i wyników własnych Doktoranta jest kontynuacją badań dotyczących mechanochemicznej syntezy materiału MOF-5 zapoczątkowanych w ramach pracy doktorskiej dr. inż. Daniela Prochowicza. Autor wybrał dobrze zdefiniowany strukturalnie prekursor w postaci tetragonalnego tetrameru  $Zn_4(\mu_4-O)(HNOCPH)_6$ . Strategia mechanochemicznej syntezy SMART polegała na wymianie ligandów benzamidowych w  $Zn_4(\mu_4-O)(HNOCPH)_6$  na łącznikowe kwasy polikarboksyłowe na drodze reakcji mechanochemicznej. W zaplanowanych syntezach Autor użył kwasu 2-aminotereftalowego (IRMOF-3), kwasu bifenylo-4,4'-dikarboksyłowego (IRMOF-10) i kwasu 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowego (MOF-177).

Pierwszym badanym materiałem był IRMOF-3, otrzymany w reakcji indukowanej ucieraniem  $Zn_4(\mu_4-O)(HNOCPH)_6$  z kwasem 2-aminotereftalowym bez udziału rozpuszczalnika (ang. *neat grinding*). Autor stwierdził, że otrzymany i oczyszczony, a następnie aktywowany materiał polikrystaliczny posiada powierzchnię właściwą BET nieznacznie niższą od wartości literaturowej dla materiału IRMOF-3 otrzymanego metodą solwotermalną.

Kolejnym etapem pracy doktoranta był badanie mechanochemicznej reakcji  $Zn_4(\mu_4-O)(HNOCPH)_6$  z kwasem bifenylo-4,4'-dikarboksyłowym. Autor stwierdził, że zastosowana metoda *neat grinding* nie prowadzi do otrzymania krystalicznych materiałów IRMOF-9/IRMOF-10. Natomiast metoda LAG (ang. *Liquid Assisted Grinding*) prowadzi do trzymania faz krystalicznych. Spośród badanych układów najlepsze wyniki w postaci materiału IRMOF-10 Autor otrzymał w przypadku użycia DMF jako cieczy wspomagającej. Otrzymany materiał został poddany procesowi oczyszczania poprzez

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



przemycie THF, w wyniku którego próbka uzyskała charakter amorficzny. Badania sorpcyjne otrzymanego materiału IRMOF-10 wykazały blisko trzykrotnie mniejszą powierzchnię właściwą od wartości literaturowej. Autor wyjaśnił tę znaczącą różnicę amorfizacją próbki oraz powstawaniem nieznannej fazy krystalicznej. Autor zaobserwował ciekawe zjawisko odzyskania krystaliczności próbki po badaniach sorpcyjnych po umieszczeniu jej w DMF, połączonej z przekształceniem do fazy IRMOF-9. Doktorant nie kontynuował badań w tym kierunku.

Kolejnym etapem pracy doktoranta był badanie mechanochemicznej reakcji  $Zn_4(\mu_4-O)(HNOCPH)_6$  z kwasem 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowym w celu otrzymania materiału MOF-177. Synteza metodą bez udziału cieczy prowadziła do otrzymania amorficznego materiału, którego Autor nie mógł jednoznacznie zidentyfikować. W rezultacie zastosował więc metodę LAG z udziałem dietyloformamidu DEF jako optymalnej cieczy wspomagającej. Podobnie do poprzedniego układu, oczyszczanie próbki prowadzi do amorfizacji a badania sorpcyjne otrzymanego materiału wykazały zasadniczą rozbieżność z danymi literaturowymi (blisko 6-krotnie mniejszą powierzchnię właściwą).

Autor konkluduje, że przedstawione wyniki badań wykazały uniwersalność metody SMART w syntezie porowatych materiałów opartych na oksocynkowym klastrze  $Zn_4(\mu_4-O)(HNOCPH)_6$  i ligandach polikarboksylowych (IRMOF-3, IRMOF-9/10, MOF-177). Wszystkie otrzymane mechanochemiczne materiały MOF były charakteryzowane metodami FTIR, PXRD, SEM i pomiarami adsorpcji  $N_2$ . Doktorant stwierdził, iż natura organicznego linkera (kwasu polikarboksylowego) silnie wpływa na charakter powstających krystalitów MOF po procesach aktywacji. Obrazy SEM pokazują, że IRMOF-3 tworzył mikrokrystality w zakresie 400–500 nm, podczas gdy dwa pozostałe materiały wykazywały mikrostruktury faz amorficznych.

Niewątpliwie Autor starał się pokazać potencjał metody SMART, choć zdecydowanie lepsze rezultaty otrzymał metodą LAG, przy użyciu rozpuszczalników stosowanych w klasycznej metodzie solwotermalnej. Mimo tego, materiały MOF otrzymane przez Doktoranta metodą LAG charakteryzują się marną krystalicznością, zanieczyszczeniami i zdecydowanie gorszymi właściwościami sorpcyjnymi w porównaniu do MOF-ów otrzymywanych metodą solwotermalną. Skądinąd Doktorant zauważa najnowsze doniesienia literaturowe o zastosowaniu amorficznych materiałów typu MOF. Bezspornie mechanochemiczna metoda syntezy materiałów MOF w wersjach bez udziału rozpuszczalnika i z jego udziałem, w wielu przypadkach wymaga dalszych badań i optymalizacji. Przedstawione w pierwszej części rozprawy wyniki zostały opublikowane w *Inorg.Chem.*, 2018, 57, 13437-13442.

W kolejnym etapie prac Autor, również w oparciu o mechanochemiczną metodę SMART, opracował nowatorską ścieżkę syntezy umożliwiającą szybkie i wydajne pułapkowanie wybranego leku w matrycy materiału MOF kompozytu. Koncepcję oparł na opublikowanej mechanochemicznej syntezie materiału HKUST-1 ( $[Cu_3(BTC)_2]$ ;  $BTC^{3-}$  - 1,3,5-benzenotrikarboksylan) z „uwodnionego” octanu miedzi  $Cu_2(OAc)_4 \cdot 2H_2O$ . Istotnym aspektem

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



niskoenergetycznej i wydajnej syntezy jest labilność skoordynowanych ligandów octanowych, które uwalniają się w postaci kwasu octowego i lokują się w porach powstającego materiału HKUST-1. W tym kontekście ważnym zagadnieniem jest budowa substratu zapisywanego nieodmiennie jako  $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  choć 2 cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$  są skoordynowanymi do centrów  $\text{Cu}(\text{II})$  ligandami akwa, w związku z czym wzór kompleksu, odzwierciedlający jego strukturę zazwyczaj zapisuje się jako  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Połączenie obecności kwasu octowego w porach materiału HKUST-1, obecności cząsteczek rozpuszczalnika ( $\text{H}_2\text{O}$ ) jako ligandów w  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  oraz niepowodzenie metody SMART zaowocowało oryginalnym pomysłem Autora syntezy kompozytu IBU@HKUST-1 (IBU-ibuprofen). W pierwszym etapie Autor otrzymał kompleks  $[\text{Cu}_2(\text{IBU})_4]$ , który w wyniku powolnej krystalizacji z roztworu DMF przekształcił się do wysyczonego koordynacyjnie  $[\text{Cu}_2(\text{IBU})_4(\text{DMF})_2]$ . Struktura molekularna  $[\text{Cu}_2(\text{IBU})_4(\text{DMF})_2]$  w pełni potwierdza jego archetypową budowę typu *paddle wheel*. Doktorant zasugerował, że obecność wyłącznie skoordynowanych cząsteczek rozpuszczalnika jest wystarczająca do przeprowadzenia procesu w fazie stałej. W tym kontekście ciekawa jestem, czy Autor zastosował metodę LAG stosując niewysycyony koordynacyjnie prekursor  $[\text{Cu}_2(\text{IBU})_4]$ .

W kolejnym etapie Doktorant, wykorzystując molekularny prekursor  $[\text{Cu}_2(\text{IBU})_4(\text{DMF})_2]$ , zawierający w swojej strukturze fragment jednostki węzłowej materiału MOF HKUST-1 ( $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ ) stabilizowany przez cząsteczki zdeprotonowanego ibuprofenu, oraz kwas trikarboksylowy  $\text{H}_3\text{BTC}$  otrzymał polikrystaliczny kompozyt IBU@HKUST-1. Badania sorpcyjne otrzymanego kompozytu ukazały jego nieporowaty charakter i jednocześnie potwierdziły, że ibuprofen zajmuje pory materiału HKUST-1. Uwolnienie ibuprofenu w roztworze soli fizjologicznej o  $\text{pH}=7.4$  trwało 14 dni i osiągnęło wartość 94%. Podsumowując, na podstawie mechanochemicznej metody syntezy SMART Doktorant opracował oryginalną metodę syntezy materiału HKUST-1 ze sputankowanym w porach ibuprofenem. Autor stwierdza, że opisaną koncepcję można zastosować w dalszych badaniach nad enkapsulacją cząsteczek aktywnych w materiałach typu MOF. Na podkreślenie zasługuje fakt, że cząsteczki DMF skoordynowane do centrów metalicznych prekursora pozwoliły na otrzymanie metodą mechanochemiczną polikrystalicznego kompozytu. Przedstawione w tej części rozprawy wyniki zostały opublikowane w *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020, 796–800 (VIP paper).

Ostatnia, trzecia część badań związana jest z syntezą i budową heterometalicznych klastrów zawierających mostkujący anion okso- $\text{O}^{2-}$  jako potencjalnych prekursorów nowych materiałów typu MOF.

Jako punkt wyjścia Doktorant zaproponował hydrolizę wygenerowanego *in situ* karboksylanu  $[\text{EtZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_6$  w obecności soli benzoesanowej metalu przejściowego na drugim stopniu utlenienia. W rezultacie otrzymał i scharakteryzował strukturalnie dwa heterometaliczne klastry zbudowane z podjednostek typu  $\{\text{Co}_x\text{Zn}_{4-x}(\mu_4\text{-O})\}$  i  $\{\text{Fe}_y\text{Zn}_{4-y}(\mu_4\text{-O})\}$ , oraz jeden 6-centrowy zbudowany z podjednostek  $\{\text{Co}_z\text{Zn}_{3-z}(\mu_3\text{-OH})\}$ .

Kryształ 6-centrowego klastra cynkowo-kobaltowego  $\text{Zn}_{3,6}\text{Co}_{2,4}(\mu_3\text{-OH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{THF})_4$  składają się z dwóch heterometalicznych trójkątów

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



molekularnych  $\{Co_2Zn_{3-z}(\mu_3-OH)\}$  połączonych 4 mostkującymi ligandami benzoosanowymi. Każdy z trójkątów zawiera dwa centra metaliczne o koordynacji oktaedrycznej i jedno o koordynacji tetraedrycznej z 6 ligandami bidentnymi ligandami benzoosanowymi. Autor stwierdził, że obserwowane długości wiązań metal-ligand, ze względu na różne sposoby koordynacji liganda, nie pozwoliły na jednoznaczne ustalenie rozmieszczenia jonów  $Zn^{2+}$  i  $Co^{2+}$  w strukturze klastra, choć na rys.3.44 centra  $Co(II)$  są oktaedryczne a  $Zn(II)$  tetraedryczne. Sferę koordynacyjną skrajnych atomów metalu uzupełniają końcowe ligandy THF. Autor cytuje strukturę podobnego klastra  $Co_4Cu_2(\mu_3-OH)_2(dmae)_2(TFA)_8(THF)_4$ , w którym centra  $Co(II)$  mają geometrię oktaedryczną a centra  $Cu(II)$  mają geometrię piramidy kwadratowej. W tym kontekście mam pytanie, jakimi przesłankami kierował się Autor ustalając pozycje  $Co(II)$  w strukturze 6-centrowego klastra cynkowo-kobaltowego. Ponadto, interesującym byłoby właściwości magnetyczne tego klastra, pozwalające być może na uwiarygodnienie proponowanego rozmieszczenia centrów metalicznych.

W nieco zmodyfikowanych warunkach eksperymentalnych Doktorant otrzymał dwa klastry zbudowane z podjednostek typu  $\{M_4(\mu_4-O)\}$ , a mianowicie 13-centrowy cynkowo-kobaltowy  $Zn_{5,6}Co_{7,4}(\mu_4-O)_4(O_2CPh)_{18}$  i 10-centrowy cynkowo-żelazowy  $Zn_{5,8}Fe_{4,2}(\mu_4-O)_4(\mu_2-Cl)_2(O_2CPh)_{12}(THF)_2$ .

13-centrowy klaster cynkowo-kobaltowy zbudowany jest z 4-centrowej jednostki typu z mostkami  $\mu_4$ -okso  $\{M_4(\mu_4-O)\}$  i 9-centrowej jednostki  $\{M_9(\mu_4-O)_3\}$  połączonych sześcioma wspólnymi ligandami benzoosanowymi. W jednostce  $\{M_4(\mu_4-O)\}$  trzy z czterech centrów metalicznych mają geometrię bipiramidy trygonalnej, czwarte centrum ma otoczenie tetraedryczne, a szkielet jest stabilizowany przez 9 mostkujących ligandów benzoosanowych. Badania magnetyczne tego 13-centrowego klastra wykazały istnienie silnych sprzężeń antyferromagnetycznych pomiędzy centrami  $Co(II)$  poprzez, najkrótsze z możliwych, mostki  $O^{2-}$ . Taka interpretacja jest spójna z zaproponowanym na podstawie analizy strukturalnej rozmieszczeniem centrów  $Co(II)$  i  $Zn(II)$  w klastrze. Wyniki dotyczące tego klastra zostały opublikowane w *Dalton Trans.*, 2019, 48, 12828.

W trakcie badań hydrolizy karboksylanu  $[EtZn(O_2CPh)]_6$  w obecności benzoosanu żelaza (II) Autor otrzymał 10-centrowy klaster cynkowo-żelazowy  $Zn_{5,8}Fe_{4,2}(\mu_4-O)_4(\mu_2-Cl)_2(O_2CPh)_{12}(THF)_2$ . Szkielet klastra zbudowany jest z 4 zdeformowanych tetraedrów typu  $\{M_4(\mu_4-O)\}$  – dwóch  $Fe_2Zn_2$  i dwa  $Fe_3Zn$  połączonych krawędziami i tworzących 10-centrowy fragment  $\{Zn_6Fe_4(\mu_4-O)_4\}$ . 6 centrów metalicznych ma geometrię tetraedryczną, pozostałe cztery - geometrię oktaedryczną. Układ jest stabilizowany przez 12 mostkowych ligandów benzoosanowych. W klastrze stwierdzono ponadto istnienie 2 mostków  $\mu_2-Cl$ . Z bilansu ładunków wynika, że klaster zawiera formalnie 2 centra  $Fe(II)$  i 2 centra  $Fe(III)$ . Ponadto, klaster zawiera 2 końcowe ligandy THF. Doktorant nie prowadził dalszych badań nad tym, niewątpliwie interesującym, połączeniem.

Doktorant otrzymał również liniowy trimer nikielu(II)  $Ni_3(O_2CPh)_6(THF)_4$  i dimer chromu(III)  $Cr_2(O_2CPh)_2(THF)_2$  o budowie *paddle wheel*, oba z mostkami benzoosanowymi i końcowymi ligandami THF.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Autor sugeruje, że obecność końcowych ligandów THF otwiera możliwości wykorzystania klastrów jako prekursorów do otrzymywania rozbudowanych sieci nieorganiczno-organicznych, jak i wykorzystania ich jako molekularnych bloków budulcowych. Bezsprzecznie, otrzymane połączenia wymagają dalszej charakterystyki fizykochemicznej.

Większość przedstawionych w rozprawie wyników badań zostało opublikowanych w wieloautorskich publikacjach, a doktorant nie określił *explicite* swojego wkładu. Nie zostały dołączone do rozprawy oświadczenia współautorów o ich wkładzie do poszczególnych publikacji.

W rozdziale 4 Autor zwięźle podsumował rezultaty badań w ramach rozprawy doktorskiej. Rozdział 5 dotyczy części eksperymentalnej. Tutaj Autor zawarł informacje dotyczące aparatury, odczynników i syntez diskutowanych połączeń oraz metodyki badań rentgenostrukturalnych i dane krystalograficzne 6 otrzymanych połączeń. Rozdział 6 jest bibliografią 170 pozycji.

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska zawiera materiał doświadczalny charakteryzujący się nowością naukową. Za najważniejsze osiągnięcie mgr inż. Jana Nawrockiego uważam opracowanie efektywnej mechanochemicznej metody enkapsulacji bioaktywnych cząsteczek z racjonalnie wybranych prekursorów molekularnych. Doktorant otrzymał i scharakteryzował pierwszy kompozyt typu lek@MOF w procesie mechanochemicznym. Za zwracającą uwagę uważam również opracowanie nowej metody syntezy wielocentrowych klastrów koordynacyjnych za pomocą kontrolowanej hydrolizy benzoesanu etylocynkowego w obecności benzoesanów metali przejściowych.

Przedstawione wyniki wnoszą szereg nowych, istotnych informacji do wiedzy o syntezie mechanochemicznej funkcjonalnych mikroporowatych materiałów MOF, choć każdy z badanych procesów jest wyjątkowy i z pewnością wymaga optymalizacji.

Niezależnie od wyrażonych przez mnie kwestii i wątpliwości, moja ogólna ocena rozprawy jest pozytywna.

W konkluzji stwierdzam, iż spełnione są wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim w myśl art.13 Ustawy 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). Wobec tego stawiam wniosek o dopuszczenie mgr inż. Jana Nawrockiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 18 listopada 2022

Barbara Sieklucka

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl