

Prof. dr hab. Piotr Sobota
54-029 Wrocław
ul. Żwirowa 22A
E-mail: piotr.sobota@chem.uni.wroc.pl
Tel: +48 731 982 606

Wrocław 30.09. 2021 r

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Zbigniewa Wróbla
***Kompleksy cynkoorganiczne stabilizowane wybranymi ligandami tlenowo-
azotowymi: Synteza, budowa, reaktywność i procesy samoorganizacji.***

Przekazana mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Zbigniewa Wróbla została wykonana w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Praca stanowi fragment szerszej tematyki badawczej rozwijanej z dużym powodzeniem w zespole prof. dr. hab. inż. Janusza Lewińskiego. Podstawowym celem recenzowanej pracy była synteza oraz badania właściwości fizyko-chemicznych cynkoorganicznych związków z ligandami tlenowo-azotowymi jak pirol, indol i ftalimid, co umożliwiło podjęcie szerokiej analizy wpływu czynników sterycznych na procesy samoorganizacji cząsteczek i budowę otrzymanych materiałów. Badania reaktywności otrzymanych kompleksów alkilocynkowych z ditlenem, siarką elementarną i wodą pozwoliły na pogłębienie wiedzy o związkach alkilocynkowych. Tematyka ta wpisują się dobrze w światowy nurt badań i stanowi duże wyzwanie naukowe. Jest to projekt interdyscyplinarny z zakresu chemii i inżynierii materiałowej oraz technologii chemicznej.

Podstawowym problemem syntezy nowych związków chemicznych o pożądanej reaktywności jest wybór odpowiednich ligandów dla modyfikacji sfery koordynacyjnej atomu metalu. Do swoich badań autor trafnie wybrał ligandy tlenowo-azotowe,

rozszerzając w ten sposób prowadzone w zespole badania z zastosowaniem zróżnicowanych organicznych związków chelatujących. Otrzymane związki autor wydzielił w stanie krystalicznym i poddał badaniom, w celu wyznaczenia ich struktur krystalicznych. Na tej podstawie dokonał oceny wpływu stosowanych ligandów na proces samoorganizacji cząsteczek w ciele stałym i ich reaktywności.

Praca jest obszerna i liczy **194** stron, a układ rozprawy jest klasyczny. Składa się z wprowadzenia, opisu celu pracy, przeglądu literaturowego i dyskusji wyników badań własnych, podsumowania i części eksperymentalnej. W dwustronicowym wprowadzeniu autor podaje w sposób jasny ogólne założenia i cel pracy. W **66** stronicowym wstępie dokonuje obszernego przeglądu literatury związanej z tematyką rozprawy. W rozdziale tym omówił między innymi kompleksy alkilocynkowe z ligandami pirolowymi, karboksylowymi, tlenem molekularnym i siarką elementarną. Na wyróżnienie zasługuje obszerny, dobrze i kompetentnie napisany rozdział poświęcony projektowaniu polimerów koordynacyjnych i materiałów porowatych typu MOF. Wspomniana część pracy dowodzi, że autor znakomicie orientuje się w tematyce rozprawy doktorskiej. Z tego trudnego zadania, wymagającego przestudiowania **157** pozycji literaturowych, doktorant wywiązała się bardzo dobrze, przedstawiając zagadnienie w sposób uzasadniający celowość podjętych badań.

Następna część rozprawy (**77** stron) obejmuje omówienie wyników własnych, dyskusję oraz podsumowanie. Zawiera dobrze udokumentowany materiał doświadczalny, a uzyskane wyniki są oryginalne i ważne. Stanowią istotny wkład w wyjaśnienie mechanizmów reakcji badanych procesów oraz budowy otrzymanych związków dialkilocynkowych z ligandami tlenowo-azotowymi. Podstawą sukcesu recenzowanej rozprawy doktorskiej był trafny, świadczący o dużej intuicji naukowej wybór do badań ligandów tlenowo-azotowych, potwierdzający dojrzałość naukową autora, który wykazał się umiejętnością syntetycznego ujmowania problemu w dyskusji naukowej.

Omówienie wyników zostało w pracy podzielone na dwie części. Taki podział umożliwił przedstawienie w sposób logiczny poszczególne etapy badań. Pierwsza część rozprawy obejmuje omówienie reakcji syntezy kompleksów alkilocynkowych z ligandami pirolowymi i imidowym oraz wpływu czynników sterycznych generowanych przez grupę alkilową i ligand chelatujący. Rezultatem tych badań było otrzymanie jednowymiarowego polimeru zbudowanego z połączonych jednostek alkilocynkowych wiązaniem typu $Zn \cdots \pi$ oraz wiązaniem donorowo akceptorowym. W drugiej części rozprawy doktorant umieścił opis reakcji związków cynkoorganicznych z ligandami tlenowo-azotowymi a ditlenem, siarką elementarną i wodą. Stwierdził, że podczas reakcji z O_2 tworzą się związki alkoksycynkowe o budowie trimeru i tetrameru, a w reakcji związków cynku z kwasem 2-pirolokarboksyłowym z ditlenem i wodą tworzą się multinuklearne kompleksy oksoalkilonadtlenkowe oraz oksohydroksy cynkowe. W efekcie reakcji związek cynku z ligandem ftalamidowym z siarką elementarną tworzy supramolekularny kompleks o budowie porowatej. W związku tym, obok grup $Zn-Et$, występuje motyw $[Zn_4(\mu_4-S)]^{6+}$, podobny do ugrupowania oksocynkowego w $[Zn_4(\mu_4-O)]^{6+}$. Doktorant wykazał, że budowa i stopień agregacji otrzymanych alkilocynkowych kompleksów zależy głównie od stechiometrii użytych reagentów, rodzaju liganda i grupy alkilowej.

Ostatnia część rozprawy (18 stron) obejmuje część doświadczalną oraz dane krystalograficzne. Doktorant przeprowadził w sumie 32 reakcje. 17 z nich dotyczy syntezy związków alkilocynkowych, 2 otrzymywania heterometalicznych związków litowo-cynkowych, 9 reakcji opisujących proces utleniania tlenem molekularnym kompleksów alkilocynkowych, 3 reakcje hydrolizy oraz reakcję z siarką elementarną. Otrzymane związki scharakteryzował stosując metody spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego 1H NMR, rentgenografii strukturalnej oraz spektroskopii oscylacyjnej (IR). Zmierzonych zostało 19 struktur krystalicznych. Na podstawie tych badań sformułował podstawowe wnioski

rozprawy. Przedstawione wyniki badań pozwalają stwierdzić, że prawidłowo zidentyfikował i scharakteryzował wszystkie otrzymane związki. Różnorodność przeprowadzonych reakcji oraz wszechstronność stosowanych technik badawczych świadczy o talencie eksperymentatorskim doktoranta.

Rozprawa jest obszerna i zawiera wiele ważnych i istotnych osiągnięć, których nie sposób omówić w ramach recenzji. Dlatego wymienię tylko, moim zadaniem najważniejsze. Do szczególnych osiągnięć autora należy zaliczyć otrzymanie szeregu nowych metaloorganicznych związków polimerów koordynacyjnych z wielofunkcyjnym ligandem pirolowym. Wykazał, że podczas kontrolowanego utleniania tlenem molekularnym kompleksów etylo- oraz tert-butylocynkowego z ligandem N,O-donorowym, tworzą się związki alkoksylowe o budowie trimeru i terameru. Natomiast, podczas reakcji związku etylocynkowego z ftalamidem a siarką elementarną, następuje insercja siarki w wiązanie cynk-węgiel i tworzy się kompleks sulfidoalkilocynkowy. Innym ważnym osiągnięciem prezentowanej pracy, jest opracowanie metody zapobiegania zjawisku penetracji sieci trójwymiarowych materiałów porowatych, poprzez dodanie do mieszaniny reakcyjnej związku alkilocynkowego. Ponadto, przeprowadzono szczegółową dyskusję dotyczącą czynników wpływających na budowę otrzymanych związków w ciele stałym, a ich zdolnością do samoorganizacji i tworzenia materiałów mikroporowatych.

Praca napisana została dobrze i nie sprawia trudności czytającemu. Mgr inż. Zbigniew Wróbel włożył wiele wysiłku w uzyskanie możliwie dużej liczby informacji, o niezmiernie skomplikowanych procesach przebiegających w roztworze. Opanował liczne metody fizykochemiczne i umiejętnie je zastosował w swoich badaniach, a część przedstawionych wyników opublikował w 2 bardzo dobrych czasopismach, o zasięgu światowym. Warto dodać, że jest on także współautorem 7 prac nie objętych rozprawą doktorską. Prezentował również swoje wyniki na 7 konferencjach krajowych i zagranicznych.

Przedstawiona praca doktorska posiada fundamentalne znaczenie dla dalszego rozwoju chemii metaloorganicznej. Dostarcza wielu nowych ważnych informacji o tematyce badawczej określonej tematem rozprawy. Dlatego też z całym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Zbigniewa Wróbla pt. *Kompleksy cynkoorganiczne stabilizowane wybranymi ligandami tlenowo-azotowymi: Synteza, budowa, reaktywność i procesy samoorganizacji* odpowiada warunkom naukowym określonym w 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. Nr 65/2003 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Dlatego wnoszę do Wysokiej Rady Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie o dopuszczenie *mgr inż. Zbigniewa Wróbla* do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Piotr Sobota

