

Ocena pracy doktorskiej mgr. inż. Zbigniewa Wróbla pt.: „Kompleksy cynkoorganiczne stabilizowane wybranymi ligandami tlenowo-azotowymi: Synteza, budowa, reaktywność i procesy samoorganizacji”

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Zbigniewa Wróbla została wykonana w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Janusza Lewińskiego w ramach Międzynarodowych Studiów Doktoranckich. Zespół naukowy prof. Lewińskiego od szeregu lat prowadzi badania nad syntezą, budową i reaktywnością kompleksów metali z ligandami wielofunkcyjnymi. W ten nurt badań wpisuje się praca doktorska Pana mgr. inż. Zbigniewa Wróbla. Doktorant, jako obiekty swoich badań, wybrał alkilowe kompleksy cynku z ligandami będącymi pochodnymi pirolu, indolu i ftalimidu. Badał syntezę i budowę tych związków, ich reakcje z ditlenem, siarką elementarną i wodą oraz transformacje wybranych kompleksów do polimerów koordynacyjnych w procesach samoorganizacji.

Praca jest bardzo obszerna, liczy 194 strony. Została napisana w tradycyjnej formie. Jest podzielona na sześć rozdziałów będących kolejno: wprowadzeniem i określeniem celu pracy, przeglądem literatury, opisem i dyskusją wyników badań własnych, podsumowaniem otrzymanych rezultatów oraz częścią eksperymentalną. Ostatni, szósty rozdział to spis cytowanej literatury (157 pozycji).

W półtorastronicowym wstępie Autor precyzuje ogólne założenia i cele pracy, a następnie na 70 stronach dokonuje przeglądu literatury związanej z tematyką rozprawy. Rozdział ten został podzielony na osiem podrozdziałów. Pierwsze dwa z tych podrozdziałów zawierają informacje o kompleksach alkilowych cynku stabilizowanych ligandami pirolowymi i karboksylanowymi. Kolejne trzy podrozdziały są poświęcone reakcjom alkilowych związków cynku z tlenem molekularnym, siarką elementarną i wodą. Ostatnia część rozdziału literaturowego prezentuje aktualny stan wiedzy na temat polimerów koordynacyjnych, materiałów porowatych typu MOF oraz niekowalencyjnych

oddziaływań w materiałach funkcjonalnych. W tej części rozprawy zacytowano 150 pozycji literaturowych z ogólnej liczby 157 cytowanych w całej pracy. Bardzo wysoko oceniam przegląd literatury zaprezentowany w pracy. Doktorant kompetentnie i wyczerpująco zaprezentował aktualny stan wiedzy w dziedzinie leżącej w sferze jego zainteresowań, co dało bardzo dobry punkt wyjścia dla badań własnych.

W dalszej części rozprawy Doktorant na 77 stronach przedstawia oraz dyskutuje wyniki badań własnych. W pierwszej części tego rozdziału Autor opisuje reakcje syntezy alkilowych kompleksów cynku z wybranymi ligandami: ftalimidowym oraz sześcioma pochodnymi pirolu. Otrzymane związki zostały zidentyfikowane oraz scharakteryzowane na podstawie widm magnetycznego rezonansu jądrowego, a budowę w cieple stałym ośmiu z nich określono w oparciu o pomiary rentgenograficzne. Interpretacja otrzymanych wyników nie budzi zastrzeżeń i świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu Doktoranta do prowadzenia prac badawczych. Za najciekawsze osiągnięcia tej części pracy uważam syntezę alkilowych kompleksów cynku z trójfunkcyjnymi ligandami pirolowymi, dobór warunków reakcji i krystalizacji prowadzących do otrzymania polimerów koordynacyjnych 1D i 3D. Na szczególną uwagę zasługuje metoda zapobiegania zjawisku interpenetracji poprzez reakcję dwóch różnych monoestrów kwasu 2,5-pirolodikarboksylowego z dietylocynkiem. Przy okazji następująca uwaga: nie nazywałbym ilości związku wprowadzanego w stosunku molowym do drugiego związku równym 1: 4, ilością katalityczną.

Druga część pracy poświęcona jest badaniom reakcji otrzymanych wcześniej kompleksów z tlenem molekularnym, wodą i siarką elementarną. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano całą gamę związków alkoksylowych cynku, kompleksów okso- i hydroksocynkowych. Najwartościowszymi, w mojej ocenie, wynikami tej części pracy są: synteza i charakterystyka kompleksu oksohydroksocynkowego $\{[(HL4)_3Zn_4(\mu_4-O)Zn_3(\mu_3-OH)_3(L4)_3]_2 \cdot 8THF\}$, który wykazuje zdolności do samoorganizacji tworząc oryginalny materiał mikroporowaty oraz synteza kompleksu sulfidoalkilocynkowego stabilizowanego ligandem ftalimidowym $\{[(EtZn)_3Zn_{13}(\mu_4-S)_7(L1)_{15}] \cdot THF\}$ o interesującej, porowatej budowie supramolekularnej.

Opis badań własnych kończy trzy i półstronicowe podsumowanie otrzymanych wyników (Rozdział 4).

Rozdział 5 rozprawy to licząca 20 stron część eksperymentalna. Zamieszczono tu spis stosowanych reagentów i rozpuszczalników, sposoby ich przygotowania do reakcji oraz wykaz aparatury wykorzystywanej do pomiarów i badań. Doktorant opisał wszystkie przeprowadzone reakcje, podał wyniki oraz interpretację badań spektralnych otrzymanych związków, dane krystalograficzne związków, których struktury w ciele stałym określono metodą rentgenograficzną. Do badań otrzymanych kompleksów Doktorant stosował przede wszystkim spektroskopię rezonansu magnetycznego i badania rentgenograficzne monokryształów. Opisy doświadczeń są zwarte, ale na tyle dokładne, by pozwalały na ich powtórzenie przez innych badaczy. Interpretacja otrzymanych wyników nie budzi moich zastrzeżeń i świadczy o dobrym przygotowaniu Doktoranta do pracy badawczej. Mam jedną krytyczną uwagę dotyczącą analizy wyników badań strukturalnych. Na stronie 102 jest stwierdzenie: „Długość wiązań Zn-N w kompleksie $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$ wynosi 1,979 Å i jest krótsza od wartości analogicznych wiązań występujących w $[(tBuZn)_2(L4)(THF)_2]_2$, która jest równa 1,984 Å.” Gdyby Doktorant uwzględnił w swojej analizie odchyłki standardowe, które są zamieszczone tuż obok (tabele 5 i 6), to przytoczone dane miałyby wartości 1,979(6) Å oraz 1,984(4) Å i o żadnych różnicach w długościach tych wiązań nie mogłoby być mowy. Zdanie jest również niepoprawne językowo. Powinno być: „wiązania Zn-N w kompleksie ... są krótsze” lub „Długość wiązań Zn-N w kompleksie ... jest mniejsza...” Ta sama uwaga dotyczy odległości między atomem tlenu O_{THF} a cynkiem Zn-O2 w kompleksach $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$ i $[(tBuZn)_2(L4)(THF)_2]_2$, które po uwzględnieniu odchyłek standardowych mają wartości 2,164(6) Å i 2,176(5) Å, a więc nie można stwierdzić, które z nich jest krótsze. Z punktu widzenia techniki laboratoryjnej praca była bardzo trudna, wymagająca warunków bezwodnych i beztlenowych. Doktorant bardzo dobrze poradził sobie z tymi trudnościami, co świadczy o jego bardzo wysokiej sprawności w pracy laboratoryjnej.

Rozprawę kończy spis cytowanej literatury liczący 157 pozycji, ale ponieważ wiele z nich jest wieloelementowych, to liczba cytowanych artykułów znacznie przekracza 200.

Uzupełnieniem pracy są streszczenia w języku polskim i angielskim oraz spis stosowanych skrótów.

Wartość naukową recenzowanej pracy oceniam bardzo wysoko. Pan mgr inż. Zbigniew Wróbel wykonał ogromną pracę doświadczalną. Otrzymał oraz zidentyfikował ponad 20 nowych związków i materiałów. Dla 17 z nich potrafił wykryształować monokryształy odpowiednie dla pomiarów rentgenograficznych. Przedstawił oraz prawidłowo zinterpretował otrzymane wyniki. Udowodnił, że jest utalentowanym naukowcem i już doświadczonym eksperymentatorem, zdolnym do samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

Bardzo pozytywny obraz recenzowanej pracy psuje nieco styl jej napisania oraz niezbyt staranna korekta. Nie udało się wyeliminować dość licznych usterek językowych i edytorskich. Z obowiązku recenzenta przytaczam tu tylko kilka przykładów, a pozostałe zauważone błędy i uwagi zaznaczyłem w dostarczonym mi egzemplarzu pracy i przekazałem Doktorantowi. Błędy literowe (opuszczone, zmienione lub przedstawione litery) znajdują się w wielu miejscach pracy. Większość z nich powinna być wychwycona przez moduł korekty edytora tekstu, a więc zauważona i poprawiona przez Autora. Typowym błędem modułu autokorekty edytora tekstu jest zapewne zastąpienie słowa „interpenetracja” (w różnych formach gramatycznych) słowem „interpretacja” (np. strony 7, 117, 120, 162). Sporo określeń jest błędami językowymi, bądź ma charakter żargonowy, kolokwialny lub skrótu myślowego np.: (np. str. 64 - „ilość miejsc koordynacyjnych” zamiast „liczba miejsc koordynacyjnych”, str. 86 – „nowe jakościowo wyniki” zamiast „nowe wyniki”). Jest kilka błędów nomenklaturowych (str. 86 „kwasami karboksylanowymi” zamiast „kwasami karboksylowymi”). W tytule podrozdziału 3.1.1.2 na str. 91 jest „stabilizowanych monoanionem estru metylowego kwasu 2-pirolokarboksylanowego” zamiast „stabilizowanych monoanionem estru metylowego kwasu 2-pirolokarboksylowego”. Tego samego rodzaju błąd jest na stronie 94. Natomiast na stronie 99 powinno być: „stabilizowanych dianionem

kwasu 2-pirolokarboksyłowego” lub „stabilizowanych dianionem 2-pirolokarboksyłanowym”. Tego samego rodzaju błędy są na stronach 103, 106, 108, 140, 143, 152. Obowiązującymi nazwami dwutlenku węgla i dwutlenku siarki (str. 127) są tlenek węgla(IV) i tlenek siarki(IV). W wielu miejscach pracy można nanieść poprawki stylistyczne, co uprościłoby, często niepotrzebnie rozbudowane, konstrukcje zdań. Np.: sformułowanie „Na drodze bezpośredniej reakcji kwasu 2-pirolokarboksyłowego (H_2-L4) z $Et_2Zn...$ ” (str. 99) można zastąpić „W reakcji kwasu 2-pirolokarboksyłowego (H_2-L4) z $Et_2Zn...$ ”.

Te usterki nie przesłaniają faktu, że wyniki uzyskane przez mgr. Zbigniewa Wróbla stanowią bardzo istotne poszerzenie wiedzy na temat syntezy kompleksów cynku, ich transformacji do polimerów koordynacyjnych w procesach samoorganizacji oraz reakcji z wodą, tlenem i siarką. Część wyników została już opublikowana w dwóch artykułach w bardzo dobrych czasopismach (Chemical Communications i Dalton Transactions). W obydwu tych artykułach pan mgr inż. Zbigniew Wróbel jest pierwszym autorem. Doktorant ma ponadto w swoim dorobku naukowym współautorstwo siedmiu innych artykułów w równie znanych czasopismach. Mgr Wróbel prezentował też wyniki swoich badań na sześciu konferencjach krajowych i zagranicznych w formie posterów i ustnych wystąpień w języku angielskim.

Nie mam więc wątpliwości, że przedstawiona mi do oceny rozprawa mgr. inż. Zbigniewa Wróbla spełnia wymagania, które pracom doktorskim stawia „Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami). Wniosuję zatem, o jej przyjęcie i o dopuszczenie mgr. inż. Zbigniewa Wróbla do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Antoni Pietrzykowski