



prof. dr hab. Sławomir Szafert  
Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych  
slawomir.szafert@uwr.edu.pl  
tel: +48 71 375 71 22  
www: <http://zbl.chem.uni.wroc.pl/>

Wrocław, 28-09-2023

prof. dr hab. Sławomir Szafert

tel: +48 (71) 375 71 22

e-mail: slawomir.szafert@uwr.edu.pl

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

**mgr. inż. Krzesimira Korony**

**pt. „Synteza, badanie budowy i reaktywności formamidynowych i bis( $\beta$ -diketoimino-  
wych) kompleksów żelaza i wanadu”**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska p. mgr. inż. Krzesimira Korony zatytułowana „Synteza, badanie budowy i reaktywności formamidynowych i bis( $\beta$ -diketoimino-  
wych) kompleksów żelaza i wanadu” została wykonana pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Janusza Lewińskiego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej.

Rozprawa jest dopuszczoną przez ustawę (art. 187 punkt 3. ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce) tzw. pracą pisemną opisującą oryginalne wyniki badań dotyczące jednego obszaru badawczego i rozwiązującą - jak chce ustawa - istotny problem naukowy.

Praca najogólniej rzecz ujmując (i na co częściowo wskazuje tytuł rozprawy) dotyczy syntezy, charakterystyki i badań reaktywności związków koordynacyjnych zawierających wiązanie metal-metal (ale nie tylko). Kompleksy tego typu, choć znane od wielu lat, wciąż cieszą się dużym zainteresowaniem zarówno z punktu widzenia badań podstawowych jaki i z powodu ich potencjalnych zastosowań w procesach aktywacji małych cząsteczek, który to temat jest wciąż bardzo aktualny i silnie wpisany w kontekst zrównoważonego rozwoju (aktywacja diazotu, zagospodarowanie nadmiarowego CO<sub>2</sub>, itp.). Do otrzymania zaplanowanych w pracy układów użyto umiejętnie zaprojektowanych ligandów stabilizujących odpowiednią strukturę kompleksów, co zapewniało (nie zawsze) powstanie stabilnego wiązania metal-metal. Najważniejszymi celami pracy było (1) otrzymanie i charakterystyka homobimetalicznych

*Handwritten mark*



prof. dr hab. Sławomir Szafert

Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych

slawomir.szafert@uwr.edu.pl

tel: +48 71 375 71 22

www: <http://zbl.chem.uni.wroc.pl/>

kompleksów Fe oraz V stabilizowanych ligandami formamidynowymi, (2) zbadanie reaktywności obu typów związków wobec małych cząsteczek takich jak CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O oraz (3) synteza żelazowych kompleksów z ligandami bis(β-diketoiminowymi) oraz zbadanie ich struktury molekularnej. Opisane w rozprawie badania doskonale wpisują się w tematykę badawczą od lat uprawianą w zespole prof. dr. hab. inż. Janusza Lewińskiego, którego dorobek w obszarze chemii koordynacyjnej pierwiastków grup głównych i przejściowych jest nie do przecenienia. Od wielu lat prof. dr hab. inż. J. Lewiński wraz z zespołem bada właściwości strukturalne związków koordynacyjnych i stara się znajdować interesujące i nietypowe cechy takich układów, by wykorzystać je następnie do celów syntetycznych lub materiałowych. Działania takie zwykle prowadzą do opublikowania uzyskanych wyników w bardzo dobrych czasopiśmiech o zasięgu międzynarodowym i istotnym współczynniku wpływu i niemal zawsze mają one zarówno walor aplikacyjny (co jest dość oczywiste w przypadku uczelni technicznej) jak i posiadają dużą wartość z punktu widzenia badań podstawowych. Co warto podkreślić, badania prowadzone i publikowane w grupie prof. J. Lewińskiego zawsze - w mojej opinii - reprezentują coś, co jest zwyczajowo określane mianem „*well done chemistry*” i pomagają często spojrzeć świeżym okiem na wydawałoby się dobrze już opisane rezultaty/problemy. Recenzowana tu dysertacja także wpisuje się w ten scenariusz, bo pokazuje w nowym świetle częściowo opisane już wyniki np. te uzyskane przez znanego chyba wszystkim chemikom F. A. Cottona.

Przedstawiona mi do oceny rozprawa autorstwa p. mgr. inż. K. Korony napisana jest - o czym już wspomniałem - w klasycznej formie i została ładnie wydana w formie książkowej, co jest obowiązującym standardem na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej (być może na całej uczelni). Rozprawa składa się zasadniczo z sześciu części tj. (1) wstępu i celu pracy, (2) przeglądu literaturowego, (3) opisu wyników własnych i dyskusji podzielonych na szereg podrozdziałów opisujących poszczególne elementy przeprowadzonych badań, (4) podsumowania, (5) opisu części eksperymentalnej oraz (6) bibliografii. Praca zaopatrzona jest ponadto w stronę tytułową, stronę zawierającą informacje o finansowaniu badań, strony zawierające tabele oznaczeń i skrótów oraz streszczenia polsko i anglojęzyczne. Rozprawa ma logiczną



prof. dr hab. Sławomir Szafert  
Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych  
slawomir.szafert@uwr.edu.pl  
tel: +48 71 375 71 22  
www: <http://zbl.chem.uni.wroc.pl/>

konstrukcję, a podział materiału badawczego na podrozdziały jest jasny i czytelny.

### OCENA „TECHNICZNEJ STRONY” PRACY

Rozprawa jest w mojej opinii napisana poprawną polszczyzną, choć zawiera pewną ilość błędów językowych (np. „charakteryzacji” zamiast „charakterystyki”; str. 9, linia 2) oraz literowych (np. „bidentymi” zamiast „bidentnymi” - str. 9, linia 3; „trimetataliczne klastry” zamiast „trimetaliczne klastry” - str. 47, linia 11 od dołu oraz w spisie treści; wydaje mi się także, iż powinno się używać słowa „klastery” zamiast „klastry”) to jednak nie są to błędy istotne tj. zmieniające merytoryczne znaczenie tekstu i ponadto niezbyt liczne. Znajdują się też w pracy - przynajmniej w mojej opinii - błędy dotyczące nomenklatury. Autor używa np. pojęcia monocentryczny, podczas gdy powinno się raczej używać określenia monomeryczny lub, co najwyżej, monocentrowy. Autor nie uniknął także sformułowań kolokwialnych (np. (np. „cyklopentadienyle” zamiast „ligandy cyklopentadienylowe”) lub wyrażień/sformułowań niefortunnych (np. protekcja steryczna; fiksacja N<sub>2</sub>), ale takie błędy są typowe dla w zasadzie wszystkich rozpraw doktorskich, które po prostu dźwigają „jarzmo” nieformalnych rozmów prowadzonych (latami) w czasie trwania prac laboratoryjnych.

Część anglojęzyczna jest w mojej opinii napisana poprawnie, choć - co oczywiste - nie czuję się ekspertem na tym polu.

Część graficzna rozprawy, znowu wyłącznie w mojej opinii, jest wykonana na dobrym poziomie to znaczy rysunki są klarowne, czytelne i spełniają swoją funkcję tzn. pomagają czytającemu zrozumieć sens i znaczenie związanych z nimi paragrafów, choć czasami omijane były oznaczenia użyte w tekście, a których nie można było zlokalizować na odpowiednich rysunkach, co trochę „wstrzymywało” czytającego.

### OCENA „MERYTORYCZNEJ STRONY” PRACY

Nie mam zastrzeżeń do części literaturowej rozprawy. Jest on z jednej strony zwięzła, ale z drugiej dobrze opisuje wszystkie zagadnienia które mają swoją kontynuację w części



prof. dr hab. Sławomir Szafert

Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych

slawomir.szafert@uwr.edu.pl

tel: +48 71 375 71 22

www: <http://zbl.chem.uni.wroc.pl/>

dyskusyjnej. Zawiera ona liczne, dobrze umiejscowionymi oraz aktualne odnośniki literaturowe (aż 144 z 223 wszystkich zamieszczonych w pracy), które każdemu zainteresowanemu czytelnikowi dają dodatkową możliwość głębszego wniknięcia w dowolne zagadnienie poruszone w rozprawie. Całość tego rozdziału stanowi zatem bardzo dobre wprowadzenie w tematykę badań, których dotyczy cała rozprawa i w zasadzie wszystko, co omówiono później w części dyskusyjnej zostało tutaj odpowiednio zaanonsowane.

Pierwsza część wstępu literaturowego opisuje teoretyczne podstawy tworzenia wiązań wielokrotnych, które są przedstawione na poziomie średnio zaawansowanym, ale jasno obrazują na czym ten proces polega - a może lepiej - jakie są jego elektronowe uwarunkowania. Uważam to za dobre podejście, gdyż rozprawa doktorska jest skierowana nie tylko do wysoko zaawansowanych specjalistów z danej dziedziny, ale także do innych doktorantów i naukowców chcących podjąć prace badawcze w podobnym obszarze (pogłębienie zagadnień znajduje się zwykle w specjalistycznej literaturze: podręcznikach i publikacjach).

Druga część tej części rozprawy dotyczy już kompleksów o podobnym charakterze do tych omawianych w części dyskusyjnej tj. kompleksów typu *paddlewheel* zawierających ligandy stabilizujące niskie stopnie utlenienia, co sprzyja, a może warunkuje tworzenie wielokrotnych wiązań metal-metal. Jest tu opisanych wiele przykładów, w tym te najbardziej aktualne i interesujące. Przedstawiono także reaktywność literaturowych kompleksów zawierających wielokrotne wiązania metal-metal wobec małych cząsteczek, co ma bezpośredni związek z rezultatami zaprezentowanymi w części wynikowej (może za wyjątkiem - poniekąd bardzo interesującej - części dotyczącej kompleksów z ligandami tripodalnymi). Muszę przyznać, że tę część wstępu literaturowego przeczytałem z dużym zainteresowaniem, gdyż - przyznając szczerze - nie do końca byłem świadomy bogactwa strukturalnego tego typu kompleksów oraz złożoności procesów, czy może reakcji, jakim mogą one ulegać. Należy przyznać, że jest to chemia nietrywialna i choć zapewne znawca tematyki może przewidzieć potencjalną reaktywność tego typu układów to jednak wiele otrzymanych przez badaczy rezultatów jest - przynajmniej dla mnie - co najmniej zaskakujących.



prof. dr hab. Sławomir Szafert  
Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych  
slawomir.szafert@uwr.edu.pl  
tel: +48 71 375 71 22  
www: <http://zbl.chem.uni.wroc.pl/>

Część dyskusyjna pracy jest podzielona na trzy podrozdziały i dwanaście podpodrozdziałów, co jest wygodne dla czytelnika (tu: recenzenta), gdyż każda część opisuje konkretny, zamknięty niejako obszar badań.

Pierwszy z podrozdziałów dotyczy syntezy kompleksów żelazowych i wanadowych z ligandami formamidynowymi i zawiera (w swej początkowej części) ważny fragment opisujący motywację stojącą za podjęciem się przez doktoranta tych właśnie badań, która w głównej mierze dotyczyła chęci zbadania reaktywności tego typu kompleksów w stosunku do małych cząsteczek (w istocie ich aktywacji). Początek tego podrozdziału to opis części syntetycznej oraz charakterystyki otrzymanych kompleksów. Jakkolwiek synteza np. kompleksów **1** i **2**, ale też kompleksów wanadowych (bazując na opisie podanym w część eksperymentalnej) nie wydaje się wyzwaniem to już interpretacja otrzymanych wyników badań mających na celu charakterystykę/porównanie np. kompleksów **1** i **2** robi wrażenie. Okazało się, że prosta modyfikacja liganda wprowadzała szalone zmiany strukturalne, co pociągnęło za sobą konieczność wykonania serii zaawansowanych pomiarów mających na celu wyjaśnienie otrzymanych różnic. Analiza właściwości kompleksu **2** jest bardzo wnikliwa. Jest oczywiste, że badania tego typu wysokospinowych układów nie należą do najłatwiejszych (interpretacja otrzymanych wyników musi cechować się dużą ostrożnością) i takie właśnie podejście można zaobserwować w tej części rozprawy. Badania zostały przeprowadzone bardzo starannie i zastosowano zestaw najbardziej odpowiednich metod fizykochemicznych, co dodatkowo wsparto obliczeniami teoretycznymi. Godny podkreślenia jest fakt, że w stosunku do tych ostatnich autor był także ostrożny, gdyż jak sam zauważył, zastosowanie żadnego z modeli teoretycznych nie gwarantowało poprawnej struktury elektronowej.

Kolejny podrozdział opisuje bardzo interesujące badania nad aktywnością otrzymanych związków koordynacyjnych (dimerycznych i monomerycznych) w procesie aktywacji małych cząsteczek. Szczególnie ważne w tym kontekście były prace na aktywacją CO<sub>2</sub>. Wykazano, że badane np. kompleksy dimeryczne żelaza są w stanie aktywować CO<sub>2</sub> w sposób nieselektywny tj. na kilku ścieżkach reakcyjnych. Scharakteryzowano całą gamę produktów powstałych w

n



prof. dr hab. Sławomir Szafert  
Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych  
slawomir.szafert@uwr.edu.pl  
tel: +48 71 375 71 22  
www: <http://zbl.chem.uni.wroc.pl/>

wyniku oddziaływania kompleksów **1** i **2** z CO<sub>2</sub>, wśród których były zarówno kompleksy monomeryczne jak i skomplikowane, mostkowane układy policentrowe, w tym okso-kompleksy. Optymalizacja tych procesów pozwoliła na zwiększenie selektywności procesów i znalezienie pewnych korelacji pomiędzy warunkami prowadzenia procesu, a składem mieszaniny poreakcyjnej. W dalszej kolejności przeprowadzono podobne badania przy wykorzystaniu CS<sub>2</sub>. W tym przypadku selektywność procesu była wyższa, co wynika z faktu, że proces ten przebiega - jak się wydaje - wolniej. Dodatkowe badania przy wykorzystaniu kompleksów wanadowych oraz monomerycznych kompleksów zarówno żelazowych jak i wanadowych pozwoliły na wysunięcie szeregu wniosków odnośnie korelacji pomiędzy aktywnością poszczególnych kompleksów, a ich strukturą elektronową. Dodatkowych informacji dostarczyły badania reakcji niektórych układów z wodą i O<sub>2</sub>. To w mojej opinii wszystko bardzo ciekawe badania prowadzące do szalenie interesujących, o dużej wartości poznawczej wniosków, dotyczących mechanizmów aktywacji małych cząsteczek.

Ostatni podrozdział opisuje syntezę i charakterystykę wielocentrowych kompleksów żelazowych stabilizowanych niektórymi ligandami bis( $\beta$ -diketoiminowymi). To w zasadzie chemia strukturalna jednak również bardzo ciekawa, bo prowadząca do pochodnych zawierających jony żelaza na niskich stopniach utlenienia (+II) z potencjałem do ich dalszej redukcji do +I stopnia utlenienia. To mam wrażenie początek nowej drogi, która być może będzie kontynuowana przez kolejnego doktoranta.

Na koniec kilka pytań do doktoranta, które nasunęły mi się w trakcie lektury dysertacji:

- 1) czy geometria jonu Fe(1) w kompleksie **2** jest w istocie bipiramidą trygonalną (str. 67, linia 5)?
- 2) rozumiem, że autor dokładnie zbadał, że krystaliczny kompleks **2** nie jest w istocie mieszaniną dwóch związków i przez jakiś przypadek wybrany został do analizy rentgenostrukturalnej kryształ kompleksu niesymetrycznego. Spodziewam się, że to zostało dokładnie sprawdzone i choć autor dobrze wytłumaczył przyczyny, które doprowadziły do powstania takiego niesymetrycznego układu, to mimo wszystko jest to szalenie ciekawe. Czy wykluczona jest tu jakiegoś typu dynamika ligandów, która „uśrednia elektronowo” oba centra żelazowe?



prof. dr hab. Sławomir Szafert  
Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych  
slawomir.szafert@uwr.edu.pl  
tel: +48 71 375 71 22  
www: <http://zbl.chem.uni.wroc.pl/>

- 3) w przypadku wanadowego kompleksu **6**, obserwujemy strukturę, która jest zasadniczo różna od tej dla żelazowego kompleksu **2**. Rozumiem, że to jednak dwa różne pierwiastki i ponieważ nie znam zbyt dobrze tej chemii, to czy jest to typowe, że w tym przypadku (kompleksu **6**) otrzymujemy kompleks monomeryczny?
- 4) dlaczego do charakterystyki związków nie stosowano technik spektrometrii mas? Niemożliwe? Trudne?
- 5) jak bardzo otrzymane kompleksy podatne są na utlenienie za pomocą tlenu atmosferycznego? Czy dało się nimi chociaż częściowo manipulować na powietrzu?
- 6) czy możliwe było(by) stosowanie do ich oczyszczania metod chromatograficznych (niektóre można prowadzić atmosferze inertej)?

Część doświadczalna pracy robi solidne wrażenie. Na pierwszy rzut oka prace syntetyczne nie wydają się skomplikowane, ale pozory mogą mylić i sędzę, że rozwikłanie przynajmniej kilku problemów syntetycznych musiało mieć miejsce. Przedstawione opisy syntez są jasne i nie pozostawiają wątpliwości, co do tego jak zostały wykonane i nie znalazłem wśród nich takich, które budziłyby moje wątpliwości, co do możliwości ich powtórzenia. Należy mocno podkreślić trud doktoranta włożony w analityczną (w sensie fizykochemii) część pracy. Związki paramagnetyczne to jednak - kolokwialnie rzecz ujmując - inna para kaloszy niż związki diamagnetyczne. Przy takich spinach całkowitych metody NMR-owskie wydają się być wykluczone, a to jednak bardzo utrudnia analizę strukturalną. Ta część pracy pokazuje zatem, że doktorant dysponuje bardzo dobrą znajomością szeregu technik eksperymentalnych, niemniej jednak godna pochwały jest także umiejętność szukania wsparcia u specjalistów (badania magnetyczne, obliczenia teoretyczne).

Podsumowując, w wyniku przeprowadzonych prac badawczych otrzymano całą rodzinę nowych kompleksów żelaza i wanadu, które poddano wnikliwym badaniom strukturalnym i fizykochemicznym. Dodatkowo zbadano ich reaktywność w stosunku do CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O pokazując potencjał otrzymanych związków w aktywacji tych małych molekuł, co jest



prof. dr hab. Sławomir Szafert  
Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych  
slawomir.szafert@uwr.edu.pl  
tel: +48 71 375 71 22  
www: <http://zbl.chem.uni.wroc.pl/>

zawsze interesujące z punktu widzenia badań podstawowych, ale dziś szczególnie interesujące z punktu widzenia zrównoważonego rozwoju i zielonej chemii. (ważny aspekt środowiskowy). Choć opisane procesy nie są katalityczne to jednak rzucają dodatkowe światło na aktywację takich molekuł jak CO<sub>2</sub> i mogą pomóc w opracowaniu nowych procesów katalitycznych z udziałem tego pospolitego, w sumie pożytecznego, ale mającego dziś bardzo złą sławę gazu.

Na koniec należy dodać, że opisane w rozprawie wyniki zostały już częściowo opublikowane w dwóch pracach naukowych, które ukazały się w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym (*Chemistry - A European Journal* i *Dalton Transactions*), a kolejne prace - opierając się na informacjach z dysertacji - są w przygotowaniu.

Konkludując stwierdzam, że recenzowana rozprawa p. mgr inż. Krzesimira Korony bez najmniejszych - w mojej opinii - wątpliwości spełnia zwyczajowe i ustawowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Postawione cele pracy zostały według mnie w pełni osiągnięte i - gratulując doktorantowi i promotorowi - wnoszę o dopuszczenie p. mgr. inż. Krzesimira Korony do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z wyrazami uznania,

prof. dr hab. Sławomir Szafert