

**Prof. dr hab. Maria Gdaniec**  
**Zakład Krystalografii**  
**Wydział Chemii**  
**Uniwersytet im. Adama Mickiewicza**  
**61-614 Poznań**

**Poznań, 20 stycznia 2015 r.**

### **Recenzja**


**rozprawy doktorskiej mgr inż. Andrzeja Okuniewskiego zatytułowanej**

**'Synteza i badania strukturalne związków kompleksowych miedzi(I) i rtęci(II) z wybranymi ligandami tioamidowymi'**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Andrzeja Okuniewskiego wykonana została pod kierunkiem prof. dr hab. Barbary Becker i dr hab. inż. Jarosława Chojnackiego w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej. Rozprawa dotyczy syntezy i struktury ligandów S-donorowych z grupy tioamidów i tiomoczników oraz ich połączeń koordynacyjnych z miękkimi zasadami Lewisa jakimi są jony miedzi(I) oraz rtęci(II). Doktorant wykorzystał ligandy dostępne handlowo oraz własnoręcznie zsyntezowane i otrzymał szereg ich połączeń kompleksowych z halogenkami miedzi(I) i rtęci(II). Dla nowo otrzymanych związków z grupy ligandów S-donorowych i związków heterocyklicznych oraz dla kompleksów metali wyznaczył struktury kryształów metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej oraz przeprowadził charakterystykę fizykochemiczną tych związków. Wykonał również obliczenia energii sieci dla kryształu zbudowanego ze związku enancjomerycznie czystego oraz dla związku racemicznego w celu przetestowania reguły Wallacha. Ogólnym celem pracy była jak najszersza charakterystyka strukturalna badanej grupy połączeń, w szczególności benzoilotiomoczników i ich kompleksów z jonami Cu(I) i Hg(II).

Rozprawa mgr Okuniewskiego napisana została w języku polskim, liczy 174 strony i ku mojej ogromnej radości wydrukowana została w formie książki z miękką oprawą. Układ pracy jest w miarę typowy, a więc rozprawa zaczyna się od krótkiego wstępu przedstawiającego tematykę rozprawy, po którym następują założenia i cel pracy, ciekawa część literaturowo-teoretyczna, krótka część eksperymentalna, wyniki wraz z dyskusją, wnioski, podsumowanie, załączniki oraz starannie przygotowana bibliografia licząca 154 pozycje. Rozprawa zawiera również spis skrótów i oznaczeń, streszczenia w języku polskim i angielskim, oraz, w formie graficznej, wykaz badanych związków wraz z ich skrótowymi oznaczeniami. Dodatkowo załączone zostały w formie elektronicznej plik pdf zawierający

DZIEKANAT  
Wydziału Chemicznego PG  
WPLYNĘŁO  
2 7. 01. 2015  
WYPENIŁO  
L.dz. .... 129 .....

PRODZIEKAN  
WYDZIAŁU CHEMICZNEGO  
POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ  
  
prof. dr hab. inż. Andrzej Składanowski  
prof. nadzw. PG

treść rozprawy oraz plik cif z danymi dla wszystkich struktur kryształów zamieszczonych w rozprawie. Wielka szkoda, że pliki cif nie zawierają pełnej informacji o strukturach, a przede wszystkim danych o czynnikach temperaturowych. Praca zawiera sporo starannie przygotowanych i podpisanych ilustracji. Bardzo spodobał mi się język rozprawy, który jest jasny, pozbawiony żargonu laboratoryjnego a stosowane w pracy pojęcia są starannie zdefiniowane. Pod względem edytorskim praca została przygotowana wyśmienicie i czytałam ją z dużą przyjemnością.

Część literaturowa-teoretyczna pracy podzielona została na szereg podrozdziałów poświęconych tematyce poruszanej w rozprawie. Znajdziemy tutaj rozdział poświęcony metodom syntezy i reaktywności tioamidów i tiomoczników, ich geometrii i izomerii, w tym również ciekawą analizę przeprowadzoną przez Doktoranta w oparciu o bazę CSD, która pokazuje populację różnych konformerów acylotiomoczników w zależności od wewnątrzcząsteczkowej odległości S...O. Kolejny rozdział dotyczy metali z bloku d, w szczególności miedzi i rtęci. W rozdziale poświęconym związkom kompleksowym znajdziemy oryginalną propozycję Autora dotyczącą nowych parametrów pozwalających różnicować geometrię centrów koordynacyjnych. Mają one szansę zastąpić powszechnie stosowane podobne parametry wprowadzone przed trzydziestu laty przez Addisona i współpracowników. W rozdziale zatytułowanym 'Krystalografia' Doktorant krótko omawia zagadnienia dotyczące symetrii i rentgenowskiej analizy strukturalnej, oddziaływań międzycząsteczkowych, w szczególności wiązań wodorowych i oddziaływań układów aromatycznych, metody eksperymentalne i obliczeniowe wyznaczania energii sieci krystalicznej oraz regułę Wallacha. W mojej ocenie mgr Okuniewski ma spory talent popularyzatorski: o różnorodnych zagadnieniach napisał ciekawie, jasno i zwięźle.

W części eksperymentalnej rozprawy zamieszczona została informacja o stosowanej aparaturze badawczej i parametrach pomiarowych, programach użytych do obliczeń energii sieci krystalicznej oraz opis przeprowadzonych syntez benzoilotiomoczników oraz syntez kompleksów miedzi i rtęci. Połowa z 10 otrzymanych benzoilotiomoczników to związki nowe, wcześniej nie badane, w których benzoilowana grupa aminowa tiomocznika jest zawsze drugorzędowa natomiast druga grupa aminowa jest drugo- lub trzeciorzędowa. Oprócz acylotiomoczników mgr Okuniewski otrzymał również trzy nowe połączenia heterocykliczne. Wśród ośmiu otrzymanych kompleksów z halogenkami miedzi(I) trzy były wcześniej badane i scharakteryzowane strukturalnie, pozostałe to nowe związki. W przypadku 9 kompleksów halogenków rtęci(II) z czterema różnymi acylotiomocznikami wszystkie otrzymane połączenia są nowe i nie były wcześniej badane. Z opisu wynika, że rentgenowska

analiza strukturalna (pomiar dyfrakcyjny, obliczenia), z wyjątkiem analizy kompleksu C<sup>6</sup>, przebiegała rutynowo. Ze względu na rozległy nieporządek grup n-butylowych i nieporządek jednego z ligandów dla struktury C<sup>6</sup> uzyskano jedynie zgrubny model, który dostarczył informacji o budowie centrum koordynacyjnego.

W rozdziale 'Wyniki i dyskusja' każdy z otrzymanych przez Doktoranta związków jest zaprezentowany oddzielenie na dwóch stronach. Poza danymi fizykochemicznymi opisywana jest struktura kryształu, poruszane są sprawy dotyczące konformacji, wiązań wodorowych i generowanych przez nie motywów strukturalnych oraz oddziaływań z udziałem pierścieni aromatycznych lub też pierścieni utworzonych poprzez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. W przypadku związków koordynacyjnych dodatkowo omawiany jest typ wielościanu koordynacyjnego utworzonego wokół jonu metalu przez atomy z nim związane.

W przypadku halogenków miedzi Doktorant otrzymał związki, w których jon miedzi(I) ma liczby koordynacyjne 3 lub 4. Bardzo ciekawe są związki C<sup>1</sup>-C<sup>3</sup> w wzorze [CuXL<sub>3</sub>], gdzie X to halogen a L to obojętny ligand benzoilotiomicznikowy, w których na strukturę kompleksu duży wpływ mają wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe między ligandem halogenkowym a acylotiomicznikiem. W związku C<sup>2</sup> cząsteczka jest chiralna, ma krystalograficzną symetrię C<sub>3</sub> i krystalizuje w chiralnej grupie przestrzennej z układu regularnego. Chiralna struktura cząsteczki stabilizowana jest przez wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe pierwszorzędowych grup amidowych z ligandem chlorkowym. W związku C<sup>1</sup>, który krystalizuje w układzie trójskośnym symetria C<sub>3</sub> cząsteczki jest lekko zakłócona, gdyż jedna z grup amidowych tworzy rozwidłone wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. Natomiast cząsteczka związku C<sup>3</sup> tej symetrii już nie posiada.

Związki C<sup>4</sup> i C<sup>5</sup> to kompleksy z 1,3-difenylotiomicznikiem. W pierwszym kompleksie, otrzymanym z CuCl, atom Cu(I) ma liczbę koordynacyjną 3 i typowy układ litery W utworzony przez ligandy tioamidowe połączone przez wiązania wodorowe z ligandem chlorkowym. Gdy do reakcji użyto CuI powstał związek dwurdzeniowy, w którym jedno z przyłączonych do miedzi ugrupowań tioamidowych pełni rolę mostkującą między dwoma atomami miedzi, stąd atom miedzi ma l.k.=4. Pozostałe trzy badane kompleksy miedzi mają charakter soli, w których występuje kation kompleksowy. Atom miedzi(I) ma liczbę koordynacyjną równą 4 i koordynowany jest przez cztery ligandy S-donorowe takie jak 1,3-di-n-butylootiomicznik lub tioacetamid.

Wśród kompleksów otrzymanych przez Doktoranta w reakcji benzoilotiomiczników z halogenkami rtęci(II) są kompleksy złożone z izolowanych cząsteczek jedno- lub dwurdzeniowych (H1, H6, H8-H9), jak i jednowymiarowe polimery koordynacyjne (H2-H5,

H7). Jon rtęci przyjmuje liczbę koordynacyjną 4 i tylko jeden raz l.k.= 5, przy czym długości wiązań Hg-S są w tym przypadku silnie zróżnicowane.

Rozdział 'Wnioski' podzielił pan Okuniewski na szereg podrozdziałów, w których analizuje różne aspekty badanych przez niego struktur kryształów i połączeń chemicznych. Dotyczą one stopnia utlenienia metali w kompleksach z tioamidami, typów wielościanów koordynacyjnych i stopnia ich deformacji, podobieństwa i różnic w budowie cząsteczek, gdy w kryształach była więcej niż jedna cząsteczka w części asymetrycznej, porównania struktury kryształu związku enancjomerycznie czystego ze strukturą racematu, określenia stopnia podobieństwa między kryształami związków izostrukuralnych. Rozdział ten pokazuje, że Doktorant ma szeroką wiedzę z zakresu krystalochemii i potrafi ją trafnie zastosować do dogłębnej analizy uzyskanych wyników badań strukturalnych. Szczególną uwagę zwróciłam na porównanie struktury związków L<sup>7</sup> i L<sup>8</sup>, czyli pary: związek enancjomerycznie czysty (L<sup>7</sup>) - związek racemiczny (L<sup>8</sup>). Doktorant zauważył, że w tej parze naruszona jest reguła Wallacha, gdyż związek racemiczny L<sup>8</sup> miał mniejszą gęstość kryształu niż związek L<sup>7</sup>. Jednakże zarówno temperatury topnienia jak i wyliczona przez Doktoranta energia sieci kryształu z uwzględnieniem oddziaływań dyspersyjnych wskazały, że zgodnie z oczekiwaniami trwalsze są kryształy związku racemicznego. To czego mi w tej analizie zabrakło to porównania energii potencjalnej różnych konformerów, z których zbudowany jest racemat oraz związku L<sup>7</sup> oraz informacji jaki udział w obliczonej energii sieci krystalicznej racematu ma wiązanie wodorowe N-H...S, które jest nieobecne w związku enancjomerycznie czystym. Rozdział 'Wnioski' zawiera krótki rozdział dotyczący oksydacyjnej heterocyklizacji 1-benzoilo-3-(2-pirydylo)tiomoczników prowadzącej, jak pisze Doktorant, do nowych połączeń heterocyklicznych. Opisana przez niego reakcja jest jednak znana, z tym, że jako czynnik oksydacyjny stosowano brom a nie tlen z powietrza. W bazie CSD można znaleźć obecnie ponad 30 podobnych połączeń. Trudność w ich wyszukaniu wiąże się najprawdopodobniej z wiązaniem hiperwalencyjnym do atomu siarki, które to wiązanie traktowane jest często w chemicznych bazach danych jako kontakt a nie wiązanie chemiczne.

Podsumowując, mgr Andrzej Okuniewski, zgromadził w swojej rozprawie bogaty materiał eksperymentalny. Otrzymał kilka nowych ligandów z grupy benzoilotiomoczników oraz szereg nowych związków koordynacyjnych tioamidów z halogenkami w miedzi(I) i halogenkami rtęci(II). Dla wszystkich połączeń otrzymanych w formie monokryształów wykonał rentgenowską analizę strukturalną i przeprowadził ich wszechstronną charakterystykę strukturalną. Pokazał, że w przypadku kompleksów benzoilotiomoczników z halogenkami rtęci bardzo często powstają jednowymiarowe polimery koordynacyjne oraz że

skoordynowany jon Hg(II) ma najczęściej silnie zdeformowaną geometrię tetraedryczną. Do opisu deformacji wielościanów koordynacyjnych wprowadził nowe parametry, które lepiej charakteryzują ich odchylenia od geometrii idealnej. Pokazał również, że w przypadku 3-monopodstawionych pochodnych 1-benzoilotiomicznika w cząsteczce zawsze występuje silne wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe z asystą rezonansową; wiązanie to zostaje zachowane również w związkach kompleksowych tworzonych przez te ligandy.

W rozprawie pojawiło się kilka drobnych błędów i niejasności.

1. Według Doktoranta tioamidy to związki, w których grupa tiokarbonylowa połączona jest z atomem azotu i grupą alkilową (str. 10). Czy przyłączenie do grupy tiokarbonylowej na przykład podstawnika arylowego spowoduje, że to już nie będzie tioamid?

2. Miałam wrażenie, że Doktorant używa w rozprawie zamiennie pojęcia 'kąć dwuścienny' i 'kąć torsyjny', podczas gdy nie są one tożsame (str. 10, str. 44).

3. Na rysunku 4.6 (str. 67) osie układu współrzędnych zaznaczone są niezgodnie z tabelą w załączniku A.

4. Na str. 82 mowa jest o wyznaczeniu pozycji protonów; czy faktycznie wyznaczane są pozycje protonów a nie atomów wodoru?

5. W nazwie związku H<sup>2</sup> jedno 'bromo' jest za dużo.

Mam również kilka pytań i komentarzy i chciałabym, żeby Doktorant ustosunkował się do nich w czasie obrony.

1. Na jakiej podstawie przyjął wartości parametrów geometrycznych  $d=4,5 \text{ \AA}$  i  $\alpha=30^\circ$ , jako graniczne dla oddziaływań warstwowych układów aromatycznych?

2. Na str. 9 Doktorant tłumaczy duże odchylenia standardowe dla wyznaczonych średnich wartości długości wiązań w ugrupowaniu tioamidowym tym, że analizowane struktury zostały wyznaczone w różnych temperaturach oraz tym, że uśredniał dane zarówno dla wolnych ligandów jak i ich kompleksów z metalami. Czy w jego ocenie wpływ temperatury na wyznaczoną długość wiązania może być porównywalny z wpływem tych ostatnich czynników? Dlaczego analiza parametrów geometrycznych nie została przeprowadzona osobno dla wolnych ligandów i ich kompleksów z metalami?

3. Oddziaływania dyspersyjne należą do oddziaływań niespecyficznych. Bez wątpienia odgrywają one dużą rolę w oddziaływaniach układów aromatycznych, jednak nie tylko one mają swój udział w stabilizacji ich wzajemnej przestrzennej orientacji. Stąd dość niezręcznie brzmi w moim odczuciu powtarzane w pracy zdanie 'wśród oddziaływań dyspersyjnych w takim to a takim związku ciężko wyróżnić oddziaływania stackingowe o

znaczącym wkładzie energetycznym' lub 'pozostałe oddziaływania dyspersyjne stabilizują upakowanie dimerów w kryształach' (str. 80).

4. Stosunkowo mało uwagi w rozprawie poświęcone jest długościom wiązań i kontaktom wewnątrzcząsteczkowym. Na przykład w związku  $R^1$  w jednej cząsteczce długości wiązań wskazują na możliwy nieporządek, w którym grupa aminowa i iminowa są w kryształach praktycznie nierozróżnialne. Taki nieporządek strukturalny musi mieć wpływ na sieć wiązań wodorowych z uczestnictwem cząsteczek wody. Czy można przyjąć, że niektóre atomy wodoru cząsteczek wody i atomy wodoru w jednej z cząsteczek heterocyklicznych są nieuporządkowane? W związku  $R^1$  należałoby było zwrócić uwagę na krótkie wewnątrzcząsteczkowe kontakty O...S oraz ciekawy izolowany asocjant o symetrii  $C_2$  utworzony z czterech cząsteczek związku  $R^1$  i czterech cząsteczek wody.

Na zakończenie pragnę podkreślić, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Andrzeja Okuniewskiego jest z pogranicza różnych działów chemii (chemii organicznej, koordynacyjnej, strukturalnej, krystalochemii, chemii obliczeniowej). Przedstawione w niej badania zostały zakrojone na szeroką skalę i były konsekwentnie realizowane. Doktorant wykazał się znajomością literatury, szeregu technik eksperymentalnych i metod obliczeniowych a przeprowadzona analiza wyników i dyskusja pokazują jego szeroką wiedzę chemiczną. Recenzowana rozprawa doktorska jest źródłem bogatej informacji strukturalnej o kompleksach ligandów S-donorowych, w szczególności benzoilowanych tiomoczników, z halogenkami miedzi(I) i rtęci(II). Uzyskane wyniki są nowatorskie i poszerzają znacznie naszą wiedzę o strukturze kompleksów miedzi(I) i rtęci(II) z ligandami tioamidowymi. Warto nadmienić, że część rozprawy została opublikowana w krótkich komunikatach strukturalnych w Acta Crystallographica części C oraz E oraz jest przedmiotem jednej większej pracy wysłanej do Polyhedronu. Dodatkowo podziw budzi aktywność mgr Okuniewskiego na różnego rodzaju zjazdach, konferencjach i szkołach, na których niezwykle często prezentuje referaty obejmujące szeroki wachlarz zagadnień chemicznych.

W oparciu o wyrażoną powyżej opinię stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa, zgodnie z art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r., spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Andrzeja Okuniewskiego do następnych etapów przewodu doktorskiego. Wnioskuje również o wyróżnienie tej ciekawej rozprawy zgodnie ze zwyczajami Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

Manis Golaw