

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Andrzeja OKUNIEWSKIEGO pt.:

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

Promotorzy: prof. dr hab. inż. Barbara Becker,
dr hab. inż. Jarosław Chojnacki

Przedstawiona mi do recenzji praca powstała w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem prof. Barbary Becker i dr hab. Jarosława Chojnackiego. Jest ona głęboko osadzona w tematyce badań prowadzonych od lat w Zespole. Jednakże o ile do tej pory przeprowadzano syntezę i analizę strukturalną związków kompleksowych tworzonych przy udziale ligandów S-donorowych w postaci silanotiooli, to mgr Okuniewski rozszerzył te zainteresowania na ligandy zawierające ugrupowanie tiokarbonylowe.

Przedłożona do recenzji dysertacja jest 174-stronicowym opracowaniem (format A5) uzupełnionym o plik z rozszerzeniem *.CIF zawierającym wyznaczone struktury kryształów otrzymanych przez Doktoranta ligandów i związków kompleksowych. Ponadto na załączonej płycie CD została zapisana wersja elektroniczna pracy z aktywnymi odnośnikami do ilustracji, tabel i przypisów, a także do DOI cytowanych publikacji, co pozwala na bezpośrednie przejście na stronę internetową z danym artykułem i w sposób znakomity ułatwia pracę recenzentowi. Rozprawa ma układ prawie tradycyjny i składa się z pięciu rozdziałów zawierających wprowadzenie z celem pracy, część literaturową, część eksperymentalną, wyniki ze szczegółową ich dyskusją, wnioski oraz bibliografię liczącą 154 pozycji. Wszystkie rozdziały są podzielone na szereg podrozdziałów, ponumerowanych i opisanych. Integralną częścią rozprawy jest pięć załączników, w których Autor zamieścił wyznaczone parametry krystalograficzne otrzymanych związków, indeksy strukturalne kompleksów, obliczenia energii sieci dla dwóch ligandów oraz opis sposobu ortogonalizacji parametrów komórek elementarnych.

CZĘŚĆ TEORETYCZNO-LITERATUROWA (44 stron) zawiera m. in. definicje pojęć wykorzystywanych przez Autora w niniejszym opracowaniu, aktualny stan wiedzy z zakresu chemii, krystalochemii oraz zastosowania elementów składowych badanych związków kompleksowych. Doktorant omówił także budowę i geometrię najbardziej reprezentatywnych struktur 1,3-difenyliotiomocznika, które są dostępne w literaturze. Ponadto przybliżył czytelnikowi pojęcie wiązań wodorowych i oddziaływań z udziałem elektronów π pierścieni aromatycznych oraz wyznaczenie ich parametrów, a także znaczenie w/w oddziaływań w tworzeniu sieci krystalicznych. Rozważania te są poparte 118 odnośnikami literaturowymi. Tekst jest napisany dobrym, fachowym językiem, zilustrowany schematami, tabelami, wykresami i wzorami omawianych związków.

DZIEKANAT
Wydziału Chemicznego PG

16.02.2015

199

WPLEWNEO

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

Wybór tematów tej części rozprawy uważam za przemyślany i trafny. Pan Okuniewski z powodzeniem uniknął pokusy, której niestety dość często ulegają autorzy rozpraw doktorskich, rozpisujący się szeroko na tematy niekiedy jedynie luźno związane z zakresem prowadzonych prac badawczych. Autor wybrał i opisał wyłącznie te zagadnienia, dla których znajomość dotychczasowego stanu wiedzy jest niezbędna do właściwego zrozumienia i interpretacji wyników przeprowadzonych i opisanych w rozprawie badań. Z drugiej strony, opracowanie tych zagadnień przedstawione w CZEŚCI TEORETYCZNEJ zawiera wszystkie najistotniejsze informacje dostępne w literaturze, poparte cytatami z aktualnego piśmiennictwa. Jednak zabrakło mi w tym opracowaniu informacji o innych związkach kompleksowych tworzonych przez S-ligandy. Istnieje kilka artykułów przeglądowych na temat, np. E. Raper, „Copper complexes of heterocyclic thioamides and related ligands” *Coord. Chem. Rev.* **129** (1994) 91 oraz „Complexes of heterocyclic thione donors” *ibid*, **61** (1985) 115; P. D. Akrivos „Recent studies in the coordination chemistry of heterocyclic thiones and thionates” *ibid*, **213** (2001) 181. Ponadto zabrakło mi sztandarowych artykułów mówiących o metodach syntezy tioamidów takich, jak: R. N. Hurd, G. De La Mater „The preparation and chemical properties of Thionamides” *Chem. Rev.* **61** (1961) 45 oraz M. P. Cava, M. I. Levinson „Thionation reactions of Lawesson’s reagents” *Tetrahedron* **41** (1985) 5061. Język i styl opisu są generalnie dobre, chociaż Autor nie ustrzegł się drobnych błędów edytorskich czy ortograficznych, np. str 39 słowo ‘uporządkowanie’ napisane przez t.

Nietypowo **Założenia i cel pracy** zostały bardzo zwięźle sformułowane w jednostronicowym podrozdziale (str 4), zamieszczonym we WSTĘPIE. Uważam, że praca znacznie zyskałaby na bardziej szczegółowym/jasnym przedstawieniu założeń i celu prowadzonych badań.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA zawiera opis syntezy szeregu tiomoczników, będących potencjalnymi ligandami oraz warunków otrzymywania związków kompleksowych miedzi(I) i rtęci(II).

Wyniki przeprowadzonych badań wraz z dyskusją zostały przedstawione w trzech kolejnych podrozdziałach części zatytułowanej WYNIKI I DYSKUSJA, poświęconych omówieniu właściwości krystalicznych otrzymanych związków.

W dwóch pierwszych podrozdziałach Doktorant opisuje syntezę, właściwości spektroskopowe oraz strukturę krystaliczną acylowanych tiomoczników. Posłużyły one do otrzymywania związków kompleksowych z jonami rtęci(II) i miedzi(I), którym poświęcone są kolejne dwa podrozdziały. W efekcie Autor rozwiązał i szczegółowo opisał 30 struktur krystalicznych. Dla każdego analizowanego monokryształu podane są parametry komórek elementarnych oraz wiązań wodorowych występujących pomiędzy cząsteczkami lub wewnątrzcząsteczkowych oraz upakowanie cząsteczek w kryształach. Mgr Okuniewski opisuje także nieoczekiwane przebiegi niektórych syntez. Za każdym razem Autor identyfikuje przy pomocy spektroskopii NMR oraz IR otrzymany produkt i przeprowadza jego pełną analizę strukturalną.

Rozdział piąty zatytułowany WNIOSKI tak naprawdę jest pogłębioną kontynuacją dyskusji wyników. Znalazły się tu porównania geometrii cząsteczek tego samego związku, które są symetrycznie niezależne oraz związków izostrukuralnych. Ciekawe jest porównanie kryształów optycznie czynnego oraz racemicznego 1-benzoilo-3(1-fenyletylo)tiomocznika. Rozważania te są poparte analizą spektroskopową w podczerwieni oraz obliczeniami energii sieci krystalicznej.

Otrzymane i opisane związki koordynacyjne rtęci(II) są w istocie polimerami koordynacyjnymi, w których atomami mostkującymi są atomy chloru lub bromu. Ponadto znajduje się tu podrozdział poświęcony omówieniu metody syntezy aromatycznych

pochodnych trójcyklicznego, skondensowanego układu, który zawiera 5 lub 6 heteroatomów: po jednym atomie tlenu i siarki oraz 3 lub 4 atomy azotu.

Ostatni podrozdział stanowi dyskusja nad charakterem aromatycznym motywu S(6), który występuje w kryształach *N*-benzoilo-*N'*-alkilotiocmoczników. Wywód został oparty na obliczeniach kontrowersyjnego indeksu aromatyczności HOMA.

Z uwagi na powyższe, ostatni podrozdział PODSUMOWANIE mieści się na jednej stronie i zawiera możliwie jak najbardziej skrótowe powtórzenie najważniejszych tez i wniosków z uzyskanych wyników.

Wyniki przeprowadzonych badań wraz z dyskusją przedstawiono i opisano w sposób w pełni profesjonalny; ich interpretacja jest w znakomitej większości przypadków wysoce kompetentna i dojrzała, a dyskusja wyczerpująca, dokładna i wszechstronna. Doktorant formułuje wnioski w sposób ostrożny i wyważony, unikając umiejętnie stawiania tez nie mających wystarczających podstaw w zebranych materiale eksperymentalnym oraz w wynikach obliczeń.

Pragnę stwierdzić, że nie znalazłam w tej części pracy żadnych fragmentów, do których można by wysunąć istotne zastrzeżenia natury merytorycznej. Z obowiązku recenzenta muszę odnotować niektóre z niewielu nieprawidłowości, np.:

str 74 skręcalność właściwą nie podaje się w stopniach; jest to wielkość bezwymiarowa

str 76 w spektroskopii NMR kwartet oznacza się literą „q”.

Natomiast jako chemika zajmującego się syntezą chemiczną intryguje mnie w jaki sposób w reakcji chlorku benzoilu, rodanku i piperazyny w obecności jonów miedzi(I) powstał związek zawierający w swojej strukturze pierścień 3,5-diamino-1,2,4-ditazolowy?

Reasumując, pracę pana mgr inż. Andrzeja Okuniewskiego oceniam jako wartościowy wkład w analizę strukturalną, zarówno *N*-benzoilowanych tiocmoczników, jak i związków kompleksowych w/w ligandów z jonami rtęci(II) i miedzi(I). Praca ta ze względu na pewną interdyscyplinarność przeprowadzonych badań wymagała od Doktoranta opanowania technik eksperymentalnych, teoretycznych i spektroskopowych. Autor podjął się trudnego zadania syntezy modelowych związków, otrzymania monokryształów i rozwiązania ich struktury, a dalej interpretacji i porównania wyników eksperymentalnych z wielkościami obliczonymi. Materiał doświadczalny jest obszerny, ponieważ Autor samodzielnie rozwiązał i opisał, jak już wspomniałam, trzydzieści struktur krystalicznych, w większości nieopisanych w literaturze. Mgr inż. Andrzej Okuniewski jest pierwszym autorem siedmiu artykułów opublikowanych w czasopismach międzynarodowych. Obserwuję rozwój naukowy Doktoranta od wielu lat i w mojej ocenie w tym czasie zdobył On duże doświadczenie, zarówno w pracy naukowej, jak i dydaktycznej – jest przygotowany do samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

Konkludując stwierdzam, że praca doktorska pana mgr inż. Andrzeja Okuniewskiego spełnia wszystkie wymagania stawiane tego typu rozprawom przez art. 13 Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym z dn. 14 marca 2003 r. (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) oraz §5.1 rozporządzenia MENiS z dn. 15 stycznia 2004r. (Dz. U. nr 15, poz. 128 z późniejszymi zmianami); a tym samym wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kilka elementów rozprawy zasługuje na podkreślenie, a mianowicie m. in.:

1. badania strukturalne związków kompleksowych tworzonych w reakcji halogenków rtęci(II) z *N*-benzoilo-*N'*-arylotiomocznikami o charakterze polimerów koordynacyjnych;
2. wykazanie charakteru pseudoaromatycznego pierścieni S(6), występujących w kryształach *N*-benzoilo-*N'*-alkilotiomocznikami w wyniku tworzenia się wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych;
3. opisanie nowej metody syntezy aromatycznych pochodnych zawierających trzy skondensowane pierścienie z 5 lub 6 heteroatomami, w tym ugrupowanie 1,2,4-tiadiazolo[1,5-*b*]-1,2,4-oksatiazolu.

Część wyników została już opublikowana w sześciu publikacjach krystalograficznych oraz jednej przyjętej do druku w *Polyhedron* (IF 2.047; Q2). We wszystkich w/w artykułach p. Okuniewski jest pierwszym autorem.

Na wyróżnienie zasługuje także fakt udziału mgr inż. A. Okuniewskiego w licznych konferencjach o różnej randze, co zaowocowało wygłoszeniem 34 referatów (większość jednoautorskich) oraz zaprezentowanie 15 posterów.

Należy wyrazić żal, że wyniki pracy nie zostały opublikowanej w czasopismach o wyższej randze.

Biorąc w/w wnioski pod uwagę uważam, że praca ma charakter wyróżniający. Tym niemniej, z uwagi na fakt, że dorobek publikacyjny mgr inż. Okuniewskiego związany z tematyką rozprawy nie spełnia warunku określonego w uchwale Rady Wydziału Chemicznego PG nr 24/2012 z dn. 25.01.2012 dotyczącej kryteriów wyróżniania rozpraw doktorskich, nie jest możliwe postawienie wniosku o wyróżnienie rozprawy.

Monio Y. Okuniewski