

prof.dr hab. Maria Cieślak-Golonka (prof.em.)

Wrocław 4.05. 2017

Politechnika Wrocławska

Wydział Chemiczny

Recenzja pracy doktorskiej p. mgr Bartosza Przybyła

pt

**Stereochemia i właściwości 4+1 koordynacyjnych pochodnych
ftalocyjaniny cynku**

Ftalocyjaniny, makrocykliczne połączenia organiczne o strukturze płaskiej są obok związków azowych i antrachinonowych najważniejszą grupą barwników i pigmentów. Tworzą również jedyną nową klasę syntetycznych związków barwiących otrzymaną w ubiegłym stuleciu. Ich znaczenie wzrosło gdy zsyntezowano kompleksy ftalocyjaninowe metali w których, podobnie jak to ma miejsce w innych związkach, na przykład lekach, obecność jonu metalu często wzmacnia pożądane właściwości organicznych ligandów. Czasami metaloftalocyjaniny zaliczane są błędnie do związków organicznych. Oprócz barwienia (materiały klasyczne) związki te wykazują właściwości katalityczne oraz fotouczulające w diagnostyce i terapii fotodynamicznej (również w teranostyce) a także w fotoimmunoterapii. Ostatnio ukazują się prace na temat nowych potencjalnych zastosowań metaloftalocyjanin, m.in. w optyce nieliniowej (Nwaji et al., J. Porphyr.Phtalocya. (2017)) i bateriach słonecznych (M. An et al., Solar En. (2016)). Liposomalna forma kompleksu cynku z ftalocyjaniną o potencjalnym zastosowaniu w dermatologii jest w I/II fazie badań klinicznych.

W celu dalszego poszerzenia spektrum zastosowań syntezuje się wiele pochodnych metalocyjanin na przykład, w postaci poli- i heterordzeniowej, form polimerycznych, w tym porowatych sieci koordynacyjnych (MOF) oraz związków nanometrycznych.

Niewątpliwie ważnym kierunkiem badawczym poszerzającym możliwości aplikacyjne jest zwiększenie rozpuszczalności na ogół trudno rozpuszczalnych kompleksów metali z ftalocyjaniną. Dobra rozpuszczalność tych związków szczególnie w wodzie i w płynach ustrojowych jest ważna w ich potencjalnych wielorakich zastosowaniach, szczególnie medycznych. Można ją osiągnąć poprzez wprowadzenie do struktury liganda organicznego w kompleksie odpowiednich podstawników np. grup sulfonowych, karboksylowych, hydroksylowych etc., hamujących właściwości agregacyjne cząsteczek związku spowodowane oddziaływaniami typu $\pi \dots \pi$ i w ten sposób zwiększających rozpuszczalność. (Nie oznacza to, że związki nierozpuszczalne nie mogą mieć żadnych zastosowań gdyż można je stosować w formie kompozytów, suspensji lub zamkniętych w kapsule utworzonej z porowatych polimerów koordynacyjnych). Innym sposobem zwiększającym rozpuszczalność jest utworzenie związku heteroligandowego.

Pan mgr Bartosz Przybył pracujący pod opieką naukową prof. Jana Janczaka rozwijał swoje badania w celu zwiększenia rozpuszczalności kompleksu cynku z ftalocyjaniną poprzez dołączenie liganda aksjalnego do jonu centralnego obecnego w cząsteczce makrocyklu. Związki otrzymane w ramach pracy doktorskiej mgr Przybyła to heteroligandowe kompleksy ftalocyjaninowe cynku, w których ligandy aksjalne należą do jednej z trzech grup związków organicznych: n-alkiloaminy, pochodnych alkilowych pirydyny, imidazolu i jego pochodnych oraz czwartej -jonu bromkowego. Wszystkie kompleksy wykazywały LK 5 jonu cynku i posiadały strukturę 4+1.

Tak więc celem pracy była synteza nowych związków kompleksowych ftalocyjaniny cynku z ligandami należącymi do wymienionych grup oraz ich dokładna charakterystyka fizykochemiczna poprzez analizę strukturalną metodami rentgenowskimi a także poprzez badania spektroskopowe (UV-VIS-NIR oraz IR) i termogravimetryczne. Ponadto, dokonano obliczeń struktury elektronowej metodami chemii kwantowej.

Najważniejsze analizy przeprowadził Autor w oparciu o badania rentgenograficzne dziesięciu szczegółowo zbadanych struktur krystalicznych dla dziewięciu związków (jeden

z nich czyli kompleks cynku z 3,4-dimetylopirydyno(ftalocyjaniną) posiadał dwie odmiany polimorficzne). Szczególnie ważna była analiza odkształceń struktury związku pod wpływem obecności liganda dołączonego aksjalnie. Autor przeanalizował wychylenie jonu centralnego z płaszczyzny ftalocyjaniny pod wpływem koordynacji drugiego liganda. Inną interesującą analizę Autor przeprowadził biorąc pod uwagę wartości przesunięcia względnego (S) pomiędzy dwoma cząsteczkami związków tworzącymi stakingi. Porównał je również z niepodstawionymi ftalocyjaninami cynku i miedzi.

Odkształcenie spowodowane wysunięciem jonu cynku z płaszczyzny pierścienia ftalocyjaninowego skutkujące jego talerzowatym kształtem oraz przesunięcie względne pomiędzy dwiema oddziałującymi cząsteczkami to dwa efekty, których wielkości dobrze określają rolę liganda aksjalnego. Można je analizować razem jako zysk bądź stratę energetyczną cząsteczki. Jak wspomniano wcześniej, przeszkoda przestrzenna dla oddziaływań π - π w postaci liganda aksjalnego w porównaniu z kompleksem homoligandowym ZnPC powoduje zwiększenie rozpuszczalności związku.

Rozprawa doktorska oparta jest na trzech publikacjach, które ukazały się w latach 2014-2016 w bardzo dobrym czasopiśmie „*Dyes and Pigments*” oraz jednej pracy opublikowanej w 2014 roku w *Acta Crystallographica E*. Wszystkie publikacje mają dwóch autorów, w których Doktorant jest pierwszym autorem. Swoje osiągnięcia mgr B. Przybył prezentował na dwóch konferencjach: w 2014 roku w Turcji oraz w 2015 na 57 Konwersatorium Krystalograficznym we Wrocławiu.

Ponadto, p.mgr Przybył jest również jednym z autorów prac spoza tematyki doktoratu, które ukazały się w *Journal of Molecular Structure* (2013) oraz *Journal of the Physical Chemistry C* (2016). W pierwszej pracy opisano wieloetapową syntezę kwasu 3,5-bis [metyleno(dihydroksy fosforylo)]benzoesowego oraz jego kompleksu z wapniem. Dla obu związków przeprowadzono badania strukturalne. W drugiej natomiast przedstawiono syntezę, strukturę i właściwości optyczne izomerów *cis* i *trans* pochodnych pirazoliny.

Forma przedstawionej mi do oceny pracy doktorskiej jest nietypowa gdyż stanowi kompilację tradycyjnej metody czyli polskojęzycznego tekstu (Wstęp, Cel, Podsumowanie) oraz wprowadzonych w odpowiednie miejsca odbitek anglojęzycznych publikacji.

Muszę pochwalić Doktoranta gdyż praca została bardzo dobrze przemyślana, zrealizowana i zredagowana. Niewątpliwie jest to związane z wieloletnim doświadczeniem Promotora dotyczącym badań nad kompleksami metali z ftalocyjaniną. Jednakże z pewnością ważnym było publikowanie na bieżąco materiału, który przed wysłaniem do druku musiał być uporządkowany. Fragmenty pracy napisane w języku polskim są również jasne i przejrzyste. Nie znalazłam wielu literówek.

Do najważniejszych osiągnięć tej pracy zaliczam:

- Syntezę i szczegółową analizę przede wszystkim strukturalną, 9 nowych heteroligandowych związków koordynacyjnych opartych na kompleksie ftalocyjaninowym cynku.
- Pokazanie, że kompleksowanie piątego liganda w pozycji aksjalnej zwiększa rozpuszczalność związku w porównaniu do ftalocyjaniny cynkowej.
- Skonstruowanie map potencjału elektrostatycznego powierzchni cząsteczki pokazujących miejsca jej reaktywności (regiony elektronowo-pozytywne i negatywne).
- Wykazanie różnic właściwości odmian polimorficznych związku z ligandem aksjalnym, którym była pochodna pirydyny, m.in. metodą termiczną.
- Wniosek, że aksjalna koordynacja piątego liganda nie zmienia w tych związkach różnicy energii orbitali HOMO i LUMO „położonych” na makrocyklu. Nie ma więc wpływu na właściwości spektroskopowe cząsteczki
- Porównanie kompleksów ftalocyjaninowych cynku i magnezu o budowie 4+1 wraz z próbą wyjaśnienia ich reaktywności w stosunku do ligandów N- oraz O-donorowych (z moim zastrzeżeniem o nieidentyczności ligandów aksjalnych w porównywanych związkach obu metali).
- Analiza geometrii ułożenia cząsteczek przy obecności przeszkody sterycznej w postaci liganda aksjalnego w tym wysunięcia Zn(II) z płaszczyzny ftalocyjaniny oraz przesunięcia płaszczyzn cząsteczek na skutek oddziaływań astakingowych

Uwagi

-Nie dowiedziałam się na jakiej podstawie dokonał Doktorant wyboru związków, które stały się następnie ligandami aksjalnymi. Nie wiem także skąd wybór kationu w kompleksie bromkowym. Myślę, że były przesłanki przy projektowaniu związków-produktów syntezy, które charakteryzowałyby się budową typu 4+1 ale chciałabym dowiedzieć się, jakie cechy wybranych ligandów aksjalnych dawały gwarancję, że otrzymane zostaną produkty o założonej strukturze.

-Badania termiczne. Wykonane w szerszym zakresie temperatur lepiej scharakteryzowałyby właściwości termiczne badanych związków.

-Brakuje mi również zakresu FIR gdzie można byłoby odszukać wiązania M-L.

-str.80. Brak skrótów w tab.1 dla związków, o których dyskutuje się w tekście.

-Str. 86. Zdanie: „Oba te czynniki powodują, że rozpuszczalność takich kompleksów jest kilkukrotnie większa niż samej β -ZnPc, co zwiększa możliwości zastosowań metaloftalocyjanin”. Nie ma w pracach wzmianki o badaniu rozpuszczalności związków. Być może tak ogólne stwierdzenie, że związek jest lepiej bądź gorzej rozpuszczalny może być poniekąd uprawnione przynajmniej w przypadku zastosowań medycznych gdzie stężenia są b. niskie (rzędu mikromolowego) .

-Nie używałabym określeń oraz skrótów myślowych, na przykład ‘przykoordynowany ligand ‘ (str. 10), ‘rozpraszanie akceptowalne’ (str.18) a w związkach typu jonowego napisałabym kation przed anionem (str.79).

-Brakuje mi wzorów chemicznych związków. Wiem, że często używa się skrótów, np. $\text{ZnPcBA} \cdot \text{BA}$ w przypadku solwatu kompleksu ftalocyjaniny cynku z n-butyloaminą ale to nie zastąpi wzoru.

Uważam, że pomimo wyżej wymienionych drobnych uwag, rozprawa doktorska p. mgr Bartosza Przybyła oparta jest na solidnie wykonanym materiale wzbogacającym naszą wiedzę w zakresie właściwości fizykochemicznych kompleksów ftalocyjaninowych cynku. Do takiego wniosku doszli już przede mną inni recenzenci.

Stwierdzam zatem, że przedstawiona rozprawa całkowicie spełnia wymagania stawiane
pracom doktorskim, a w szczególności odpowiada warunkom określonym w art. 13 ustawy
z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytułach naukowych.

Wnoszę o dopuszczenie p. mgr Bartosza Przybyła do publicznej obrony rozprawy
doktorskiej.

Małgorzata Cieślak-Jolanta