

Prof. dr hab. inż. Anna Dołęga  
Katedra Chemii Nieorganicznej  
e-mail: anndoleg@pg.edu.pl

Gdańsk, 08.11.2022 r.

## Recenzja pracy doktorskiej mgr Marty Karman pt. "Nowe chiralne homogeniczne i heterogeniczne katalizatory oparte na kompleksach wanadu i molibdenu"

### 1. Informacje wstępne

Podczas oceny pracy doktorskiej mgr Mart Karman stosowałam kryteria przedstawione w **Art. 187. Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” Dz. U. z 2021 r. poz. 478, 619, 1630, 2141, 2232**. Przytoczony artykuł Ustawy stwierdza: „rozprawa doktorska powinna prezentować ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej” zaś jej „przedmiotem jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej albo oryginalne dokonanie artystyczne.” Panią mgr Martę Karman nazywam w recenzji również Doktorantką lub Kandydatką – w domyśle do stopnia naukowego Doktora.

### 2. Tematyka rozprawy

Praca doktorska mgr Marty Karman została wykonana w Pracowni Chemii i Analityki Kosmetyków, Katedry Chemii Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem dr hab. Grzegorza Romanowskiego. W ramach prowadzonych badań Doktorantka zsyntetyzowała ponad sto związków kompleksowych wanadu i molibdenu, a następnie część z nich wykorzystała jako potencjalne katalizatory w reakcjach utleniania siarczków organicznych do S-tlenków oraz w reakcjach utleniania alkenów do różnych produktów scharakteryzowanych w pracy doktorskiej. Należy podkreślić, iż znane oraz nowe związki kompleksowe zaprojektowano w ten sposób, aby wykazywały duże stałe trwałości oraz charakter chiralny. Do ich syntezy użyto nowych związków z wiązaniem iminowym, czyli zasad Schiffa, zawierających w cząsteczce 3 a nawet 4 potencjalne miejsca wiązania jonów metali. Iminy zostały zsyntetyzowane przy użyciu chiralnych aminokwasów, aminoalkoholi i aminocukrów zaś autorzy badań, Promotor i Doktorantka mieli nadzieję na otrzymanie katalizatorów enancjoselektywnych. Dodatkowo wybrane związki kompleksowe osadzano na zeolitach w celu otrzymania katalizatorów heterogenicznych dogodnych do separacji ze środowiska katalizowanej reakcji. Wszystkie otrzymane związki i materiały scharakteryzowano przy pomocy zespołu technik instrumentalnych pozwalających ocenić czystość, (częściowo) strukturę oraz właściwości użytkowe otrzymanych katalizatorów. Oceniam tematykę pracy jako ciekawą, aktualną, a przeprowadzone badania jako dobrze uzasadnione.

ADeT

### 3. Omówienie poszczególnych części rozprawy

#### 3.1 Część literaturowa

Część literaturowa pracy została przedstawiona na 24 stronach doktoratu i składa się z wielu różnych wątków. Doktorantka zawarła w niej podstawowe wiadomości o wanadzie i molibdenie, ich roli biologicznej, właściwościach kompleksotwórczych imin, reakcjach utleniania siarczków, reakcjach utleniania alkenów, właściwościach katalitycznych kompleksów wanadu i molibdenu z uwzględnieniem kompleksów z iminami, i wreszcie metodach heterogenizacji katalizatorów. W ten sposób Kandydatka odniosła się do wszystkich aspektów eksperymentalnych pracy badawczej, którą wykonała, natomiast siłą rzeczy nie mogła żadnego z tych wątków omówić bardzo szczegółowo. Część literaturowa oparta jest o około 100 odnośników literaturowych – prac oryginalnych i podręczników – z szerokiego przedziału czasowego. Najstarszą cytowaną pracą na liście odnośników jest traktująca o odkryciu zeolitów publikacja Cronstedta z 1756 roku, która ukazała się w Czasopiśmie Szwedzkiej Królewskiej Akademii Nauk (czy *Pani rzeczywiście do niej dotarła?*). Najnowsza cytowana praca Wagnera i in. opisująca wanadozależną chloroperoksydazę pochodzi z roku 2022. Nie czynię zarzutu z tego, że Doktorantka zacytowała prace źródłowe z XVIII i XIX wieku. Wręcz przeciwnie cieszę się, że pisząc pracę doktorską miała okazję zauważyć, że nauka rozwija się od wieków. Co więcej podejrzewam, że część XXI-wiecznych odkryć też została już kiedyś opisana w starych numerach czasopism naukowych, które nie zostały jeszcze zdigitalizowane i udostępnione do użytku wszystkim naukowcom. W spisie odnośników recenzowanej pracy doktorskiej prac najnowszych, z ostatnich 15-20 lat jest zresztą zdecydowanie najwięcej – prawie 90. Odnośniki zostały przedstawione w poprawny i uporządkowany sposób z użyciem rekomendowanych skrótów nazw czasopism. Doktorantka nie powołuje się na ulotną i często błędną zawartość stron internetowych.

Mam oczywiście pewne uwagi dotyczące zawartości merytorycznej rozdziałów i bardzo proszę o przedstawienie Pani odpowiedzi podczas obrony pracy. Uwagi wymieniam poniżej:

- *Ne powiedziałabym, że wanad występuje „powszechnie w organizmie człowieka” (str. 11), nie wiem też co to znaczy „potencjalnie niezbędny mikroelement” (str. 11). Zawartość wanadu zbadana metodą ASA w organizmie ludzkim jest na poziomie śladowym ~22 ppb i na razie – z tego co mi wiadomo - nie pojawiły się doniesienia o enzymach wanado-zależnych występujących w organizmach wyższych (H. Haraguchi, J. Anal. At. Spectrom. 19 (2004) 5–14). Wydaje mi się, że historia odkrycia bakteryjnych enzymów zawierających wanad jest wystarczająco ciekawa i nie ma potrzeby posługiwania się takimi domniemaniami.*
- *Nieprawdą jest, że wanad łatwo zmienia stopień utlenienia na +VI, gdyż nie są w ogóle, z przyczyn dość oczywistych (jakich?) znane związki wanadu(VI) (strona 12) – mam nadzieję, że to literówka. Na tej samej stronie użyto określenia „maltol wanadu” – myślę, że zrzęcniej byłoby napisać „kompleks maltolu z wanadem(IV)”.*
- *Czy rzeczywiście „wanad wykorzystuje się w leczeniu chorób sercowo-naczyniowych” (str. 12) czy też są to ciągle zastosowania badane i potencjalne.*
- *Jestem rozczarowana, że w rozdziale traktującym o właściwościach katalitycznych związków wanadu nie znalazła się informacja o wielkoprzemysłowych zastosowaniach pentatlenku diwanadu. Piszę o tym dlatego, że  $V_2O_5$  został po raz pierwszy zastosowany jako katalizator utleniania związków organicznych przez prof. Alfreda Wohla, Rektora przedwojennej Wyższej Szkoły Technicznej w Gdańsku i patent z tym związany przyniósł mu niemałe pieniądze.*

W.D.

### 3.2 Cel pracy

Cel pracy, czyli podjęcie próby otrzymania nowych związków kompleksowych wanadu i molibdenu, jest uzasadniony możliwością ich zastosowania jako chiralnych katalizatorów w reakcjach utleniania sulfidów i alkenów. Uwagi:

- *Na liście celów pracy niepotrzebnie znalazła się analiza elementarna, która nie jest celem a jedynie narzędziem służącym do określenia czystości otrzymanych związków.*
- *Nie rozumiem ostatniego podpunktu na liście założeń pracy w którym mowa o zbadaniu aktywności katalitycznej pochodnych aminocukrów w reakcjach (jakich?) prowadzonych w obecności  $VO(acac)_2$  oraz  $MO_2(acac)_2$ . Czy założenie jest takie, że reakcje (jakie?) katalizują aminocukry czy też ich związki kompleksowe z badanymi metalami?*

### 3.3 Część doświadczalna

Część doświadczalna zawiera uporządkowany opis stosowanych technik instrumentalnych i syntez związków kompleksowych. Doktorantka przytoczyła jedynie ogólny opis syntezy dla kompleksów wanadu i dla kompleksów molibdenu z różnymi ligandami, a następnie w tabelach podała dane dotyczące wydajności i czystości otrzymanych związków. Podobnie, na wspólnych rysunkach, zostały przedstawione ogólne wzory otrzymanych związków oraz zastosowane modyfikacje ligandów. Ten szalenie syntetyczny sposób przedstawienia omawianych reakcji bardzo mi się podobał. Moim zdaniem im krótszy (choć nadal precyzyjny) opis wykonanych eksperymentów, tym zapewne więcej przemyśleń i pracy włożono w jego przygotowanie. Ponadto z zamieszczonych w pracy tabel wynika, iż Kandydatka otrzymała w stanie czystym wyjątkowo dużą liczbę znanych oraz nowych związków chemicznych. W sumie w tabelach zaprezentowała wyniki syntez dla 62 związków wanadu oraz 47 związków kompleksowych molibdenu. Należy dodać iż związki powstawały z bardzo dużymi wydajnościami, w przypadku związków molibdenu niemal zawsze wynoszącymi powyżej 80%. Nieco niższą wydajność obserwowano dla układu, który wymagał kilkukrotnej rekrytalizacji (synteza kompleksów wanadu(IV) z zasadami Schiffa – pochodnymi aminokwasów), ale nadal wszystkie wydajności przekraczały 60%. Co więcej w wyniku reakcji prowadzonych w układzie one-pot powstawały od razu związki o bardzo dużej czystości. Odchylenia wyników analizy elementarnej od wartości obliczonych dla żadnego ze związków nie przekraczają 0.2, zarówno dla węgla jak i dla pozostałych oznaczanych pierwiastków. Ponieważ od lat pracuję ze związkami kompleksowymi metali to wiem, że uzyskanie nowych związków kompleksowych z taką wydajnością i o takiej czystości jest na ogół bardzo trudne. W wieloskładnikowych roztworach bieżą równoległe reakcje lub ustalają się złożone równowagi w reakcjach następczych. Opracowanie tak wydajnych oraz praktycznie jednokierunkowych syntez prowadzących do czystych związków uważam za sukces sam w sobie. Odnośnie części eksperymentalnej mam następujące pytania i komentarze:

- *Ani w części eksperymentalnej ani w dyskusji wyników nie skomentowano przebiegu syntez. Czy w reakcjach tworzenia związków kompleksowych nie obserwowano powstawania innych produktów? Czy podjęto próby prowadzenia syntez bez dostępu powietrza by uniknąć utleniania wanadu(IV)?*
- *W punkcie 4.3.4 wspomniano, iż otrzymany osad związku kompleksowego wysuszono do rekrytalizacji, natomiast rekrytalizacja nie została opisana.*

ADoT



### 3.4 Dyskusja wyników

W dyskusji wyników, na podstawie danych spektroskopowych, omówiono prawdopodobną strukturę kompleksów wanadu i molibdenu. Oddzielnie opisano związki V i Mo z ligandami tridentnymi i tetradentnymi. Dalej przedyskutowane zostały właściwości fizykochemiczne uzyskanych katalizatorów kompozytowych i przebieg reakcji utleniania różnych substratów w obecności nowych materiałów katalitycznych.

W rozdziale 5.1 dowiadujemy się, że struktura jednego z licznych związków wanadu została ustalona przy pomocy porównania jego rentgenogramu proszkowego XRD do znanych dla tego związku danych strukturalnych wyznaczonych z pomiarów rentgenowskich monokryształu. Rzeczywiście oba dyfraktogramy wykazują dużą zgodność i uwiarygodniają taką hipotezę dotyczącą struktury kompleksu. Dostyc swobodnie Kandydatka przechodzi do dyskusji związków wanadu o innej, jej zdaniem dwurdzeniowej strukturze (str. 60). *Na czym opiera Pani te kolejne stwierdzenia? Czy na omawianych dalej widmach NMR? W rozdziale nie podano żadnych odnośników literaturowych opisujących podobne związki.* Dla wszystkich związków oprócz analizy elementarnej wykazującej wyjątkowo dobrą zgodność, wykonano widma w podczerwieni, UV-Vis, CD, zaś dla wybranych związków przeprowadzono analizę widm NMR włącznie z  $^{51}\text{V}$  NMR. Uważam, że charakterystyczne dla grup funkcyjnych pasma w widmach IR zostały przypisane poprawnie i na pewno stanowiły potwierdzenie powstawania odpowiednich związków kompleksowych. W związku z informacjami przedstawionymi w rozdziale mam następujące pytania i jedną uwagę:

- *Czy próbowała Pani uzyskać dane rentgenostrukturalne dla innych typów koordynacji V/Mo przedstawionych w tym rozdziale? Wśród tak licznych związków powinien znaleźć się chociaż jeden lub dwa, który krystalizuje w postaci trochę lepiej wykształconych kryształów, tym bardziej, że czystość otrzymanych preparatów jest bardzo wysoka, na co wskazują wyniki analizy elementarnej. Otrzymane związki można ponadto rozpuszczać w bardzo różnych rozpuszczalnikach.*
- *Czy obecność więcej niż jednego zestawu sygnałów w widmach NMR związków kompleksowych wanadu może wynikać z czegoś innego niż obecność diastereoizomerów?*
- *Na stronie 59 mgr M. Karman pisze o istnieniu w bazie krystalograficznej związku chemicznego. Zwracam uwagę na to sformułowanie, ponieważ związki nie istnieją w bazach danych, a w otaczającej nas rzeczywistości. Opisywany przez Doktorantkę związek chemiczny, został przez kogoś po raz pierwszy (lub kolejny) zsyntetyzowany i otrzymany w postaci krystalicznej i do tego należało się odnieść w treści rozdziału. W bazie zostały zdeponowane dane strukturalne uzyskane w wyniku pomiaru dyfrakcyjnego.*

Rozdział 5.2, w którym Kandydatka przedstawia właściwości związków wanadu i molibdenu oraz ligandów tetradentnych został skonstruowany podobnie jak rozdział 5.1. Oprócz omówienia tabel zestawiających dane uzyskane z pomiarów spektroskopowych zawiera on dane rentgenostrukturalne dla jednego ze związków kompleksowych molibdenu. Zwracają uwagę duże rozmiary kryształu, co pozwoliło na wykonanie dobrego pomiaru, opisanego przez niskie wskaźniki rozbieżności.

W związku z różnicą w koordynacji metanolu do jonów oksowanadu(V) i dioksomolibdenu(VI) mam pytanie natury technicznej:

- *Czy to, że pomiary IR były wykonywane w pastylkach KBr nie nastręczało problemów przy interpretacji zakresu  $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  w uzyskanych widmach? Zwykle trudno otrzymać tabletki całkowicie pozbawione wody. Czy Doktorantka mogłaby podczas*

AMT

*obrony przedstawić i porównać widmo IR kompleksu wanadu (zdeprotonowana cząsteczka metanolu) i molibdenu (obecność grupy OH metanolu).*

Opis badań strukturalnych zawiera analizę spektroskopową zasad Schiffa wywodzących się z aminocukrów (rozdział 5.3), z których jak rozumiem nie udało się otrzymać dobrze zdefiniowanych związków koordynacyjnych wanadu i molibdenu. Na podstawie widm NMR Doktorantka wskazuje na obecność w roztworach dominujących tautomerów dla poszczególnych związków.

Wybrane kompleksy wanadu osadzono na zeolitach, aby ułatwić ich późniejszą separację z mieszanin poreakcyjnych. Kompozyty związków wanadu i zeolitów zostały scharakteryzowane fizykochemicznie (rozdział 5.4), wyznaczono rentgenogramy, zbadano trwałość termiczną, powierzchnię właściwą metodą izotermy BET, a nawet widma EPR otrzymanych kompozytów, które pozwoliły na stwierdzenie zmiany stopnia utlenienia wanadu w wyniku osadzania jego związków na zeolicie (podobnie jak podczas syntezy kompleksów). W związku z wynikami tych eksperymentów mam jedno pytanie:

- *Czy może Pani przedstawić hipotezę w jakiej postaci występują jony wanadu w otrzymanych kompozytach? Czy są to nadal związki kompleksowe o takiej samej strukturze jak te, które Pani otrzymała podczas oddzielnych syntez?*

Dużą część badań prowadzonych podczas realizacji pracy doktorskiej stanowią testy aktywności katalitycznej nowosyntetyzowanych związków kompleksowych w reakcjach utleniania różnych substratów. Badano reakcję utleniania sulfidów do sulfotlenków, reakcję utleniania styrenu i cykloheksenu oraz reakcję utleniania monoterpenu. Doktorantka, obok wydajności reakcji z udziałem związków kompleksowych wanadu (czystych związków lub osadzonych na zeolitach) oraz molibdenu, badała selektywność reakcji prowadzonych w obecności tych związków. W odniesieniu do reakcji utleniania prochiralnych sulfotlenków określała nadmiar enancjomeryczny, natomiast w odniesieniu do reakcji utleniania alkenów identyfikowała związki obecne w mieszaninie poreakcyjnej. Ponieważ użycie katalizatorów obok przyspieszenia reakcji, może prowadzić do zmiany selektywności, uważam tę część badań za wyjątkowo wartościową. Jak zresztą łatwo zobaczyć w zamieszczonych w pracy tabelach, użycie różnych związków wanadu i molibdenu rzeczywiście zmienia proporcję uzyskanych produktów np. utlenienia styrenu. Przykładowo, dane zamieszczone w tabeli 44 wskazują na wyróżniającą selektywność związku  $\text{MoO}_2\text{L}^{18}(\text{CH}_3\text{OH})$ , w obecności którego powstaje prawie wyłącznie tlenek styrenu. Bardzo dobre wyniki, jeżeli chodzi o wydajność i selektywność prowadzonych reakcji otrzymała Doktorantka dla reakcji utleniania S(-)limonenu nadtlaniem *tert*-butylu w obecności związków kompleksowych oksowanadu(V) i dioksomolibdenu(VI), przy czym najlepszą wydajność (98%) i selektywność (99% tlenku limonenu) osiągnięto dla  $\text{MoO}_2(\text{HL})^{40}$ . Oprócz różnych katalizatorów mgr M. Karman testowała również efekty użycia dwóch różnych substancji utleniających – nadtlenu wodoru i wodoronadtlenku *tert*-butylu.

Ponieważ nie znalazłam takiej informacji w części eksperymentalnej, ani w rozdziale poświęconym dyskusji wyników chciałam zapytać Doktorantkę o następujące kwestie dotyczące prowadzenia reakcji utleniania:

- *Czy w celu sprawdzenia aktywności katalitycznej badanych związków prowadziła Pani dla któregośkolwiek ze związków badania szybkości reakcji bez katalizatora i z jego dodatkiem? Jeżeli mowa o katalizie, czyli zmianie szybkości reakcji chemicznej, to sukces (lub jego brak) odnosimy do szybkości reakcji w obecności katalizatora w porównaniu do reakcji niekatalizowanej, nie zaś do jej wydajności, która ostatecznie może być taka sama w reakcji katalizowanej i niekatalizowanej, tylko osiągnięta w innym czasie.*

WDeT

- Na stronie 102 Doktorantka pisze o używaniu zasad Schiffa otrzymanych z aminocukrów jako katalizatorów utleniania tioanizolu w obecności związków wanadu. Czy to jest precyzyjne określenie? To raczej jony oksowanadu są katalizatorami, których aktywność lub selektywność może być modyfikowana poprzez obecność skoordynowanych zasad Schiffa. Czy badano reakcję w obecności zasad Schiffa bez dodatku związków wanadu?
- Na stronie 123 pisze Pani o uzyskiwaniu dużych ilości tlenu styrenu w wyniku utlenienia cykloheksenu co byłoby intrygującym wynikiem, gdyby nie to, że to zapewne przejęzyczenie. Przy okazji, tabele 53-61 zawierają skróty nazw związków, których wyjaśnienia trzeba szukać w tekście rozdziału, gdyż w nagłówkach czy stopkach tabel nie zostały objaśnione. Myślę, że warto byłoby na przyszłość podać wyjaśnienia stosowanych skrótów pod każdą tabelą.

### 3.5 Podsumowanie

W rozdziale jeszcze raz wymieniono najważniejsze osiągnięcia pracy doktorskiej oraz przedstawiono publikacje będące rezultatem przeprowadzonych badań. Praktycznie wszystkie badania opisane w pracy doktorskiej zostały opublikowane w uznanych czasopismach z dziedziny chemii nieorganicznej (wydawnictwo Elsevier i Wiley). Konstrukcja wszystkich czterech publikacji była zbliżona i zawsze podporządkowana temu samemu celowi: zsyntetyzowaniu grupy związków i określeniu ich przydatności jako katalizatorów reakcji utleniania sulfidów i alkenów. Dwie z tych publikacji to publikacje dwuautorskie, w jednej pojawia się jako dodatkowy współautor krystalograf odpowiedzialny za wyznaczenie i udokładnienie struktury kompleksu molibdenu. Publikacja dotycząca katalizy przy udziale aminocukrów wymagała nieco szerszej współpracy. Biorąc pod uwagę bardzo szeroki zakres badań – syntezę ponad 100 związków koordynacyjnych i wielokrotne powtarzanie reakcji z udziałem katalizatorów, należy stwierdzić, że Kandydatka i zapewne jej Promotor wykonali ogrom pracy, zakończonej sukcesem – przynajmniej jeżeli chodzi o upowszechnienie jej wyników.

### 3.6 Literatura

Tak jak już wspominałam, bibliografia obejmuje 125 poprawnie zacytowanych pozycji z szerokiego przedziału czasowego. W większości są to prace oryginalne z ostatnich 20 lat

## 4. Pozostałe uwagi i wniosek końcowy

W trakcie badań wykonywanych podczas realizacji pracy doktorskiej otrzymano i przetestowano aktywność katalityczną szerokiego spektrum związków wanadu i molibdenu. To co wyróżnia otrzymane związki to zastosowanie chiralnych ligandów i potencjalna chiralność otrzymywanych kompleksów. Układy reakcyjne, które badano zostały w części dobrane tak, aby sprawdzić potencjalną użyteczność otrzymanych związków kompleksowych w przyspieszaniu i zwiększaniu selektywności reakcji, w których powstają związki optycznie czynne (utlenianie wybranych sulfidów). Wyniki badań zostały w całości opublikowane. *W recenzowanej pracy zabrakło mi jedynie rozdziału, w którym znalazłyby się wszystkie wnioski i perspektywy wynikające z przeprowadzonych badań.*

Stwierdzam, iż przedstawiona mi do oceny praca spełnia wymagania Art. 187. Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” czyli stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i wnioskuję o dopuszczenie mgr Marty Karman do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Anna Dołęga  
6