



PROF. DR HAB. BARBARA SIEKLUCKA

Zespół Nieorganicznych Materiałów Molekularnych
Zakład Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii UJ
Tel. +48(12) 686 2461; e-mail: barbara.sieklucka@uj.edu.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Krzesimira Korony
p.t. "Synteza, badanie budowy i reaktywności formamidynowych i bis(β -
diketoiminowych) kompleksów żelaza i wanadu"**

Rozprawa doktorska mgr inż. Krzesimira Korony została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Janusza Lewińskiego, kierownika Zakładu Katalizy i Chemii Metaloorganicznej Politechniki Warszawskiej. Badania przeprowadzone przez mgr inż. Krzesimira Koronę bazują na ogromnym doświadczeniu i osiągnięciach prof. dr hab. Janusza Lewińskiego, wpisujących się w interdyscyplinarne badania łączące chemię nieorganiczną i metaloorganiczną z chemią supramolekularną, katalizą, materiałoznawstwem i nanotechnologią.

Doktorant podjął się interesujących badań nad syntezą i charakterystyką fizykochemiczną wielocentrowych kompleksów Fe i V z bidentnymi N,N-ligandami oraz badaniom reaktywności tych związków względem małych cząsteczek (CO_2 , CS_2 , O_2 i H_2O). Rozprawę doktorską mgr inż. Krzesimira Korony otwiera umotywowanie przedstawionych w pracy doktorskiej badań i skonkretyzowanie ich celów. Badania przeprowadzone przez Doktoranta miały przede wszystkim na celu rozszerzenie wiedzy na temat wielocentrowych kompleksów Fe i V, stabilizowanych wybranymi ligandami formamidynowymi oraz bis(β -diketoiminowymi). Doktorant wyszczególnił kilka aspektów badawczych, a mianowicie: dokładną charakterystykę właściwości redoksowych i magnetycznych dimerycznych kompleksów $[\text{Fe}_2]$ oraz badania ich reaktywności wobec małych cząsteczek (CO_2 , CS_2 , O_2 i H_2O).

Rozprawa doktorska mgr inż. Krzesimira Korony składa się z dwóch zasadniczych części. Pierwszą część, literaturową, stanowi wprowadzenie do tematyki związków koordynacyjnych z udziałem wiązania metal-metal. Doktorant poświęcił pierwszy rozdział aspektom historycznym, w tym pionierskim badaniom F.A.Cottona rozpoczynającymi się od odkrycia wiązania δ w $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ w 1964 roku, do intensywnych badań ostatnich 20 lat dotyczących kompleksów heterometalicznych oraz wielocentrowych klastrów z wiązaniami metal-metal. Podsumowując tę ogólną część, Doktorant wyszczególnił 4 czynniki mające największy wpływ na tworzenie się i siłę wiązania metal-metal. Najważniejszym z nich jest wielkość atomu lub jonu metalu, gdyż ze względu na efektywność nakładania się orbitali d, łatwiejsze tworzenie wiązania metal-metal obserwowane jest dla metali 4d i 5d. Istotnym aspektem jest również ich niski stopień utlenienia i niski spin rdzenia $[M_n]$, powodujący często wzrost siły wiązania. Ważną rolę odgrywają ligandy. Ligandy silnie σ - i π -donorowe zwiększają gęstość elektronową na atomach metali, ułatwiając tworzenie wiązań metal-metal. Znaczące są również stabilizujące, steryczne efekty ligandów. Ligandy mostkujące o

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



wąskim kącie chwytu zmniejszają odległość M-M. Duże zawady steryczne stabilizują niewysyczone koordynacyjnie centra metaliczne, powodując zwiększenie gęstości elektronowej wiązania M-M.

Doktorant dokonał również szczegółowego przeglądu wybranych grup kompleksów z udziałem wiązania metal-metal, zaczynając od archetypowych bimetalicznych kompleksów typu *paddlewheel* z ligandami mostkującymi $[M_2L_n]$ ($n = 3, 4$). W tej grupie pojawiają się unikalne kompleksy $[Cr_2]^{2+}$ z formalnym pięciokrotnym rzędem wiązania. Następnie Doktorant wnikliwie omówił homo- i heterobimetaliczne kompleksy o symetrii trygonalnej, a zwłaszcza syntezę niecentrosymetrycznych układów poprzez zastosowanie ligandów z różnymi atomami donorowymi, łącznie z diagramami MO. Przedstawił również syntezę heterometalicznych dwucentrowych połączeń metali 3d-elektronowych, ich schematy MO i reaktywność.

Dalsze rozważania Doktorant poświęcił obszernemu omówieniu innych kompleksów heterobimetalicznych o symetrii C_{3v} z rozgałęzionymi ligandami tris(amidofosfinowymi) i tris(amidyno)aminowymi, wymuszającymi krótką odległość pomiędzy centrami metalicznymi. Ten fragment wstępu literaturowego powstał w oparciu o artykuł przeglądowy (C.C.Lu *et.al.*, *Acc.Chem.Res.*, 2015, 48, 2885). Tutaj Doktorant streszcza systematyczną analizę natury wiązań połączeń z tripodalnymi ligandami, właściwości redoksove, właściwości magnetyczne i przeniesienie ładunku w procesie *metal-to-metal charge-transfer* MMCT oraz reaktywności względem małych cząsteczek.

Następnie Doktorant zaprezentował inne, wybrane kompleksy $[Fe_2]$ o różnych, zależnych od budowy, spinach całkowitych. Przedstawił również kolejne bimetaliczne połączenia dla Fe, Co, Ni, Mn i Cr.

Kolejny rozdział części literaturowej Doktorant poświęcił klastrom trimetalicznym, których tworzenie jest kontrolowane przez wybór odpowiedniego multidentnego liganda. Ciekawym jest również klastrowy oktażelazowy $[Fe_8]$ o strukturze podwójnie nakrytego oktaedru z pięcioma nierównocennymi centrami Fe i antyferromagnetycznymi sprzężeniami wewnątrz rdzenia $[Fe_8]$.

Doktorant przedstawił również inne wielocentrowe klastry z wiązaniem M-M, a mianowicie izostrukuralne klastry o kubicznym aromatycznym rdzeniu $[Zn_8]^{8+}$ i $[Mn_8]^{8+}$ oraz klastrowy z tetraedrycznym rdzeniem $[Fe_4]^{6+}$ z równocennymi centrami Fe, spinem stanu podstawowego $S=7$ i właściwościami *Single-Molecule Magnet* (SMM). Natomiast klastry $[Mn_4]$ odznaczają się wysokim stopniem utlenienia centrów manganowych (4+ lub 4+/5+) i silnymi sprzężeniami antyferromagnetycznymi.

Przegląd literatury kończą kompleksy o liniowym szkielecie złożonym z trzech lub więcej centrów metalicznych, z wiązaniami M-M (Extended Metal Atom Chains (EMACs), interesujących ze względu na właściwości magnetyczne i transport ładunku wzdłuż rdzenia. W badaniach tych kompleksów istotne było rozróżnienie rdzeni symetrycznych M-M-M i asymetrycznych M-M...M.

Część literaturowa stanowi dla mnie ciekawą podróż przez dziedzinę wielocentrowych związków koordynacyjnych z wiązaniem M-M. Doceniam pracę Doktoranta nad tą częścią rozprawy doktorskiej i szczegółowe

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



przedstawienie poszczególnych grup połączeń wraz z metodami ich syntez i właściwościami.

Następnie Doktorant przedstawił i przedyskutował badania własne i ich wyniki, dzieląc je na trzy główne zagadnienia dotyczące: i) syntez i charakterystyki fizykochemicznej formamidynowych kompleksów Fe i V; ii) reaktywności otrzymanych związków wobec małych cząsteczek; iii) syntez i charakterystyki fizykochemicznej wielocentrowych kompleksów Fe na niskich stopniach utlenienia z ligandami bis(β -diketoiminowymi).

Pierwsza część wyników własnych Doktoranta związana jest z systematycznymi badaniami dotyczącymi otrzymywania i charakterystyki strukturalnej i fizykochemicznej formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II). Punktem wyjścia była zmodyfikowana przez Doktoranta synteza prototypowego kompleksu F.A.Cottona $[\text{Fe}_2(\mu\text{-DPhF})_4]$ (**1**) o symetrii D_{2d} i strukturze typu *paddlewheel*, z rdzeniem $[\text{Fe}_2]^{4+}$ i 4 mostkującymi ligandami formamidynowymi. Znamiennym etapem koncepcyjnym i eksperymentalnym Doktoranta była zamiana grupy fenylovej na p-tolilową w ligandzie formamidynowym. W rezultacie Autor otrzymał i scharakteryzował strukturalnie pierwszy kompleks Fe(II) z bidentnymi symetrycznymi ligandami $[\text{Fe}(\mu\text{-DTolF})_3\text{Fe}(\kappa^2\text{-DTolF})]$ (**2**) o asymetrycznej strukturze molekularnej, zawierającej rdzeń $[\text{Fe}_2]^{4+}$ mostkowany trzema ligandami formamidynowymi i czwartym, chelatującym Fe2. W rezultacie, centra Fe są nierównocenne, Fe1 o LK=4 ma przybliżoną geometrię piramidy trygonalnej, natomiast Fe2 o LK=6 wykazuje geometrię pseudooktaedryczną. Oba kompleksy wykazują oddziaływania Fe-Fe. Doktorant przeanalizował upakowania w sieci krystalicznej obu kompleksów i stwierdził, że różnica w supramolekularnych oddziaływaniach aromatycznych N-podstawników mogła znacząco przyczynić się do zróżnicowania struktur **1** i **2**. Przeprowadzono również obszerną charakterystykę właściwości otrzymanymi kompleksów $[\text{Fe}_2]^{4+}$ metodami eksperymentalnymi i obliczeniowymi. Badania obejmowały pomiary magnetyczne, elektrochemiczne, oraz spektroskopię Mössbauera. Określono termicznie trwały wysokospinowy stan podstawowy $S = 4$ dla obu silnie aksjalnych kompleksów z wiązaniem Fe-Fe, w odróżnieniu od ich niskospinowych odpowiedników opartych na innych metalach przejściowych. Obliczony rząd wiązania był znacznie mniejszy od 1 i wynosił 0,15 i 0,28 odpowiednio dla **1** i **2**. Interesującym jest zjawisko powolnej relaksacji magnetycznej wykazywane przez $[\text{Fe}_2(\mu\text{-DTolF})_4]$ (**1**) i $[\text{Fe}(\mu\text{-DTolF})_3\text{Fe}(\kappa^2\text{-DTolF})]$ (**2**) a więc ich właściwości jako *Single-Molecule Magnets*. Ta część rozprawy została opublikowana (K.Korona, M.Terlecki, I.Justyniak, M.Magott, J.Żukrowski, A.Kornowicz, D.Pinkowicz, A.Kubas, J.Lewinski, *Chem.Eur.J.*, 2022, 28, DOI 10.1002/chem.202200620).

Kolejnym etapem pracy Doktoranta była synteza i charakterystyka kompleksów V(II) z ligandami N,N'-diaryloformamidynowymi DPhF- i DTolF. Autor otrzymał 6 kompleksów, z których tylko prototypowy kompleks Cottona $[\text{V}_2(\text{DPhF})_4]$ (**3**) posiada trójrotne wiązanie V-V, pozostałe natomiast są monomerycznymi lub dimerycznymi kompleksami V(II) z mostkami ligandowymi.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Dalszym etapem pracy Doktoranta był badanie reaktywności otrzymanych formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II) wobec CO₂. Do badań aktywacji CO₂ w temperaturze pokojowej wyselekcjonował kompleksy **1-3**. Diwanadowy kompleks [V₂(DPhF)]₄ **3** nie wykazywał reaktywności wobec CO₂ w badanym zakresie temperatur. W reakcjach kompleksów **1** i **2** z CO₂ powstało kilka frakcji monokryształów, które poddano pomiarom rentgenostrukturalnym. Autor określił struktury krystalograficzne 4 wielocentrowych produktów dla każdego z obydwu związków wyjściowych. Dla **1** otrzymał kompleks okso-żelazowy [Fe₄(μ₄-O)(DPhF)₆] (**9**), znaleziony wcześniej przez F.A.Cottona, tetrażelazowy kompleks [Fe₂(μ₂-DPhF)₂(μ₃-PhNCO₂)(THF)]₂ (**10**), tris(formamidynowy) kompleks Fe(III) [Fe(DPhF)₃] (**11**) oraz proligand DPhFH. Dla **2** otrzymał kompleks okso-żelazowy [Fe₄(μ₄-O)(DTolF)₆] (**12**), karbamidynowy heksamer [Fe(μ₂-DPhFCO₂)(μ₃-DPhFCO₂)₆] (**13**), trischelatowy kompleks [Fe(DTolF)₃] (**14**), oraz proligand DTolFH. Autor konkluduje, że otrzymane rezultaty wskazują na istnienie kilku równoległych ścieżek reakcyjnych. Przede wszystkim zwrócił uwagę na abstrakcję atomu tlenu z CO₂ i utworzenie się (μ₄-O) okso-kompleksów **9** i **12**. Zaproponował, że źródłem trischelatowych kompleksów Fe(III) **11** i **14**, scharakteryzowanych wcześniej przez F.A.Cottona, może być rozerwanie wiązania C-O wskutek dwuelektronowej reakcji redoksowej, jednak nie wykluczył również redukcji zlokalizowanej na ligandzie. Zauważył, że produkt **10** powstał wskutek rozpadu wiązania C-N w grupie amidynowej i insercji CO₂ w wiązanie Fe-N. Zasugerował również, że heksamer **13** jest wynikiem insercji CO₂ w wiązanie Fe-N w każdym ligandzie amidynowym i następującej po niej oligomeryzacji 3 diżelazowych jednostek. Struktura molekularna powstałego kompleksu może być opisana jako karbaminowy heksamer Fe(II) o symetrii S₆, o geometrii metalokorony. W dalszej kolejności Doktorant przeprowadził szereg reakcji w różnych, kontrolowanych warunkach eksperymentalnych, wyizolowując poszczególne produkty, które scharakteryzowano rentgenostrukturalnie.

W kolejnym etapie prac Autor przeprowadził badania reaktywności **1** i **2** z CS₂. Interesującym osiągnięciem mgr inż. Krzesimira Korony są nowe tetrażelazowe produkty reakcji (μ₄-S) [Fe₄(μ₄-S)(DPhF)₆] (**15**) i [Fe₄(μ₄-S)(DTolF)₆] (**16**). Stwierdził, że otrzymane kompleksy z motywem [Fe₄S]⁶⁺ należą do nielicznych udokumentowanych krystalograficznie struktur o tym rdzeniu. Następnie Autor dogłębnie przedyskutował mechanizm reakcji aktywacji CO₂ i CS₂ przez diżelazowe kompleksy [Fe₂]⁴⁺ [Fe₂(μ-DPhF)₄] (**1**) i [Fe(μ-DTolF)₃Fe(κ²-DTolF)] (**2**). Autor zwrócił uwagę na jedną z kilku równoległych ścieżek reakcji, dwuelektronową redukcję cząsteczki CO₂ lub CS₂ połączonej z abstrakcją O/S przez centra Fe(II), uznawane dotychczas za redokso-bierne wobec CO₂. We wszystkich przypadkach otrzymano produkty o podobnych rdzeniach [Fe₄E] (E = O, S). Doktorant zasugerował, że reaktywność redokso-bierna była uwarunkowana wysokospinową konfiguracją elektronową kompleksów wyjściowych oraz obecnością wiązania Fe-Fe.

Następnie Autor przedstawił badania reaktywności monomerycznych bischelatowych kompleksów V(II) i Fe(II) wobec CO₂: oktaedrycznego [V(DPhF)₂(THF)₂] (**6**) o symetrii D_{2h}, oraz zdeformowanej bipiramidy trygonalnej [V(DiPPhF)₂(THF)] (**7**) i zdeformowanego kwadratu [Fe(DiPPhF)₂]



(8) z ligandem (DiPPHF-), posiadającym znaczną zawadę steryczną przy aromatycznych N-podstawnikach. Autor zaobserwował insercję CO₂ w wiązanie metal-N i tworzenie się dwucentrowych karbaminianów, lecz nie utlenienie centrów metalicznych. W zależności od warunków eksperymentalnych, otrzymał i scharakteryzował strukturalnie i fizykochemicznie dimery (17, 18, i 19) z mostkami ligandowymi. Doktorant udowodnił, że insercja CO₂ jest niewątpliwa dla silnie nukleofilowych ligandów skoordynowanych do centrów metalicznych nawet na niskim stopniu utlenienia. Ta część prezentowanych wyników badań została opublikowana (K.Korona, A.Kornowicz, I.Justyniak, M.Terlecki, M.A.Błachowski, J.Lewinski, *Dalton Trans.* 2022, 51, 16557. DOI: 10.1039/D2DT02274E).

Następnym etapem badań Doktoranta, związanym z tworzeniem się (μ_4 -O) okso-kompleksów 9 i 12 w reakcjach z CO₂, było opracowanie ich selektywnej syntezy drogą kontrolowanej hydrolizy. Reakcja kompleksów diżelazowych [Fe₂]⁴⁺ 1 i 2 z H₂O doprowadziła do spodziewanych okso-kompleksów 9 i 12. Natomiast kontrolowana hydroliza związku 3 doprowadziła do utworzenia dimeru [V(μ -OH)(μ -DPhF)(DPhF)]₂ (20), z dwoma mostkami hydroksylowymi i dwoma mostkami ligandowymi oraz utlenionych do V(III) centrów.

Doktorant zaobserwował, że reakcja kompleksu diżelazowych [Fe₂]⁴⁺ 1 i 2 z tlenem molekularnym prowadzi do mieszaniny produktów, niemożliwej do rozdzielenia i charakterystyki. Interesującym osiągnięciem Doktoranta było natomiast wyizolowanie i charakterystyka strukturalna jednego z produktów reakcji redoksowej diwanadowego kompleksu [V₂(DPhF)]₄ 3 z O₂, a mianowicie dimeru [VO(μ -O)(DPhF)(THF)]₂, zawierającego centra V(V), dwa *semi*-mostkowe ligandy okso oraz dwa mostki ligandowe i końcowe ligandy okso.

Ciekawym aspektem rozprawy doktorskiej mgr inż. Krzesimira Korony są badania produktów reakcji jonów Fe(II) z rozbudowanymi ligandami bis(β -diketoiminowymi), zawierającymi dwa bidentne ugrupowania BDI.

Doktorant otrzymał 3 nowe kompleksy Fe(II), a mianowicie dwa tetrametry z 4 mostkami halogenowymi (22, 23) i dimer z dwoma tetraedrycznymi centrami Fe(II), każde chelatowane przez jedną grupę BDI liganda ^{NN}BDI²⁻ oraz koordynowane przez terminalny chlorek i cząsteczkę THF (24).

Spektakularne rezultaty badań Doktoranta dotyczą redukcji kompleksów Fe(II) (22, 23), stabilizowanych ligandem bis(β -diketoiminowym) zawierającym łącznik 1,2-cykloheksylowy, za pomocą KC₈ w atmosferze N₂. Scharakteryzował strukturalnie heksażelazowe klastry [Fe₆(^{CY}BDI)₂] (25) i K[Fe₆(^{CY}BDI)₂] (26) oparte na wiązaniach Fe-Fe. Analiza ładunków wskazała, że rdzenie metaliczne występują na bardzo niskim stopniu utlenienia [Fe₆]⁴⁺ dla

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



25 i $[\text{Fe}_6]^{3+}$ dla **26**. Rdzenie $[\text{Fe}_6]$ posiadają unikalną geometrię bitetraedru połączonego krawędziami a kompleksy wyjątkową strukturę.

W rozdziale 4 Autor zwięźle podsumował rezultaty badań w ramach rozprawy doktorskiej. Rozdział 5 dotyczy części eksperymentalnej. Tutaj Autor zawarł informacje dotyczące aparatury, odczynników i syntez diskutowanych połączeń oraz metodyki badań rentgenostrukturalnych i dane krystalograficzne 27 otrzymanych połączeń. Rozdział 6 jest bibliografią 223 pozycji.

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Krzesimira Korony zawiera materiał doświadczalny charakteryzujący się nowością naukową. Przedstawione przez niego wyniki wnoszą szereg nowych, istotnych informacji do wiedzy o wielordzeniowych kompleksach z wiązaniami M-M, nie tylko o ich strukturach krystalicznych, lecz również strukturach elektronowych, właściwościach redoksowych i reaktywności.

Za zwracającą uwagę uważam duże umiejętności manualne i interpretacyjne Doktoranta.

Za najważniejsze osiągnięcie mgr. inż. Krzesimira Korony uważam otrzymanie oraz pełną charakterystykę strukturalną i fizykochemiczną pierwszego kompleksu Fe(II) z bidentnymi symetrycznymi ligandami $[\text{Fe}(\mu\text{-DTolF})_3\text{Fe}(\kappa^2\text{-DTolF})]$ o asymetrycznej strukturze molekularnej, zawierającej rdzeń $[\text{Fe}_2]^{4+}$ z rzędem wiązania 0.28 i wysokospinowym stanem podstawowym $S = 4$ oraz właściwościami *Single-Molecule Magnet*.

Niewątpliwie struktury krystaliczne innych, otrzymanych przez Doktoranta klastrów, okso-żelazowego $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-O})(\text{DTolF})_6]$, heksameru $[\text{Fe}(\mu_2\text{-DPhFCO}_2)(\mu_3\text{-DPhFCO}_2)]_6$, i klastrów z rdzeniem $[\text{Fe}_6]$ $[\text{Fe}_6(\text{CyBDI})_2]$ oraz $\text{K}[\text{Fe}_6(\text{CyBDI})_2]$ opartych na wiązaniach Fe-Fe sugerują interesujące właściwości. Wymagają jednakże dogłębnej charakterystyki fizykochemicznej, zwłaszcza określenia stopnia utlenienia całego rdzenia $[\text{Fe}_6]$, rozkładu ładunku pomiędzy poszczególnymi centrami Fe a także badań właściwości magnetycznych, potencjałów redoksowych i ich reaktywności.

Moja ogólna ocena rozprawy jest pozytywna.

W konkluzji stwierdzam, iż spełnione są wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim w myśl art.13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2003 r., nr.65 poz.595 z późniejszymi zmianami). Wobec tego stawiam wniosek o dopuszczenie mgr inż. Krzesimira Korony do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 29 września 2023

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl