

LUBELSKA CHEMIA KOORDYNACYJNA – HISTORIA I WSPÓŁCZESNOŚĆ

LUBLIN COORDINATION CHEMISTRY – HISTORY AND PRESENT

Renata Łyszczek

*Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, Instytut Nauk
Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin
e-mail: renata.lyszczek@mail.umcs.pl*

Abstract

Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii – rys historyczny

Wprowadzenie

1. Historia chemii koordynacyjnej na UMCS

1.1. Prof. dr hab. Wanda Brzyska

1.2. Początki i rozwój chemii koordynacyjnej na UMCS

1.3. Lubelska chemia koordynacyjna – współczesność

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. Renata Łyszczek, prof. UMCS uzyskała stopień doktora na Wydziale Chemii UMCS w 2000 r., a w roku 2013 stopień doktora habilitowanego. Od 2018 r. zajmuje stanowisko profesora uczelni. Od 2015 roku jest kierownikiem Zakładu Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej późniejszej Katedry Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii. Jest autorem lub współautorem ponad 100 prac naukowych opublikowanych w większości w czasopismach o zasięgu światowym oraz ponad 200 doniesień konferencyjnych (indeks h=17). Jej badania skupiają się na syntezie i charakterystyce spektroskopowej, termicznej i strukturalnej związków kompleksowych metali z bloków s, d i f głównie z ligandami polikarboksylianowymi o strukturze polimerów koordynacyjnych oraz ich zastosowaniu, jako m.in. dodatki luminescencyjne w materiałach hybrydowych a także analizie termicznej materiałów różnego pochodzenia.



<https://orcid.org/0000-0003-4420-1122>

ABSTRACT

The elaboration contains the history of the development of coordination chemistry at the Maria Curie-Skłodowska University in Lublin. The Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography at the Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University conducts research on metal complexes. Coordination chemistry in Lublin is inextricably associated with Professor Wanda Brzyska, who in the mid-1950s began her scientific career at the Department of Inorganic Chemistry headed by Professor Włodzimierz Hubicki. Professor Brzyska moved away from teamics related to the separation processes of rare earth elements, focusing mainly on the synthesis and characterization of coordination compounds in the solid phase, based on rare earth elements and carboxylic acids. The study presents the development of research topics over the years in the area of coordination chemistry, the evolution of methods, and the research equipment used.

Keywords: coordination chemistry, metal carboxylates, syntesis, thermal analysis, crystal structure

Słowa kluczowe: chemia koordynacyjna, karboksylany metali, synteza, analiza termiczna, struktura krystaliczna

KATEDRA CHEMII OGÓLNEJ, KOORDYNACYJNEJ I KRYSZALOGRAFII – RYS HISTORYCZNY

Historia lubelskiej chemii koordynacyjnej jest ściśle związana z działalnością naukową Katedry Chemii Nieorganicznej utworzonej z Sekcji Chemii wchodzącej w skład Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego utworzonego w 1944 roku Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. W tamtym czasie kierownikiem był profesor Włodzimierz Hubicki. W 1970 roku z Katedry Chemii Nieorganicznej wydzielił się Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej, którego kierownictwo objął profesor Kazimierz Sykut. Dodatkowo wyodrębnione zostały Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej. Po śmierci profesora Włodzimierza Hubickiego w 1977 roku kierownictwo Zakładu Chemii Ogólnej i Nieorganicznej objęła Wanda Brzyska. W 1998 roku nastąpił podział Zakładu Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, liczącego w owym czasie ośmiu samodzielnych pracowników naukowych na Zakład Chemii Ogólnej, którego kierownikiem pozostała profesor Brzyska oraz Zakład Chemii Nieorganicznej, którego kierownikiem został profesor Zbigniew Hubicki. Od 2001 roku po przejściu profesor Brzyskiej na emeryturę kierownikiem Zakładu Chemii Ogólnej została dr hab. Zofia Rzączyńska, prof. UMCS, która w 2003 roku zmieniła nazwę Zakładu Chemii Ogólnej na Zakład Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej, co było związane z intensyfikacją badań w obszarze chemii koordynacyjnej. Od 2015 roku funkcję kierownika Zakładu pełni dr hab. Renata Łyszczek, prof. UMCS. W 2019 roku w wyniku systemowej reorganizacji Zakład Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej połączył się z Zakładem Krystalografii w wyniku czego została utworzona Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii. Kierownictwo nowo powstałej jednostki objęła dr hab. Renata Łyszczek, prof. UMCS.

Niniejsze opracowanie pokazuje rozwój badań w dziedzinie chemii koordynacyjnej - zarówno tematyki jak też metod i aparatury, zmieniających się przez ostatnie dziesięciolecia aż do czasów obecnych.

Pracownicy Katedry:

Dr hab. Agata Bartyzel, prof. UMCS
Dr hab. Beata Cristóvão, prof. UMCS
Dr hab. Renata Łyszczek, prof. UMCS
Dr hab. Liliana Mazur, prof. UMCS
Dr Barbara Mirosław
Dr Elżbieta Olszewska
Dr Agnieszka Ostasz
Dr Dariusz Osypiuk
Dr Justyna Sienkiewicz-Gromiuk

WPROWADZENIE

Historia badań naukowych lubelskiej chemii koordynacyjnej wywodzi się z tematyki badawczej Katedry Chemii Nieorganicznej. Wykorzystanie związków kompleksowych do celów praktycznych wymaga wiedzy podstawowej dotyczącej składu, struktury, rozpuszczalności czy też znajomości zachowania termicznego związków. Szczegółowe poznane właściwości fizykochemicznych związków chemicznych daje możliwość ich aplikacyjnego wykorzystania. Historycznie lubelska chemia koordynacyjna to przede wszystkim chemia karboksylanów metali głównie pierwiastków ziem rzadkich, które mają olbrzymi potencjał aplikacyjny i są przedmiotem badań w wielu wiodących krajowych i zagranicznych ośrodkach naukowych. Tematyka badawcza podjęta przez Profesor Brzyską jest kontynuowana i rozwijana w Katedrze Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii.

Współczesna lubelska chemia koordynacyjna to nie tylko chemia karboksylanowych polimerów koordynacyjnych lantanowców(III), pierwiastków przejściowych i metali bloku s, ale także chemia związków kompleksowych o strukturze polimerycznej i dyskretnej na bazie ligandów O, N, S – donorowych (w tym syntezowanych z zasad Schiffa) oraz chemia kompleksów pierwiastków d-elektronowych z aktywnymi składnikami farmaceutycznymi i bioligandami.

1. HISTORIA CHEMII KOORDYNACYJNEJ NA UMCS

Chemia koordynacyjna na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie kojarzy się z osobą profesor Wandy Brzyskiej, której wkład w rozwój tej dziedziny nauki na UMCS jest nie do przecenienia. Dzięki Profesor Brzyskiej Lublin stał się ważnym i rozpoznawalnym ośrodkiem badań nad związkami kompleksowymi.

1.1. PROF. DR HAB. WANDA BRZYSKA

Profesor Wanda Brzyska urodziła się 19 lutego 1931 roku w Grodnie. Od 1937 roku aż do śmierci dnia 29 października 2020 roku mieszkała w Lublinie. Ukończyła studia chemiczne w 1955 roku na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej. Całe swoje życie zawodowe i karierę naukową związała z Uniwersytetem Marii Curie-Skłodowskiej, w którym została zatrudniona na stanowisku asystenta w 1956 roku. Stopień doktora nauk przyrodniczych uzyskała w 1964 roku, stopień doktora habilitowanego w 1972 r., a stopień profesora zwyczajnego w 1991 r. Profesor Brzyska była także pierwszą kobietą prorektorem ds. Studenckich, Dydaktyki i Wychowania na UMCS w latach 1980-1981 oraz prodziekanem Wydziału Mat. Fiz. Chem. na UMCS w latach 1984-1987. Pełniła także liczne funkcje w Polskim Towarzystwie Chemicznym oraz Lubelskim Towarzystwie Naukowym. Uczestniczyła także w pracach Komisji

ds. Tytułu i Stopni Naukowych (1991-1993), a także była przewodniczącą Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej od 1999 roku aż do śmierci.

Profesor Wanda Brzyska była autorem i współautorem ponad 280 publikacji naukowych, ponad 800 zbiorów danych dyfraktometrycznych oraz licznych doniesień konferencyjnych [1-2]. Efektem pracy badawczej był także szereg wynalazków dotyczących m.in. sposobu wydzielania pierwiastków ziem rzadkich z roztworów lub zawiesin z wykorzystaniem kwasu tereftalowego, który pozwalał na wydzielenie p.z.rz. z roztworów/zawiesin zawierających jony Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , octany, siarczany(VI), chromiany(VI); sposobu otrzymywania bezwodnego fluorku ceru(III); sposobu otrzymywania soli indu wysokiej czystości; sposobu rozdzielania skandu(III) i lantanowców(III); sposobu otrzymywania soli miedzi(II) wysokiej czystości; sposobu otrzymywania tlenków pierwiastków ziem rzadkich wysokiej czystości metodą chromatografii jonowymiennej; sposobu otrzymywania związków samaru, europu i gadolinu; sposobu otrzymywania krystalicznego chlorku lantanu specjalnej czystości; sposobu otrzymywania nowych kompleksów itru(III) i lantanowców(III) oraz sposobu otrzymywania kompleksów Y(III) lub lantanowców(III) [3]. Należy zwrócić uwagę, że w każdym z tych wynalazków wykorzystano reakcje kompleksowania celem uzyskania stałego czystego produktu końcowego lub związku kompleksowe były produktem przejściowym do otrzymania wysokiej czystości związków nieorganicznych.

Za działalność dydaktyczną, naukową i organizacyjną była wielokrotnie nagradzana i wyróżniana. Otrzymała m.in.: Złoty Krzyż Zasługi (1974 r.), Krzyż Kawalerski Orderu Odrodzenia Polski (1979 r.), Krzyż Oficerski Orderu Odrodzenia Polski (2003 r.) oraz Medal Komisji Edukacji Narodowej (1979 r.).

1.2. POCZĄTKI I ROZWÓJ CHEMII KOORDYNACYJNEJ NA UMCS

Pani Profesor Wanda Brzyska rozpoczęła karierę naukową w Katedrze Chemii Nieorganicznej wchodzącej w skład Wydziału Mat. Fiz. Chem. Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej. W latach 50. XX wieku w Katedrze Chemii Nieorganicznej kierowanej przez profesora Włodzimierza Hubickiego dominowała pionierska tematyka związana z rozdziałem i wydzielaniem pierwiastków ziem rzadkich (p.z.rz.) oraz otrzymywaniem związków o wysokiej czystości. Należy wspomnieć, iż w tych czasach chemia p.z.rz. nie była tak popularna jak obecnie a wszechstronne możliwości aplikacyjne tej grupy pierwiastków chemicznych nie były jeszcze tak dobrze rozpoznane. Do wiodących metod rozdziału p.z.rz. stosowanych w Katedrze należały metody frakcjonowanej krystalizacji i frakcjonowanego strącania, metody oparte na reakcjach utlenienia i redukcji a także chromatografia jonowymienna. Pani Profesor Brzyska jak sama wspominała nie miała serca do badań związanych z metodami rozdziału i dlatego znalazła swoją własną drogę naukową [2]. Profesor

Brzyska rozpoczęła tematykę badawczą dotyczącą badań podstawowych nowych związków kompleksowych w fazie stałej opartych na p.z.rz. (oprócz prometu). W kolejnych latach do jej obszaru badawczego dołączyły połączenia koordynacyjne pierwiastków d-elektronowych. Profesor Brzyska wprowadziła kwasy mono- i polikarboksyłowe, jako prekursory anionowych ligandów w preparatyce związków kompleksowych głównie metodą wytrąceniową. Opracowanie różnych ścieżek syntezy prowadziło do uzyskania wysokiej czystości związków kompleksowych w fazie stałej, dla których były wyznaczane składy jakościowe i ilościowe. Te badania można uznać za początek lubelskiej chemii koordynacyjnej, które są trwale związane z Zespołem Profesor Brzyskiej. Uwieńczeniem prowadzonych badań była rozprawa doktorska pt. *Studia nad rozpuszczalnością alkanodwukarboksylianów lantanowców lekkich* (Wanda Brzyska, 1964 r.), której promotorem był profesor Włodzimierz Hubicki [4]. W pracy przedstawiła metody otrzymywania związków kompleksowych od La(III) do Sm(III) oraz Y(III) z kwasami dikarboksyłowymi: malonowym, bursztynowym, glutarowym, adypinowym, pimelinowym, korkowym, azelainowym oraz sebacynowym. Prezentowane wyniki badań miały także aspekt praktyczny, ponieważ koncentrowały się również na wyznaczaniu krzywych rozpuszczalności tych nowych w większości trudnorozpuszczalnych połączeń koordynacyjnych. Informacje dotyczące rozpuszczalności służyły do opracowania procedury otrzymywania koncentratów wybranych lantanowców i itru oraz ich rozdziału [5-12]. W latach 60. XX wieku, Profesor Brzyska kontynuowała badania związków kompleksowych w fazie stałej, wprowadzając kolejne ligandy, którymi były monokarboksyłowe kwasy alifatyczne jak np. kwas walerianowy [13] oraz aromatyczne kwasy karboksyłowe. Bardzo obszernie badano ich rozpuszczalność w różnych środowiskach takich jak: woda, monohydroksylowe alkohole czy też w czynnikach kompleksujących. Prowadzone badania pozwoliły na wyznaczenie różnic w rozpuszczalności całych serii związków kompleksowych pierwiastków ziem rzadkich z aromatycznymi kwasami dikarboksyłowymi takimi jak kwasy: ftalowy (1,2-benzenodikarboksyłowy), izoftalowy (1,3-benzenodikarboksyłowy) oraz tereftalowy (1,4-benzenodikarboksyłowy) [14-16]. Zdobyta wiedza dotycząca rozpuszczalności służyła opracowaniu nowych metod rozdziału w tym do separacji par jonów Nd(III)-Y(III). W badaniach tych wykorzystano kwas tereftalowy jako czynnik kompleksujący. Metodę tę wykorzystano również w oddzieleniu lantanowców lekkich od wybranych jonów dwuwartościowych m.in., Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mg(II), Mn(II), Ni(II) i Co(II) [17]. Obszerne badania zostały uwieńczone rozprawą habilitacyjną pt: *Studia nad zastosowaniem kwasów: do rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich i oddzielania ich od innych pierwiastków* (Wanda Brzyska, 1972 r.) [18]. Warto podkreślić, iż w zaprezentowanych badaniach pojawia się nowa metoda badawcza związków kompleksowych tj. spektroskopia w podczerwieni, która została wykorzystana w celu określenia wpływu wiązania

jonu metalu z resztą kwasową (karboksylanem) na różnice w rozpuszczalności analizowanych związków kompleksowych. W następnych latach grupa badawcza skupiona wokół Profesor Brzyskiej, kontynuowała badania karboksylanowych związków kompleksowych opartych o alifatyczne nasycone i niensycone kwasy mono- i dikarboksyłowe, mono- i polikarboksyłowe kwasy aromatyczne oraz kwasy fenolowe np. kwas kumarowy [19-28].

Od późnych lat 70. XX wieku w pracach Zespołu zajmującego się związkami kompleksowymi pojawiają się kolejne metody badawcze w tym rentgenowska analiza fazowa oraz analiza termiczna. Metody te i nowoczesna aparatura umożliwiły lepsze poznanie właściwości fizykochemicznych syntezowanych związków koordynacyjnych a także pozwalały określić podobieństwa strukturalne w analizowanych seriach związków kompleksowych [29-31]. Niewątpliwym przełomem w prowadzonych badaniach faz był zakup derywatografu węgierskiego OD 102 systemu F. Paulik-J. Paulik-L. Erdey (MOM, Hungary), który pozwalał analizować syntezowane w Zakładzie stałe związki kompleksowe metodami TG/DTG/DTA i pozyskiwać obszerną wiedzę na temat: stabilności termicznej związków, zawartości cząsteczek wody, mechanizmów rozkładu, temperatury powstawania końcowych produktów rozkładu oraz efektów energetycznych związanych z przemianami zachodzącymi pod wpływem temperatury. Prekursorką badań termicznych była docent Michalina Dąbkowska, która analizowała zachowanie termiczne kompleksów w atmosferze powietrza, azotu i tlenu węgla(IV) [32, 33].

W kolejnych latach tematyka badawcza Zespołu chemii koordynacyjnej wzbogaca się o związki kompleksowe lantanowców(III) i jonów metali przejściowych opierających się o kwasy benzenokarboksyłowe, w strukturze, których oprócz jednej lub kilku grup karboksyłowych pojawiają się dodatkowe grupy funkcyjne takie jak: aminowe, chlorowe, hydroksylowe, metylowe, metoksyłowe, nitrowe i inne. Grupy te niejednokrotnie są źródłem dodatkowych atomów będących donorami par elektronowych a więc dodatkowymi centrami koordynacyjnymi. W realizowanych badaniach pojawia się często aspekt wpływu obecności podstawnika i jego położenia na właściwości fizykochemiczne związków w tym spektroskopowe i termiczne. W tym okresie syntezowane są całe serie związków kompleksowych z jonami lantanowców(III), Y(III), Sc(III) oraz Th(IV). W publikacjach naukowych jest natomiast kładziony nacisk na różnice w budowie i właściwościach pomiędzy związkami lantanowców lekkich i ciężkich [34-39]. Proponowana struktura karboksylanów metali, w tym sposoby koordynacji jon metalu-grupa karboksylanowa opierają się głównie na analizie widm w podczerwieni i stosowanych powszechnie w tych czasach kryteriach spektroskopowych [40]. W tym okresie duża grupa Pracowników Zakładu Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej realizuje swoje prace doktorskie (m.in. Wiesława Ferenc,

Mariola Iwan, Sylwester Karasiński, Alina Kula, Renata Kurpiel-Gorgol, Wanda Ożga, Elżbieta Świta, Wiesława Wołodkiewicz) oraz habilitacyjne (*Wpływ położenia podstawnika na właściwości kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z kwasami nitrobenzoesowymi*, Wiesława Ferenc, 1991r.) [41], których tematyka była ściśle związana z chemią karboksylanów metali.

Od wczesnych lat 90. XX w. metody badawcze związków kompleksowych w fazie stałej wzbogaciły się o rentgenografię strukturalną monokryształów. Nawiązano współpracę naukową z profesorem Oksaną Bodak, i profesorem Romanem Gładyszewskim z Uniwersytetu Lwowskiego im. Franko, profesorem Witalim Belskim z Uniwersytetu Moskiewskiego, Tadeuszem Głowiakiem z Zakładu Krystalografii Uniwersytetu Wrocławskiego oraz Zakładem Krystalografii UMCS [42,43]. Pierwszą rozprawą habilitacyjną zrealizowaną w Zespole chemii koordynacyjnej, w której przedstawiono wyniki badań rentgenostrukturalnych była praca pt. *Studia nad strukturą i właściwościami kompleksów itru(III) i lantanowców(III) z kwasami aminobenzoesowymi* (Zofia Rzączyńska, 1992 r.) [44]. Badania strukturalne związków kompleksowych metodą rentgenografii strukturalnej monokryształów w połączeniu z kompletem badań spektroskopowych i termicznych dały możliwość publikacji kilkudziesięciu prac naukowych dotyczących nowych związków kompleksowych w czasopismach o zasięgu światowym [45-55].

W tym okresie tematyka badawcza Zakładu rozszerzyła się o dobrze rozpuszczalne w wodzie związki kompleksowe lantanowców(III) oraz wybranych jonów metali przejściowych z aminokwasami naturalnymi. Efektem tych prac była rozprawa doktorska pt. *Koordynacyjne połączenia Mn(II) z aminokwasami naturalnymi – synteza, spektroskopia, badania derywatograficzne i dyfrakto-metryczne* (Renata Mrozek, 2000 r.) [56]. Zaplecze aparaturowe Zakładu wzbogaciło się o termowagę Sestsys 16/18 (Setaram) umożliwiającą równoczesne pomiary TG/DTG/DSC(DTA). Posiadanie analizatora termicznego pozwalającego na pomiar niewielkich ilości próbek zintensyfikowało nasze badania właściwości termicznych już nie tylko związków kompleksowych, ale także ligandów organicznych, próbek nieorganicznych oraz innych materiałów. Badania te były prowadzone we współpracy z innymi ośrodkami badawczymi.

Kolejnym kierunkiem badań stałych związków kompleksowych są badania mające na celu określenie właściwości magnetycznych. Efektem starań dr hab. Wiesławy Ferenc, prof. UMCS jest pojawienie się w Zakładzie magnetometru, działającego na zasadzie wagi Gouy'a. Rezultatem tych badań jest m.in. rozprawa doktorska pt. *Spektroskopowe, termiczne i magnetyczne badanie kompleksów kwasu 5-chloro-2-metoksybenzoesoego z wybranymi pierwiastkami bloku d i 4f* (Beata Cristóvão, 2002 r.) [57]. W tym czasie mają miejsce jeszcze obrony dwóch kolejnych rozpraw doktorskich pt. *Badanie budowy i właściwości kompleksów*

wybranych metali z ligandami karboksylowymi (Agata Bartyzel, 2004 r.) [58] oraz *Kompleksy lantanowców(III) i niektórych pierwiastków bloku d z wybranymi izomerami kwasu dimetoksybenzoesowego* (Agnieszka Dziewulska-Kułaczkowska, 2004 r.) [59], które są kontynuacją badań skoncentrowanych na połączeniach koordynacyjnych lantanowców i pierwiastków przejściowych z anionowymi ligandami karboksylanowymi.

Rozwój badań strukturalnych we współpracy z innymi uniwersytetami uwidocznił konieczność posiadania własnego dyfraktometru monokrystalicznego. W 2004 roku staraniem ówczesnego Kierownika Zakładu Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej, dr. hab. Zofii Rzączyńskiej, prof. UMCS został zakupiony dyfraktometr monokrystaliczny XCalibur. Zakup bardzo drogiego aparatu był możliwy dzięki wsparciu profesora Karola Wysokińskiego, ówczesnego prorektora d/s. badań naukowych UMCS, który umożliwił kupno aparatu w ratach. Jednocześnie dr Liliana Mazur podjęła pracę jako krystalograf w naszym Zakładzie. Wyposażenie Zakładu w dyfraktometr monokrystaliczny stanowiło kamień milowy w naszych badaniach związków kompleksowych. Zmieniliśmy podejście do metod syntezy i skoncentrowaliśmy się na ich optymalizacji celem opracowania takich warunków, w których uzyskamy monokrystaliczne formy związków kompleksowych.

W Zakładzie pojawia się też dodatkowa aparatura naukowa taka jak: termoanalyzer TGA Q5000 (TA) sprzężony z spektrofotometrem Nicolet 6700 (Thermo Scientific) do równoczesnej analizy TG i rejestracji widm FTIR gazowych produktów rozkładu; przystawka niskotemperaturowa do dyfraktometru rentgenowskiego oraz magnetometr SQUID. Ta aparatura badawcza pozwoliła rozszerzyć zakres prowadzonych badań oraz nawiązać współpracę naukową z ośrodkami krajowymi i zagranicznymi. W tym okresie nastąpiła także kolejna silna polaryzacja tematyki badawczej w Zakładzie spowodowana w dużej mierze realizacją kolejnych prac habilitacyjnych.

1.3. LUBELSKA CHEMIA KOORDYNACYJNA – WSPÓŁCZESNOŚĆ

Tematyka badawcza w Zakładzie Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej ewaluowała razem z rozwojem światowej chemii koordynacyjnej. Począwszy od lat 90. XX wieku obserwuje się renesans karboksylanowych kompleksów metali, a w szczególności związków o strukturze polimerycznej czyli tzw. polimerów koordynacyjnych. Nowoczesne metody badawcze umożliwiające określenie struktury krystalicznej wykazały, że budowa karboksylanów metali jest dużo bardziej złożona niż wcześniej zakładano, a możliwości koordynacyjne grup karboksylanowych bardzo często generują struktury polimeryczne jedno-, dwu- lub trójwymiarowe. Kwasy karboksylowe okazały się doskonałymi mostkującymi blokami budulcowymi wielowymiarowych polimerycznych związków kompleksowych.

wych o złożonej strukturze krystalicznej i rozbudowanej powierzchni właściwej. Wiele z tych związków wykazuje atrakcyjne właściwości aplikacyjne o szerokim spektrum zastosowań np. w separacji i magazynowaniu m.in. gazów, związków chemicznych czy jonów; katalizie czy też medycynie. Porowate polimery koordynacyjne określane terminem sieci metalo-organicznych (ang. metal-organic frameworks, MOFs) stały się bardzo atrakcyjną grupą związków badaną przez wiele ośrodków krajowych i zagranicznych [60, 61]. Część pracowników naukowych Zakładu pozostała w tematyce badawczej dotyczącej karboksylanów metali odnajdując nowe do tej pory nieeksplorowane obszary dotyczące m.in.: racjonalnego projektowania polimerów koordynacyjnych o zadanej strukturze na podstawie właściwości bloków budulcowych; zastosowania nowych metod syntezy i ich optymalizację: określenie wpływu różnych czynników (sposobu dostarczenia energii, rodzaju rozpuszczalnika, czasu, temperatury etc.) na strukturę i właściwości polimerów koordynacyjnych oraz poszukiwanie aspektu aplikacyjnego tej grupy związków kompleksowych. Wprowadzone nowe metody syntezy m.in. solwotermalne okazały się najbardziej efektywnymi w otrzymaniu monokrystalicznych form, w większości trudnorozpuszczalnych syntezowanych kompleksów. W Zakładzie Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej realizowane są kolejne prace doktorskie z mostkującymi polikarboksylanowymi ligandami m.in.: *Spektroskopia, właściwości termiczne i strukturalne koordynacyjnych połączeń lantanowców(III) i Y(III) z kwasami bifenylokarboksylowymi* (Justyna Sienkiewicz-Gromiuk, 2010 r.) [62] oraz *Koordynacyjne połączenia lantanowców z kwasami benzenopolikarboksylowymi* (Agnieszka Ostasz, 2010 r.) [63]. W Zakładzie wprowadzona jest także tematyka badań luminescencyjnych otrzymanych kompleksów lantanowców(III) emitujących promieniowanie w zakresie VIS oraz NIR a także są kontynuowane zagadnienia dotyczące określenia wpływu desolwatacji związków na strukturę i właściwości porowatych polimerów koordynacyjnych. Efektem tych badań była rozprawa habilitacyjna pt. *Funkcjonalne aspekty polikarboksylanów lantanowców(III): struktura, właściwości termiczne i luminescencyjne* (Renata Łyszczek, 2013 r.) [64].

Część Pracowników po uzyskaniu stopnia doktora zainteresowała się inną grupą związków kompleksowych a mianowicie połączeń koordynacyjnych jonów metali z zasadami Schiffa jako ligandami. Prace nad projektowaniem i syntezą nowych ligandów na bazie pierwszorzędowych diamin alifatycznych i pochodnych *o*-hydroksybenzaldehydu, które zostały wykorzystane do opracowania efektywnej metody syntezy kompleksów jonów metali 3*d*- i/lub 4*f*-elektronowych, doprowadziły do przygotowania rozprawy habilitacyjnej pt. *Nowe homo- i heterordzeniowe połączenia koordynacyjne z ligandami N,O-donorowymi typu zasad Schiffa* (Beata Cristóvão, 2015 r.) [65]. W pracy oprócz charakterystyki spektroskopowej, strukturalnej i termicznej skupiono się na określeniu właściwości

magnetycznych prezentowanych związków kompleksowych. Badania dotyczące syntezy ligandów typu zasad Schiffa na drodze reakcji kondensacji alifatycznych diaminy z ketonowymi pochodnymi *o*-fenolu oraz badaniem ich właściwości fizykochemicznych i ich wykorzystanie do tworzenia związków kompleksowych zaowocowały kolejną rozprawą habilitacyjną pt. *Wielofunkcyjne ligandy N,O-donorowe oraz badanie ich zdolności kompleksowania jonów metali bloku d* (Agata Bartyzel, 2018 r.) [66]. W ramach realizowanych badań opracowano efektywne metody syntezy związków koordynacyjnych a także określono możliwość wykorzystania otrzymanych ligandów w procesie zateżania i oznaczania metali przejściowych, a ich kompleksów, jako katalizatorów w chemicznym utlenieniu błękitu metylenowego nadtlaniem wodoru.

Obecnie w Katedrze Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii jest kontynuowana tematyka badań związana z karboksylanowymi polimerami koordynacyjnymi, która ma na celu nie tylko poznanie wpływu warunków syntezy na strukturę związków i właściwości fizykochemiczne, ale także poszukiwanie aspektu praktycznego tych związków, chociażby, jako dodatki luminescencyjne w materiałach hybrydowych [67-70]. Realizowane są także dalsze badania związane z kompleksami metali z nowymi zasadami Schiffa [71-73]. Ponadto w Katedrze Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii prowadzona jest tematyka związana z analizą termiczną substancji farmaceutycznych i polimerów, inżynierią krystaliczną i zagadnieniami procesów krystalizacji aktywnych składników farmaceutycznych, syntezą i badaniami ko-kryształów, kompleksami metali z aktywnymi składnikami farmaceutycznymi i wybranymi bioligandami [74-76].

UWAGI KOŃCOWE

Lubelska chemia koordynacyjna stanowi spuściznę naukową Profesor Wandy Brzyskiej, która praktycznie całą swoją karierę naukową związała z syntezą i charakterystyką związków kompleksowych bazujących na kwasach mono- i polikarboksylowych alifatycznych i aromatycznych. Na przestrzeni lat poszerzył się znacząco zakres prowadzonych badań, wprowadzono nowatorskie metody syntezy i charakterystyki związków, co umożliwiło poznanie struktury związków kompleksowych i potencjału koordynacyjnego stosowanych ligandów już nie tylko anionowych O-donorowych ale także N, S donorowych oraz obojętnych ligandów O, N-donorowych, w kontekście ich przyszłych zastosowań. Z perspektywy czasu okazało się, że wybór ligandów karboksylanowych do syntezy połączeń koordynacyjnych z różnymi centrami metalicznymi był niezwykle trafny. Ligandy te są doskonałymi blokami budulcowymi sieci metalo-organicznych MOF, które w ostatnich latach cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem ze względu na szeroki wachlarz możliwości aplikacyjnych. Tematyka badawcza Katedry Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii w kontekście karboksylanów metali i związków kompleksowych z zasa-

dami Schiffa będzie kontynuowana i poszerzana o kolejne techniki badawcze, celem znalezienia cech funkcjonalnych tych związków i ich praktycznego wykorzystania.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] W. Brzyska, *Moje życie*. Wydawnictwo UMCS, Lublin, 2021.
- [2] W. Brzyska, *Wiadomości Chemiczne*, Wrocław, 2008, 113.
- [3] W. Brzyska jako współtwórca: Patenty: 79507, 112211, 118879, 127271, 128629, 147137, 145946, 148277, PL 164776 B1, 189133.
- [4] W. Brzyska, *Studia nad rozpuszczalnością alkanodwukarboksylianów lantanowców lekkich*. Praca doktorska, UMCS, Lublin, 1964.
- [5] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1968, **33**, 7, 57.
- [6] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1968, **33**, 8, 65.
- [7] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1968, **33**, 9, 71.
- [8] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1968, **33**, 10, 77.
- [9] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1968, **33**, 11, 83.
- [10] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1968, **33**, 12, 89.
- [11] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1968, **33**, 13, 95.
- [12] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1968, **33**, 14, 101.
- [13] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1969/1970, **24/25**, 9, 64.
- [14] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1969/1970, **24/25**, 18, 131.
- [15] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1969/1970, **24/25**, 19, 135.
- [16] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1971/1972, **26/27**, 12, 105.
- [17] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1971/1972, **24/25**, 17, 125.
- [18] W. Brzyska, *Studia nad zastosowaniem kwasów: do rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich i oddzielania ich od innych pierwiastków*. Rozprawa habiliacyjna, UMCS, Lublin, 1972.
- [19] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1971/1972, **26/27**, 10, 97.
- [20] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1971/1972, **26/27**, 9, 93.
- [21] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1971/1972, **26/27**, 11, 101.
- [22] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1971/1972, **26/27**, 12, 105.
- [23] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1971/1972, **26/27**, 13, 113.
- [24] W. Brzyska, W. Hubicki, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1974/1975, **29/30**, 37, 355.
- [25] W. Brzyska, A. Gorał, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1974/1975, **29/30**, 35, 343.
- [26] W. Brzyska, W. Błaszczak, W. Hubicki, *Folia Sc.Soc. Lublinensis*, 1979, **21**, 1.
- [27] W. Brzyska, W. Błaszczak, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1978, **33**, 87.
- [28] W. Brzyska, Z. Bigos, W. Hubicki, *Przem. Chem.* 1978, **571**, 363.
- [29] W. Brzyska, J. Kowalewicz, *Zeszyty Nauk. Polit. Śląskiej*, 1980, **96**, 141.
- [30] W. Brzyska, J. Kowalewicz, *Ann. UMCS, Sec. AA*, 1978, **33**, 9, 101.
- [31] R. Kurpiel, W. Brzyska, *Zeszyty Naukowe Polit. Śląskiej*, 1980, **677**, 155.
- [32] W. Brzyska, R. Kurpiel-Gorgoń, M. Dąbkowska, *J. Therm. Anal. Cal.*, 1983, **28**, 333.
- [33] M. Dąbkowska, W. Brzyska, *Zeszyty Nauk. Polit. Śląskiej*, 1985, **113**, 53.
- [34] R. Kurpiel-Gorgoń, W. Brzyska, *Polish. J. Chem.*, 1984, **58**, 1017.
- [35] W. Brzyska, Z. Rzączyńska, *J. Therm. Anal.*, 1987, **32**, 1355.
- [36] W. Ferenc, W. Brzyska, *Mont. Chemie*, 1987, **118**, 1087.
- [37] W. Brzyska, E. Świta, *J. Therm. Anal.*, 1987, **32**, 1005.
- [38] W. Wołodkiewicz, W. Brzyska, *Polish J. Chem.*, 1998, **72**, 2366.
- [39] W. Brzyska, Z. Rzączyńska, A. Kula, M. Jaroniec, *Polish J. Chem.*, 1998, **72**, 2087.
- [40] B. S. Manhas, A. K. Tripathi, *J. Indian Chem Soc.*, 1982, **59**, 315.

- [41] W. Ferenc, Wpływ położenia podstawnika na właściwości kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z kwasami nitrobenzoesowymi. Rozprawa habilitacyjna, Wyd. UMCS, Lublin, 1991.
- [42] A. E., Koziół, W. Brzyska, B. Klimek, A. Król, K. Stepniak, G. J. Palenik, J. Coord. Chem., 1989, **20**, 57.
- [43] A. E. Koziół, B. Klimek, K. Stepniak, Z. Rzączyńska, W. Brzyska, O. I. Bodak, L.G. Akselrud, V. V. Pavlyuk, V. A. Tafeenko, Z. Kristallographie, New Crystal Structures, 1992, **200**, 25.
- [44] Z. Rzączyńska, Studia nad strukturą i właściwościami kompleksów itru(III) i lantanowców(III) z kwasami aminobenzoesowymi. Rozprawa habilitacyjna, Wyd. UMCS, Lublin, 1994.
- [45] W. Brzyska, W. Wołodkiewicz, Z. Rzączyńska, T. Głowiak, Monat. Chem., 1995, **126**, 285.
- [46] W. Brzyska, Z. Rzączyńska, W. Oźga, R. Mrozek, T. Głowiak, Polish J. Chem., 1996, **70**, 1008.
- [47] Z. Rzączyńska, R. Mrozek, T. Głowiak, J. Chem. Crystallogr., 1997, **27**, 417.
- [48] W. Brzyska, Z. Rzączyńska, E. Świta, R. Mrozek, T. Głowiak, J. Coord. Chem., 1997, **41**, 1.
- [49] R. Mrozek, Z. Rzączyńska, T. Głowiak, Monatsh. Chem., 1998, **129**, 129.
- [50] Z. Rzączyńska, T. Zawadowicz, R. Mrozek, M. Sikorska, T. Głowiak, J. Coord. Chem., 1998, **44**, 343.
- [51] Z. Rzączyńska, R. Mrozek-Łyszczek, T. Głowiak, J. Coord. Chem., 2004, **57**, 1405.
- [52] T. Głowiak, W. Brzyska, A. Kula, Z. Rzączyńska, J. Coord. Chem., 1999, **48**, 477.
- [53] R. Mrozek, Z. Rzączyńska, M. Sikorska-Iwan, M. Jaroniec, T. Głowiak, Polyhedron, 1999, **18**, 2321.
- [54] Z. Rzączyńska, R. Mrozek, M. Sikorska-Iwan, Z. Zak, T. Głowiak, Polish J. Chem., 1999, **73**, 1259.
- [55] Z. Rzączyńska, R. Mrozek, J. Lenik, M. Sikorska, T. Głowiak, J. Chem. Crystallogr., 2000, **30**, 519.
- [56] R. Mrozek, Koordynacyjne połączenia Mn(II) z aminokwasami naturalnymi – synteza, spektroskopia, badania derywatograficzne i dyfraktometryczne. Rozprawa doktorska, UMCS, Lublin, 2000.
- [57] B. Cristóvão, Spektroskopowe, termiczne i magnetyczne badanie kompleksów kwasu 5-chloro-2-metoksybenzoesowego z wybranymi pierwiastkami bloku d i 4f. Rozprawa doktorska, UMCS, Lublin, 2002.
- [58] A. Bartyzel, Badanie budowy i właściwości kompleksów wybranych metali z ligandami karboksylowymi. Rozprawa doktorska, UMCS, Lublin, 2004.
- [59] A. Dziewulska-Kułaczkowska, Kompleksy lantanowców(III) i niektórych pierwiastków bloku d z wybranymi izomerami kwasu dimetoksybenzoesowego. Rozprawa doktorska, UMCS, Lublin, 2004.
- [60] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, Chem. Rev., 2012, **112**, 1126.
- [61] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. R. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou, Coord. Chem. Rev., 2009, **253**, 3042.
- [62] J. Sienkiewicz-Gromiuk, Spektroskopia, właściwości termiczne i strukturalne koordynacyjnych połączeń lantanowców(III) i Y(III) z kwasami bifenylodikarboksylowymi. Rozprawa doktorska, UMCS, Lublin, 2010.
- [63] A. Ostasz, Koordynacyjne połączenia lantanowców z kwasami benzenopolikarboksylowymi. Rozprawa doktorska, UMCS, Lublin, 2010.
- [64] R. Łyszczek, Funkcjonalne aspekty polikarboksylianów lantanowców (III): struktura, właściwości termiczne i luminescencyjne. Rozprawa habilitacyjna, UMCS, Lublin, 2013
- [65] B. Cristóvão, Nowe homo- i heterordzeniowe połączenia koordynacyjne z ligandami N,O-donorowymi typu zasad Schiffa. Rozprawa habilitacyjna, UMCS, Lublin, 2015.
- [66] A. Bartyzel, Wielofunkcyjne ligandy N,O-donorowe oraz badanie ich zdolności kompleksowania jonów metali bloku d. Rozprawa habilitacyjna, UMCS, Lublin, 2018.
- [67] D. Vlasyuk, R. Łyszczek, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater., 2021, **31**, 3534.

- [68] H. Głuchowska, R. Łyszczek, A. Jusza, R. Piramidowicz, J. Therm. Anal. Calorim., 2022, **147**, 1187.
- [69] D. Vlasyuk, R. Łyszczek, B. Podkościelna, A. Puszka, Z. Hnatejko, M. Stankevič, H. Głuchowska, Materials, 2023, **16**, 6509.
- [70] D. Vlasyuk, R. Łyszczek, L. Mazur, A. Pladzyk, Z. Hnatejko, P. Woźny, Molecules, 2023, **28**, 6360.
- [71] B. Cristóvão, D. Osypiuk, B. Mirosław, A. Bartyzel, Polyhedron, 2020, **188**, 114703.
- [72] B. Cristóvão, D. Osypiuk, B. Mirosław, A. Bartyzel, Polyhedron, 2018, **144**, 225.
- [73] B. Cristóvão, D. Osypiuk, B. Mirosław, Crystals, 2024, **14**, 189.
- [74] A. Ostasz, R. Łyszczek, K. Sztanke, M. Sztanke, Molecules, 2023, **28**, 1735.
- [75] J. Fedorowicz, C. D. Cruz, M. Morawska, K. Ciura, S. Gilbert-Girard, L. Mazur, H. Mäkkylä, P. Iina, K. Savijoki, A. Fallarero, P. Tammela, J. Sączewski, Eur. J. Med. Chem., 2023, **254**, 115373.
- [76] J. Sienkiewicz-Gromiuk, A. Dziewiecka- Antonik, Crystals, 2023, **13**, 1628.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 lipca 2024 r.

