



Poznań, 12.09. 2021

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Sylwii Ewy Kutniewskiej

zatytułowanej

***Fotokrystalograficzne badania reakcji izomeryzacji grupy nitrowej w
wybranych kompleksach metali przejściowych***

Procesy dynamiczne zachodzące w ciele stałym pod wpływem zewnętrznego bodźca są w centrum zainteresowania chemii materiałów. Ich dogłębne zrozumienie jest niezbędne dla projektowania nowych, lepszych materiałów o kontrolowanych właściwościach. Badaniem zmian strukturalnych wywołanych w kryształach przez światło zajmuje się fotokrystalografia, metoda obejmująca zarówno techniki krystalograficzne jak i spektroskopowe badania ciał krystalicznych. Do rozwoju fotokrystalografii w ostatnich latach przyczynił się znaczny postęp w dostępie do silnych źródeł promieniowania rentgenowskiego, rozwój aparatury rentgenowskiej jak i mocy obliczeniowych dzięki czemu możliwe jest określenie trójwymiarowej struktury kryształu zawierającego fotoaktywowane cząsteczki metastabilne lub cząsteczki w krótko żyjących stanach wysokoenergetycznych. Fotokrystalografia jest wykorzystywana do śledzenia przebiegu reakcji chemicznych w kryształach, między innymi do badania procesu izomeryzacji wiązaniowej w kompleksach metali przejściowych. Proces taki może zajść w związkach, w których ligand zdolny jest połączyć się z centrum metalicznym na więcej niż jeden sposób. Do takich ligandów należy między innymi ligand NO_2^- . Zaobserwowano, że w niektórych związkach koordynacyjnych pod wpływem bodźców zewnętrznych ligand ten może odwracalnie zmieniać swój sposób wiązania z metalem w efekcie czego zmieniają się właściwości fizykochemiczne związku. Proces ten może być wykorzystany na przykład w projektowaniu nowych przełączników molekularnych znajdujących zastosowanie między innymi w optoelektronice, medycynie i energetyce słonecznej.

Rozprawa doktorska mgr Sylwii Kutniewskiej mieści się w nurcie takich badań. Dotyczy ona projektowania, syntezy i charakterystyki fotoprzełączalnych kompleksów metali przejściowych Ni(II) i Cu(II) zawierających ligand NO_2^- . Badania finansowane były z

projektu NCN PRELUDIUM a praca wykonana została na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego oraz w trakcie pobytu na stażu na Uniwersytecie Lotaryńskim w ramach programu Erasmus+. Promotorem pracy jest prof. dr hab. Michał Cyrański a rolę promotora pomocniczego pełni dr hab. Katarzyna Jarzemska.

Cel badań był jasny i ambitny a plan jego realizacji dobrze zdefiniowany. Zadaniem Doktorantki było zaprojektowanie i synteza kompleksów metali przejściowych, w których pod wpływem światła lub zmian temperatury może dochodzić do konwersji między izomerami wiązaniowymi. Aby uzyskać informację o strukturze kompleksów w stanie podstawowym, dla kompleksów otrzymanych w formie monokrystalicznej miała przeprowadzić rentgenowską analizę strukturalną w ciemności w 100 K. Analiza uzyskanych wyników krystalograficznych, wsparta obliczeniami kwantowo-chemicznymi oraz dodatkowymi pomiarami fizykochemicznymi, miała wskazać najbardziej obiecujące obiekty do badań zjawiska fotoizomeryzacji. Z kolei wyniki uzyskane z przeprowadzonych badań fotokrystalograficznych miały posłużyć do wskazania istotnych cech decydujących o przebiegu reakcji fotoizomeryzacji badanych związków. Jak widać realizacja postawionego celu badań wymagała od Doktorantki zarówno umiejętności w posługiwaniu się różnymi metodami badawczymi jak i szerokiej wiedzy chemicznej.

Zanim przejdę do omówienia badań przeprowadzonych przez Doktorantkę i uzyskanych przez nią wyników, kilka słów poświęcę stronie formalnej i edytorskiej rozprawy. Napisana została ona w języku polskim i liczy sporo bo aż 273 strony. Objętość pracy jest jednak uzasadniona biorąc pod uwagę ogromny zakres przeprowadzonych badań. Doktorantka dołączyła do pracy również płyty z nagranyimi plikami cif dla poszczególnych struktur krystalicznych oraz wyniki walidacji danych krystalograficznych uzyskane z pomocą programu checkcif. Układ pracy jest w miarę jasny. Wstęp do pracy zapoznaje czytelnika bardzo ogólnie z tematyką rozprawy i stanowi tło do przedstawionego w kolejnym rozdziale celu pracy i jej koncepcji. W części literaturowej, po krótkim wprowadzeniu do związków kompleksowych, omówiona jest ich izomeria, a szczególnie izomeria wiązaniowa dla kompleksów zawierających ligandy NO^+ , SO_2^{2-} , NO_2^- z przykładami zachodzących w nich procesów izomeryzacji. Kolejne rozdziały literaturowe dotyczą fotokrystalografii i reakcji chemicznych zachodzących w kryształach. Po części literaturowej następuje część metodyczna, w której Doktorantka omawia stosowane w pracy metody badawcze z konieczności dość pobieżnie, co skutkuje wieloma nieścisłościami. Po wprowadzeniu metodycznym zaczyna się część eksperymentalna, w której omówiona jest synteza badanych kompleksów, warunki rejestracji widm NMR, IR i UV-Vis, badania temperaturowe oraz

fotchemiczne kompleksów metodą spektroskopii IR, przebieg i warunki strukturalnych badań dyfrakcyjnych łącznie z badaniami fotokrystalograficznymi na monokryształach oraz podane są parametry stosowane w metodach obliczeniowych. Po tej części następuje najobszerniejsza część rozprawy, w której omawiane są odrębnie badania dwóch różnych grup związków: półsandwiczowego kompleksu Ni(II) oraz kompleksów Ni(II) i Cu(II) z ligandami (N,N,O)-donorowymi. Pracę kończą ogólne wnioski i podsumowanie wraz ze wskazaniem dalszych planów badawczych oraz bibliografia licząca 172 pozycje. Część pracy dotycząca półsandwiczowego kompleksu Ni(II) jak również związku 5-Ni z drugiej grupy kompleksów została już opublikowana w bardzo dobrych czasopismach Inorganic Chemistry oraz IUCrJ i Doktorantka jest w tych pracach pierwszym autorem. Zastanawia mnie dlaczego pani Kutniewska nie zamieściła nigdzie w swojej rozprawie odnośnika do pracy zamieszczonej w IUCrJ w 2020 r. Wywodom Doktorantki towarzyszą liczne rysunki, schematy oraz tabele. Przy całym podziwie dla ogromu pracy wykonanej przez Doktorantkę, niestety mam szereg uwag do korekty edytorskiej rozprawy, licznych nieścisłości jak również nieprecyzyjnego języka.

Po przeanalizowaniu dostępnej literatury pani Kutniewska wybrała do swoich badań dwie grupy związków koordynacyjnych zawierających w cząsteczce jeden ligand NO_2^- przyłączony do centrum metalicznego. Przy wyborze związków kierowała się takimi kryteriami jak ich trwałość oraz brak grup funkcyjnych mogących tworzyć silne oddziaływania z grupą NO_2^- . Pierwszą grupę związków stanowiły ciekawe półsandwiczowe kompleksy Ni(II) z ligandem cyklopentadienylowym oraz N-heterocyklicznym ligandem karbenowym lub trifenylofosfinowym. Grupa druga obejmowała kompleksy Ni(II) i Cu(II) z ligandami (N,N,O)-donorowymi o zbliżonej budowie. W grupie pierwszej zsyntezowała i scharakteryzowała dwa związki, ale tylko jeden z nich nadawał się do badań krystalograficznych. W grupie drugiej otrzymała w formie monokrystalicznej 11 kompleksów Ni(II) i 4 kompleksy Cu(II).

Wszechstronne i szczegółowe rentgenograficzne badania strukturalne wsparte obliczeniami kwantowo-chemicznymi półsandwiczowego kompleksu Ni(II) z ligandem typu NHC pokazały, że w kryształach tego związku zachodzi zjawisko izomeryzacji wiązaniowej grupy NO_2^- i że proces ten może być wywołany przez światło o odpowiedniej długości fali jak i zmianę temperatury. Trwałym izomerem tego związku jest forma nitro natomiast metastabilne formy nitrito obserwowano w zakresie temperatur 100-175 K. Kryształy tego związku zawierają dwie cząsteczki kompleksu w asymetrycznej części, i choć struktura molekularna oraz oddziaływania w kryształach dla obu cząsteczek są podobne, to proces ich

izomeryzacji przebiega nieco różnie. Podkreślić należy, iż mimo licznych oddziaływań grupy nitrowej osiągnięty stopień fotokonwersji izomeru nitro w izomer endo-nitrito w kryształach w temperaturze 145 K jest dla tego związku bardzo wysoki i wynosi około 90%. Jest to bez wątpienia bardzo dobry wynik.

Równie wszechstronne badania Doktorantka przeprowadziła dla drugiej, znacznie liczniejszej klasy związków koordynacyjnych, w których jon centralny, Ni(II) lub Cu(II), poza ligandem NO_2^- koordynowany jest przez chelatujący ligand (N,N,O)-donorowy. Ligand ten zawiera w swojej budowie, poza jednym wyjątkiem, fragment 2-pikoliloaminowy lub 8-aminochinolinowy połączony z różnie podstawionym fragmentem karbonylowinylowym. Badania krystalograficzne pokazały, że w kompleksach Ni(II) w 100 K, bez naświetlania próbki, obserwuje się głównie izomer nitro, w niektórych przypadkach z niewielką domieszką izomeru endo-nitrito, natomiast kompleksy Cu(II) występują wyłącznie w formie (η^2 -O,O) nitrito. W oparciu o wyznaczone struktury kryształów, wspierając się obliczeniami kwantowo-chemicznymi, Doktorantka przeprowadziła szczegółową analizę geometrii cząsteczek kompleksów, objętości luki reakcyjnej, energii poszczególnych izomerów, oddziaływań międzycząsteczkowych. Badania rentgenograficzne pięciu kompleksów Ni(II) oraz trzech kompleksów Cu(II) zostały uzupełnione badaniami spektroskopii IR. Miały one wskazać czy w tej klasie związków bodźce zewnętrzne takie jak światło i/lub zmiana temperatury wywołują proces izomeryzacji wiązaniowej oraz pomóc dobrać optymalne warunki do badań fotokrystalograficznych jak również określić stopień konwersji izomerów. Dla pięciu kompleksów Ni(II) doktorantka przeprowadziła badania rentgenograficzne zależności struktury kryształu od temperatury. Główną obserwacją wynikającą z tych badań był stosunkowo niewielki wpływ temperatury na proces izomeryzacji grupy NO_2^- w tej grupie związków. Kolejnym etapem badań było przeprowadzenie eksperymentów fotokrystalograficznych dla siedmiu najbardziej obiecujących kompleksów Ni(II). Wykorzystano do tego celu dyfraktometr monokrystaliczny wyposażony w unikatową przystawkę doprowadzającą światło bezpośrednio do próbki krystalicznej zamontowanej na dyfraktometrze. Dodam tylko, że Doktorantka uczestniczyła w uruchomieniu i testowaniu tej przystawki i jest współautorem pracy (pod panięńskim nazwiskiem Kutyla) w *J. Appl. Cryst.*, która tę przystawkę opisuje.

Fotokrystalografia pokazała, że we wszystkich badanych kompleksach niklu zachodzi proces fotoizomeryzacji, choć z różnym stopniem konwersji. Proces ten prowadzi zawsze do transformacji formy nitro w formę endo-nitrito, z wyjątkiem związku 5-Ni, w którym dodatkowo pojawia się forma exo-nitrito. O ile stopień fotokonwersji izomerów w

większości badanych kompleksów mieścił się w zakresie 5-54%, w jednym przypadku, dla kompleksu 3c-Ni, w 160 K dla fali o długości 590 nm, osiągnięto 100% konwersję izomeru nitro do izomeru endo-nitrito. Ten stan metastabilny utrzymywał się nawet powyżej 220 K. Związek 3c-Ni różni się od innych kompleksów w tej grupie tym, że jako jedyny w ligandzie (N,N,O)-donorowym zawiera fragment z alifatyczną a nie aromatyczną aminą cykliczną (piperydyną) co, jak słusznie zauważa Doktorantka, może wpływać na siłę wiązania liganda NO_2^- z metalem.

Jak widać, postawiony przed Doktorantką cel pracy został osiągnięty. Zaprojektowała ona i otrzymała szereg nowych kompleksów Ni(II), w których pod wpływem bodźców zewnętrznych dochodzi do odwracalnego procesu izomeryzacji grupy nitrowej ze stopniem konwersji osiągającym nawet 100%. Na dodatek, w porównaniu ze znanymi do tej pory kompleksami Ni(II), tworzące się metastabilne izomery wykazują trwałość do stosunkowo wysokiej temperatury, co dobrze rokuje badanym układom. Doktorantka jest bez wątpienia tytanem pracy, a w dodatku, biorąc pod uwagę bogactwo stosowanych w rozprawie metod, również badaczem wszechstronnym. Być może to jest powodem tego, że do pewnych elementów rozprawy przyłożyła mniejszą wagę. Poniżej zamieszczam kilka przykładów.

1. Doktoranta przeprowadza w pracy rozległe porównania geometrii cząsteczek. Niestety w porównaniach tych ignoruje niepewności standardowe porównywanych parametrów. Na dodatek brak konsekwencji w numeracji atomów powoduje, że porównuje ze sobą nieraz nieodpowiadające sobie wielkości, jak np. w Tabeli 19. W niektórych przypadkach podane wartości parametrów znacznie odbiegają od wartości podanych w plikach cif.
2. Trójskośna struktura 3a-Cu z $Z'=2$ wyznaczona została w złej grupie przestrzennej. Można ją przetransformować do struktury jednoskośnej, grupa przestrzenna I2/a o parametrach komórki elementarnej $a=17.591 \text{ \AA}$, $b=7.842 \text{ \AA}$, $c=22.123 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=99.932^\circ$, $\gamma=90^\circ$ z $Z'=1$. Błąd ten sygnalizowany jest przez program checkcif. Struktura tego związku i obliczenia wykonane w oparciu o nią wymagają ponownego opracowania.
3. Zauważyłam szereg rozbieżności między danymi w dostarczonych plikach cif a informacją zamieszczoną w rozprawie. Na przykład niekiedy nie zgadzają mi się dane w plikach cif z ilustracjami. W pliku cif dla 1a-Ni brakuje jednego atomu H przy at. C6. Natomiast na rys. 53 jedyne pokazane atomy wodoru to właśnie te przy C6. W pliku cif dla 2b-Cu brakuje atomu H przy atomie C16 natomiast na rys. 61 ten atom wodoru jest pokazany
4. W modelu struktury związku 7-Ni do jednego z atomów C przyłączono 2 atomy H, podczas gdy atom ten ma hybrydyzację sp^2 i powinien być przyłączony tylko jeden atom H. Czy w obliczeniach uwzględniono poprawny model cząsteczki?
5. W związku 3a-Cu położenie atomu wodoru H7 odbiega od spodziewanego. Kąt H7-C7-N2 wynosi 96° zamiast wartości około 120° . Niepoprawna jest również geometria grupy metylenowej C(6)H2. Tutaj kąt H-C(6)-H wynosi 135° zamiast spodziewanej około 109° . Jednak, jak wspomniałam, ta struktura wyznaczona została w złej grupie przestrzennej i wymaga ponownego opracowania.
6. Brak jest konsekwencji w opisie związku 2a-Cu. Gdy dyskutowana jest struktura molekularna związek ten jest rozważany jako jednojądrowy, natomiast przy opisie upakowania cząsteczek w kryształce jako dwujądrowy - odległość O-Cu wynosi tutaj 2.583 \AA podczas gdy w dwujądrowym kompleksie 3b-Cu, odległość jest podobna - 2.512 \AA .
7. W grupie IIa kompleksów niklu(II) wyliczona przez checkcif walencyjność niklu (tylko dla struktur z uporządkowaną grupą nitrową) mieści się w zakresie 2.69-2.99 a więc znacznie odbiega od spodziewanej wartości 2,0. Czy Doktorantka mogłaby to skomentować?

Nie chcąc być gołosłowną poniżej wymieniam również kilka przykładów niezbyt starannej korekty rozprawy.

1. Na rys. 2 (str. 18) dla liczby koordynacyjnej 5 pokazany wielościan to piramida tetragonalna a nie piramida trygonalna. Ponadto oktaedr ma symetrię $m-3m$ (O_h) a nie 4-32 (taka grupa punktowa nie istnieje)
2. Na str. 30 wzór kompleksu powinien być $Ni(dppe)(NO_2)Cl$ natomiast w podpisie rys. 14 $Ni(dppe)(NO_2)_2$
3. Str. 79 - co to jest 'sód molekularny'?
4. Str. 91 - w ferrocenie jest razem 12 a nie 6 zdelokalizowanych elektronów π .
5. Na rys. 42 nie pokazano dimeru BB.
6. Na rysunku 39 pokazano nie dwa izomery kompleksu ale dwie cząsteczki w części asymetrycznej kryształu.
7. Podana na str. 120 liczba struktur w bazie CSD zawierających Ni jest o jeden rząd wielkości za mała.
8. Na rysunku 54 jeden z atomów N3 powinien być oznaczony jako N2
9. Tabela 31 – nie jest jasne jaki kąt dwuścienny, między którymi fragmentami cząsteczki, jest podany. Z tekstu pracy wynika, że dyskutowany jest kąt dwuścienny między pierścieniem aromatycznym fragmentu aminowego a pierścieniem aromatycznym fragmentu karbonylowinylnowego. Natomiast z opisu Tabeli wynika, że jest to kąt między pierścieniem aromatycznym fragmentu aminowego a fragmentem karbonylowinylnowym
10. Str. 145 w motywie P1 uczestniczy grupa metylowa a nie nitrowa jak podano.
11. Tabela 24 – wbrew temu co podano w opisie tabeli tylko część dimerycznych motywów angażuje grupę nitrową w oddziaływania,
12. Str. 116 pierwszy akapit - we wzorze cząsteczki zamiast Cl powinna być grupa NO_2 -

Jak wcześniej wspomniałam bardzo ambitny cel postawiony przed Doktorantką został osiągnięty, gdyż zaprojektowała, otrzymała i wszechstronnie przebadła nowe układy, w których zachodzi proces fotoizomeryzacji pod wpływem światła. Ponadto jej badania dostarczyły niezwykle bogatego a zarazem spójnego materiału, który przyczynia się znaczenie do wzbogacenia naszej wiedzy o materiałach fotoprzełączalnych. W badaniach, które wymagały wszechstronnych umiejętności eksperymentalnych i obliczeniowych pani Kutniewska wykazała się również szeroką wiedzą chemiczną. Z zamieszczonych w rozprawie dalszych planów badawczych jasno wynika, że uzyskane przez Doktorantkę wyniki wygenerowały liczne, nowe kierunki badań, które, mam nadzieję, Doktorantka będzie mogła w przyszłości realizować.

Ze względów formalnych stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Sylwii Ewy Kutniewskiej spełnia bez zastrzeżeń wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie mgr Sylwii Ewy Kutniewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



prof. dr hab. Maria Gdaniec