



**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Sylwii Ewy Kutniewskiej
„Fotokrystalograficzne badania reakcji izomeryzacji grupy nitrowej
w wybranych kompleksach metali przejściowych”**

Pani mgr Sylwia Ewa Kutniewska rozprawę doktorską przygotowała pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. Michała K. Cyrańskiego jako promotora oraz Pani dr hab. Katarzyny N. Jarzembkiej jako promotora pomocniczego. Tematyka pracy jest związana z projektowaniem, otrzymaniem i badaniami układów, których strukturą i właściwościami można sterować za pomocą bodźców zewnętrznych takich jak promieniowanie, temperatura lub ciśnienie. Praca wpisuje się w obszar nowoczesnej krystalografii oraz inżynierii krystalicznej i materiałowej.

Rozprawa doktorska Pani mgr S. E. Kutniewskiej liczy 273 strony, z czego *Wstęp* zajmuje 2 strony, *Założenia i cel pracy* - 2 strony, *Przegląd literaturowy* - 32, *Metody badawcze* - 28, *Część eksperymentalna* - 15, rozdział przedstawiający wyniki i ich dyskusję - 169, *Podsumowanie i wnioski końcowe* - 3, *Plany na przyszłość* - 1. *Bibliografia* liczy 172 pozycje, w tym 31 prac z lat 2015 - 2021 i 12 prac dotyczących przejść nitro-nitrito, czyli typu przemiany badanej przez Doktorantkę. Rozdziałom i podrozdziałom nie nadano numerów. Do rozprawy dołączono pliki *cif* i *checkcif* zawierające informacje o przeprowadzonych pomiarach dyfraktometrycznych i wyznaczonych strukturach krystalicznych.

Celem pracy było zaprojektowanie i synteza przełączalnych związków koordynacyjnych Ni(II) i Cu(II) zawierających ligand NO₂ mogący ulegać izomeryzacji, określenie optymalnych warunków przemiany indukowanej światłem i temperaturą, a następnie charakterystyka i racjonalizacja wywołanych zjawisk w zaprojektowanych układach.

W *Przeglądzie literaturowym* Doktorantka przedstawiła podstawowe informacje dotyczące związków koordynacyjnych i ich symetrii, izomerii wiązaniowej i fotokrystalograficznych badań ligandów SO₂, NO₂ i NO, a także czynniki wpływające na reakcje w kryształach. Ten ostatni fragment przeglądu literaturowego pokazuje jak trudne jest wywołanie i prowadzenie przemian chemicznych w kryształach.

Uwagi do rozdziału *Przegląd literaturowy*:

- Wśród czynników wpływających na reakcje w kryształach warto byłoby omówić również ciśnienie, z podaniem odpowiednich przykładów np. z prac Pani prof. E. Boldyrevej.
- Na str. 17 powinno być $m\bar{3}m$ zamiast $4\bar{3}2$, na str. 18 powinno być piramida tetragonalna, zaś na str. 22 - (η^2 -ON).

Kolejny rozdział *Metody badawcze* dotyczy metod najczęściej stosowanych w badaniach reakcji fotochemicznych w kryształach. Autorka przedstawiła podstawy dotyczące rentgenowskiej analizy strukturalnej, spektroskopii w podczerwieni, DSC, wybranych metod kwantowo-mechanicznych i powierzchni Hirshfelda, a ponieważ



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wroclaw
www.pwr.edu.pl

w swoich strukturach często miała do czynienia z nieuporządkowaniem, więc zamieściła również krótką charakterystykę nieuporządkowania statycznego i dynamicznego. Opisała także zestaw, jaki może być stosowany do fotoindukcji reakcji w kryształach.

Uwagi do rozdziału *Metody badawcze*:

- W równaniu 13a na str. 58 mnożnik powinien zawierać znak minus.
- Na str. 60 (jak również w dalszej części rozprawy) właściwszym terminem niż „czynniki temperaturowe” będzie „parametry przemieszczenia”.

W *Części eksperymentalnej* Pani mgr S. E. Kutniewska opisała wykonane syntezy związków, procedury przeprowadzonych eksperymentów oraz podała stosowaną aparaturę badawczą i programy komputerowe. Jeśli idzie o część krystalograficzną, to Doktorantka najpierw prowadziła badania dla związków w stanie podstawowym w temperaturze 100 K bez naświetlania, a w dalszej kolejności dla tych układów badania wielotemperaturowe oraz fotokrystalograficzne.

Uwagi do rozdziału *Część eksperymentalna*:

- Tok całości badań został dobrze zaplanowany.
- Eksperymenty fotokrystalograficzne należą do trudnych i czasochłonnych. Niejednokrotnie wymagają długich wstępnych pomiarów, powtórzeń/kontynuacji pomiarów właściwych, częstotliwość niepowodzeń jest większa niż w przypadku konwencjonalnych eksperymentów krystalograficznych. Również obliczenia krystalograficzne, wykonywane na podstawie pomiarów dyfraktometrycznych, są dużo trudniejsze: wymagają pewnej intuicji, a także większej wiedzy, cierpliwości i czasu niż konwencjonalne obliczenia krystalograficzne. Fakt, że Doktorantka otrzymała tak dużą liczbę wyników o wysokiej jakości jest godny podziwu.
- Przydałaby się zbiorcza informacja na temat rodzaju więzów zastosowanych w procesie udokładniania struktur. Należy jednak dodać, że taką informację można znaleźć dla każdej ze struktur we wspomnianych plikach *cif* i *checkcif*.

W kolejnej części rozprawy Autorka przedstawiła wyniki dla stanu podstawowego półsandwiczowego kompleksu Ni(II) w 100 K, kompleks klasy I: geometrię wokół centrum metalicznego, kontakty międzycząsteczkowe, geometrię i energię oddziaływań dla zauważonych motywów dimerycznych oraz objętość wnęki reakcyjnej w obrębie grupy NO₂. Na podstawie struktur krystalicznych wyznaczonych w przedziale 100 K - 190 K Doktorantka stwierdziła, że w temperaturze 175 K występuje największa zawartość metastabilnego izomeru *endo*-nitrito, aczkolwiek poniżej 10%. W ramach badań fotokrystalograficznych naświetliła kryształ w 100 K i następnie zwiększała temperaturę (już bez naświetlania), co doprowadziło do powstania najpierw metastabilnej formy *exo*-nitrito, a potem *endo*-nitrito, z wydajnością ok. 30%. Natomiast fotoindukcja w 145 K (w tej temperaturze występuje izomer *endo*-, a brak jest izomeru *exo*-nitrito) doprowadziła do uzyskania ok. 90% metastabilnej formy *endo*-nitrito. W 190 K następował powrót do stanu podstawowego nitro. W oparciu o obliczenia kwantowo-mechaniczne i mechaniki molekularnej Doktorantka pokazała, że dominujący w kryształach izomer *endo*-nitrito jest bardziej stabilny energetycznie niż *exo*-nitrito. W sumie dla kompleksu I wyznaczyła 17 struktur krystalicznych. Większość z nich charakteryzowała się nieporządkiem w obrębie liganda NO₂. Wyniki badań dotyczących kompleksu I zostały przedstawione w artykule naukowym w czasopiśmie z listy JCR (*Inorg. Chem.* 2019, 58, 16712-16721), a Pani S. E. Kutniewska jest pierwszym autorem tego artykułu.

Uwagi odnośnie rozdziału dotyczącego kompleksu I:

- Największa zawartość metastabilnego izomeru *endo*-nitrito podana w tekście oraz w Tab. 7 nie zgadza się z tą na Rys. 44.
- Na Rys. 39b została przedstawiona druga symetrycznie niezależna cząsteczka kompleksu I istniejąca w postaci izomeru nitro.
- W Tab. 15 w przypadku niektórych struktur liczba refleksów niezależnych została zamieniona z liczbą refleksów niezależnych obserwowanych.

Kolejnymi układami badanymi przez Panią mgr S. E. Kutniewską było 11 związków koordynacyjnych Ni(II) oraz 4 związki koordynacyjne Cu(II) zawierające grupę NO₂ i ligand (N,N,O)-donorowy, klasa II.

Analogicznie jak poprzednio, Doktorantka najpierw wyznaczyła struktury krystaliczne stanu w 100 K, w sumie 15 struktur. Związki Ni(II) występowały w stanie nitro lub w postaci mieszaniny izomeru nitro i niewielkiej ilości izomeru *endo*-nitrito, zaś związki Cu(II) jako κ -nitrito. Analogicznie jak poprzednio, Autorka rozprawy przeprowadziła analizę geometrii wokół centrum metalicznego, objętości wnęki reakcyjnej oraz oddziaływań międzycząsteczkowych za pomocą powierzchni Hirshfelda i wykresów „odcisku palca”. Zauważyła, że objętość wnęki reakcyjnej w przypadku wszystkich badanych związków Ni(II) powinna sprzyjać izomeryzacji. Za pomocą metod kwantowo-mechanicznych obliczyła energię stabilizacji dimerycznych motywów w sieci, szczególną uwagę zwracając na te motywy, w których występują oddziaływania z ligandem NO₂. Stwierdziła, że umiarkowana energia tych oddziaływań nie powinna utrudnić izomeryzacji. Na podstawie obliczeń wskazała, że forma nitro jest korzystniejsza energetycznie niż forma *endo*-nitrito. Z kolei w przypadku związków Cu(II) izomer nitro jest formą mniej uprzywilejowaną energetycznie niż κ -nitrito. Również w przypadku związków Cu(II) stwierdziła, że powinna zachodzić izomeryzacja.

W dalszej części rozprawy Pani mgr S. E. Kutniewska przedstawiła wyniki badań wielotemperaturowych oraz badań fotoindukowanych, wykonanych za pomocą spektroskopii w podczerwieni dla 5 kompleksów Ni(II) i 3 kompleksów Cu(II). Celem było sprawdzenie czy przewidywana wcześniej izomeryzacja faktycznie zachodzi pod wpływem bodźców zewnętrznych oraz ewentualne określenie optymalnych warunków dla przeprowadzenia takiej reakcji: długości fali światła, temperatury, czasu naświetlania. Doktorantka pokazała, że badane związki ulegają izomeryzacji w niewielkim stopniu pod wpływem temperatury oraz w dużym stopniu (nawet 90 % - 100%) pod wpływem światła. Największy stopień konwersji do stanów wzbudzonych uzyskała w przypadku naświetlania związków Ni(II) w temperaturze powyżej 100 K, a dla związków Cu(II) w 10 K, oraz dla długości fali wybranych z zakresu 400 nm - 660 nm. Wykonane po naświetlaniu pomiary wielotemperaturowe pozwoliły określić temperaturę powrotu stanów wzbudzonych do stanu podstawowego: było to 200 K - 240 K w przypadku Ni(II) i 60 K - 80 K dla Cu(II).

W przypadku 4 związków Ni(II) klasy II Pani mgr S. E. Kutniewska przeprowadziła krystalograficzne badania wielotemperaturowe, na podstawie których m.in. określiła zawartość poszczególnych izomerów w różnych temperaturach. W sumie wyznaczyła 29 struktur. Znaczna część z nich charakteryzowała się nieporządkiem wynikającym z istnienia izomeru metastabilnego obok izomeru nitro. Doktorantka zaobserwowała, że izomeryzacja pod wpływem temperatury zachodzi jedynie w przypadku *2a-Ni* (w 12%) i *5-Ni* (w 5%). Zauważyła, że kryształy tych związków charakteryzowały się tym, że w 100 K obok izomeru nitro istniała też niewielka ilość izomeru metastabilnego. Na podstawie obliczeń stwierdziła, że w przypadku *5-Ni* bardziej prawdopodobne w wyniku naświetlania jest otrzymanie formy *endo*-nitrito niż *exo*-nitrito.

W przeciwieństwie do reakcji generowanej termicznie, w przypadku fotoindukcji brak form metastabilnych nie wykluczał zajścia reakcji. Szczególną uwagę zwraca związek *3c-Ni*, dla którego po naświetleniu w 160 K wiązką o długości fali 530 nm zaobserwowano 100% konwersji stanu nitro w mniej stabilny *endo*-nitrito. Doktorantka wyjaśniła tak dobrą wydajność słabszym związaniem NO₂, spowodowanym przez właściwości elektronodonorowe drugiego liganda. W temperaturze 240 K związek był przełączalny do stanu nitro. *2b-Ni* naświetlano w 160 K, co doprowadziło do otrzymania izomeru *endo*-nitrito: 37% w przypadku cząsteczki A i 34% dla cząsteczki B. Stan metastabilny nie występował w 240 K. W przypadku *1a-Ni* i *3b-Ni* optymalne warunki fotoindukowanej izomeryzacji nie zostały określone na podstawie badań IR. Niemniej jednak udało się doprowadzić w kryształach *1a-Ni* do wygenerowania 57% *endo*-nitrito, a w *3b-Ni* - 21% i 5% tego izomeru odpowiednio dla cząsteczek A i B. Jeśli idzie o związki aktywne w badaniach wielotemperaturowych, to po naświetlaniu

2a-Ni w 140 K otrzymano 25% izomeru *endo*-nitrito, który zanikał w 200 K, zaś po naświetlaniu *5-Ni* w 160 K powstało 14% izomeru *endo*-nitrito i 10% izomeru *exo*-nitrito, a stany metastabilne zanikały w 240 K. Zatem wydajność procesu fotoindukowanego była wyższa niż w przypadku indukcji termicznej. W związku z badaniami fotokrystalograficznymi Doktorantka wyznaczyła w sumie 24 struktury. Wyniki badań dotyczące *5-Ni* zostały opublikowane w artykule naukowym w czasopiśmie z listy JCR (*IUCrJ* 2020, 7, 1188–1198), a Pani S. E. Kutniewska jest pierwszym autorem. W rozprawie pominięto informację o opublikowaniu tych wyników.

Dla związków Cu(II) nie zostały przeprowadzone wielotemperaturowe badania krystalograficzne oraz badania fotokrystalograficzne, prawdopodobnie ze względu na bardzo niskie temperatury wymagane do wywołania izomeryzacji określone na podstawie badań IR (10 K - 60 K).

Uwagi odnośnie rozdziału dotyczącego kompleksów klasy II:

- Z tego co napisałam powyżej widać, że Doktorantka otrzymała spektakularne wyniki nie tylko w przypadku *5-Ni*, ale również dla pozostałych związków i że wyniki te są również godne publikacji w bardzo dobrych czasopismach naukowych.
- W tabelach danych krystalograficznych wartości R_{int} i $R[F]$ błędnie podano jako identyczne. W Tab. 50 podano dane dla izomeru nitro. W Tab. 67 występują nieprawidłowości w wartościach d_{calc} i μ .
- Na Rys. 54 w prawym górnym rogu powinien znajdować się atom N2. Na Rys. 76 zostały źle podpisane osie.
- Na str. 129 chodzi o kąt N3-N2-O3. Na str. 130 podano nieprawidłowo długości wiązań związane z wartościami niepewności standardowych. Procentowe udziały poszczególnych izomerów *5-Ni* podane na str. 228 nie sumują się do liczby 100.

Uwaga dodatkowa:

W rozprawie można napotkać usterki językowe dotyczące literówek, znaków interpunkcyjnych, spacji, powtórzeń (np. str. 59).

Doktorantka dołączyła do rozprawy pliki *cif* zawierające szczegółowe dane dotyczące pomiarów dyfraktometrycznych i wyznaczonych struktur. Z danych wynika, że znaczna część kryształów nie tylko charakteryzowała się nieuporządkowaniem, ale również niskim natężeniem refleksów, co wskazuje, że były to trudne obiekty badań strukturalnych. W przypadku niektórych struktur korzystna byłaby pewna modyfikacja modelu. Warto byłoby nałożyć więzy (*restraints*) na parametry przemieszczenia atomów N i/lub O grupy NO₂ w strukturach *1a-Ni-140K-dark-before-irr*, *2a-Ni-120K-dark*, *2a-Ni-140K-dark*, *2a-Ni-160K-dark* i *2a-Ni-180K-dark-heating* oraz na długości wiązań w grupie NO₂ izomeru nitrito w *1a-Ni-100K-dark*. Korzystne byłoby skorygowanie obsadzenia atomów O w grupie NO₂ w *2a-Ni-160K-irr-140K* i *2a-Ni-180K-irr-140K*, a w *2b-Ni-240K-irr-160K* uwzględnienie atomu H przy C29. W przypadku *3b-Ni-160-irr-160K*, gdzie wartość izotropowego parametru przemieszczenia dla O5b jest ujemna, modyfikacja modelu, np. poprzez zastosowanie więzów, jest niezbędna. Większość z powyższych uwag dotyczących struktur to propozycje, których uwzględnienie nie jest absolutnie konieczne, ale wpłynęłoby pozytywnie na jakość modeli.

Podsumowanie

Pani mgr Sylwia Ewa Kutniewska przygotowała obszerną i kompleksową rozprawę doktorską. Przedstawiła w niej wartościowe wyniki trudnych i unikalnych badań fotokrystalograficznych, które przeprowadziła dla nowych związków koordynacyjnych. Związki te, jak się okazało na podstawie badań, są przełączalne w relatywnie wysokich temperaturach. W ramach pracy Doktorantka wyznaczyła wyjątkowo dużą liczbę struktur krystalicznych (85), z których część charakteryzowała się nieuporządkowaniem, co podwyższało stopień trudności udokładnień. Studia krystalograficzne i fotokrystalograficzne wsparła rozbudowanymi badaniami spektroskopowymi i obliczeniami kwantowo-mechanicznymi.

Wyniki części przeprowadzonych badań zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopiśmie naukowych w postaci 2 artykułów, w których Pani S. E. Kutniewska jest pierwszym autorem. Pozostałe wyniki również w pełni zasługują na publikację. Doktorantka jest kierownikiem projektu NCN PRELUDIUM 13. Ma wizję dalszych badań naukowych.

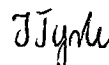
Pewne nieusatisfakcjonowanie można odczuwać w związku z drobnymi usterkami językowymi napotykanymi czasem w rozprawie. Jednak nie były one w stanie przesłonić mi rangi pracy.

Biorąc wszystko powyższe pod rozwagę, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Sylwii Ewy Kutniewskiej. Uzasadnienie tego wniosku przedstawiam również w osobnym dokumencie dołączonym do recenzji.

Wniosek końcowy

Na podstawie przedstawionej dysertacji stwierdzam, że Pani mgr Sylwia Ewa Kutniewska posiada ogólną wiedzę z zakresu chemii strukturalnej, krystalografii i inżynierii krystalicznej oraz potrafi samodzielnie prowadzić ambitne badania naukowe w tym zakresie. Rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego związków przełączalnych za pomocą bodźców zewnętrznych.

Rozprawa doktorska Pani mgr Sylwii Ewy Kutniewskiej spełnia wymagania obowiązującej Ustawy, w związku z czym wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do publicznej dyskusji nad rozprawą. Ponadto zgłaszam wniosek o wyróżnienie owej rozprawy doktorskiej.



Prof. dr hab. Ilona Turowska-Tyrk



**Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Sylwii Ewy Kutniewskiej
„Fotokrystalograficzne badania reakcji izomeryzacji grupy nitrowej
w wybranych kompleksach metali przejściowych”**

Pani mgr Sylwia Ewa Kutniewska przygotowała obszerną i kompleksową rozprawę doktorską. Przedstawiła w niej wartościowe wyniki trudnych i unikalnych badań fotokrystalograficznych, które przeprowadziła dla nowych związków koordynacyjnych. Związki te, jak się okazało na podstawie badań, są przełączalne w relatywnie wysokich temperaturach. W ramach pracy Doktorantka wyznaczyła wyjątkowo dużą liczbę struktur krystalicznych, z których część charakteryzowała się nieuporządkowaniem, co podwyższało stopień trudności udokładnień. Studia krystalograficzne i fotokrystalograficzne wsparła rozbudowanymi badaniami spektroskopowymi i obliczeniami kwantowo-mechanicznymi.

Wyniki części przeprowadzonych badań zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach naukowych w postaci 2 artykułów, w których Pani S. E. Kutniewska jest pierwszym autorem. Pozostałe wyniki również w pełni zasługują na publikację. Doktorantka jest kierownikiem projektu NCN PRELUDIUM 13. Ma wizję dalszych badań naukowych.

Pewne nieusatisfakcjonowanie można odczuwać w związku z drobnymi usterkami językowymi napotykanymi czasem w rozprawie. Jednak nie były one w stanie przesłonić mi rangi pracy.

Biorąc wszystko powyższe pod rozwagę, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Sylwii Ewy Kutniewskiej.

Prof. dr hab. Ilona Turowska-Tyrk



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wroclaw

www.pwr.edu.pl