



UNIwersytet
OPolski

WYDZIAŁ CHEMII
ul. Oleska 48, 45-052 Opole
Tel. 77 452 71 00
Faks 77 452 71 01
chemia@uni.opole.pl
www.chemia.uni.opole.pl

dr hab. Bartosz Zarychta, prof. uczelni
Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii,
Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej
e-mail: Bartosz.Zarychta@uni.opole.pl

Opole, 15.02.2024 r.

RECENZJA

Rozprawy Doktorskiej mgr Kamili Pruszkowskiej

Pani mgr Kamila Pruszkowska przedstawiła Radzie Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Warszawskiego rozprawę doktorską, zatytułowaną *Synteza i badania strukturalne czterokoordynacyjnych kompleksów Ni(II) z ligandami enaminokeetonowymi oraz produktów ich reakcji z aminami heterocyklicznymi*. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Michał Cyrański. Pismem z dnia 27 grudnia 2023 roku Przewodniczący Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Warszawskiego, prof. dr hab. Paweł Kulesza poprosił mnie, o zrecenzowanie ww. rozprawy doktorskiej.

Pani magister Pruszkowska podejmuje w swej dysertacji ważny i aktualny temat projektowania oraz analizy strukturalnej nowych związków koordynacyjnych, które mogą ulegać zjawisku przełączania spinowego. W tym celu wybrała jako obiekt badań czterokoordynacyjne związki kompleksowe niklu (II) typu ONNO. Związki tego typu mają potencjalne zastosowanie praktyczne jako sensory molekularne, nośniki pamięci, nanomateriały funkcjonalne lub przełączniki. Jako metody badawcze do przeprowadzenia badań Autorka wybrała: rentgenografię strukturalną, termogravimetrię, skaningową kalorymetrię różnicową, spektrofotometrię UV-VIS, magnetyczny rezonans jądrowy oraz obliczenia statyczne metodą DFT.

Praca jest klasyczną dysertacją, zbudowaną w sposób tradycyjny. Obejmuje ona 222 strony. Rozprawę tworzy sześć rozdziałów. Rozpoczynają ją rozdziały poświęcone

założeniom i celom pracy; przeglądowi literaturowemu oraz metodyce badań. Kolejny rozdział to część główna dysertacji, w której na 114 stronach Doktorantka przedstawia wyniki prowadzonych badań. Końcowe rozdziały to podsumowanie wyników i wnioski, podsumowanie w języku angielskim, załączniki oraz bibliografia licząca 182 pozycje literaturowe. Dodatkowo Autorka zamieściła wykaz używanych skrótów i symboli oraz skróty pochodzące od nazw związków chemicznych, co w znaczący sposób ułatwiło lekturę dysertacji. Ogólnie rozprawa jest czytelna i układa się w logiczną całość.

Na wstępie Pani mgr Pruszkowska precyzyjnie i merytorycznie formułuje „Założenia i cel pracy” racjonalizując wybór obiektu badań. Przewodnią myślą tej części jest wykazanie wagi podejmowanych analiz w świetle badań podstawowych, analizy strukturalnej a także oczekiwań technologii przemysłowej, aluzyjnie nawiązując do znanej i istotnej koncepcji „Zielonej chemii”.

W rozdziale zatytułowanym „Przegląd literaturowy” Autorka w ośmiu podrozdziałach rzeczowo wprowadza czytelnika w tematykę swojej pracy. Na podstawie literatury przedstawia ogólną charakterystykę strukturalną badanej grupy związków, opisuje zagadnienia dotyczące jonu centralnego, ligandów, teorii wyjaśniającej budowę elektronową atomu centralnego związków kompleksowych. W trzech ostatnich podrozdziałach Doktorantka opisuje wiele przykładów związków, zarówno historycznych jak i z najnowszej literatury przedmiotu, należących do badanej grupy. Rozdział dotyczący metodyki badań bezdyskusyjnie wskazuje, iż Pani mgr Pruszkowska posługując się swobodnie zaawansowaną terminologią doskonale zna zastosowane metody badawcze. Są one opisane w sposób krótki, aczkolwiek merytoryczny i oddający sedno.

Kolejny rozdział pt. „Badania własne” stanowi najbardziej rozbudowaną i najważniejszą część pracy. Składa się on z trzech części. W pierwszej opisane zostały otrzymane czterokoordynacyjne związki kompleksowe Ni(II) pod względem ich trzyetapowej syntezy, analizy rentgenostrukturalnej a także obliczeń metodą DFT. Autorka otrzymała trzynaście związków, z których dziewięć udało się wykrystalizować w postaci zdatnej do badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Opisy strukturalne badanych związków, podobnie jak w przypadku następnego podrozdziału, jest prawidłowy i zgodny ze standardami krystalograficznymi.

Druga część rozdziału poświęcona jest badaniom strukturalnym produktów syntezy wyjściowych związków kompleksowych z serią wybranych heterocyklicznych związków aromatycznych. Tu możemy dostrzec tytaniczny wręcz wysiłek Doktorantki jaki włożyła w swoje badania. Nie znalazłem dokładnej liczby syntezowanych/otrzymanych związków, niemniej jednak posługując się prostą matematyką można policzyć, iż wykonano ponad dwieście syntez nie licząc powtórzeń. Warto również zwrócić uwagę, że część syntez/kryształizacji wykonana została w komorze beztlenowej. Autorka scharakteryzowała strukturalnie 22 związki kompleksowe. Niektóre z nich cechowały się nieuporządkowaniem atomów w strukturze. Zagadnienie to nie pozostaje bez znaczenia, gdyż zwykle przysparza ono nawet doświadczonym eksperymentalnie krytalografom wielu kłopotów. Modelowanie nieporządku powinno być wykonane ze szczególną starannością i z zachowaniem tzw. fizykalności całości modelu, a to na przykład prawidłowej geometrii nieuporządkowanych fragmentów. Autorka nie dołączyła do swojej rozprawy ani bazy plików *cif* (*Crystallographic Information File*) w formie elektronicznej ani listy numerów depozytu struktur z krytalograficznej bazy danych CSD (*Cambridge Structural Database*) co utrudniło dokładne sprawdzenie jakości badanych struktur krytalicznych. Niemniej jednak po wnikliwej analizie parametrów statystycznych umieszczonych w załączonych tabelach z danymi krytalograficznymi można stwierdzić z dużym prawdopodobieństwem, że dane zostały zmierzone i zredukowane, a modele rozwiązane oraz udokładnione z najwyższą starannością i zgodnie ze sztuką.

W tym miejscu ciekawi mnie czy Autorka rozważała problem typu nieporządku. Fakt, iż pomiary XRD były wykonywane w niskiej temperaturze (100 lub 130 K) wskazuje na jego statyczny charakter. W przypadku niektórych związków kompleksowych z choćby etylenodiaminą jako ligandem, obserwowana jest dynamika części etylenowej poprzez zmianę konformacji pomiędzy izomerami δ i λ . Czy podjęto próbę pomiaru DSC w szerokim zakresie temperatur (także znacznie poniżej temperatury pomiaru XRD) w celu znalezienia ewentualnych przejść fazowych związanych z zamrażaniem ruchów reorientacyjnych nieuporządkowanych fragmentów cząsteczek?

W opisach strukturalnych Autorka stwierdza wielokrotnie cyt. „w strukturze brak jest obecnych wiązań wodorowych”, jest to dość arbitralne stwierdzenie, zwłaszcza w przypadku funkcjonowania wielu różnych definicji wiązania wodorowego.

Jednocześnie rozumiem, iż chodzi tu o „klasyczny” rodzaj tego oddziaływania, co zostało zaznaczone w podsumowującym rozdziale dysertacji.

Mam również drobną uwagę co do analizowanych powierzchni Hirshfelda. To znany problem, iż oprogramowanie (*CrystalExplorer*) nie radzi sobie dobrze ze strukturami nieuporządkowanymi, podobnie jak w przypadku oprogramowania do obliczeń kwantowo-mechanicznych a zwłaszcza w układach periodycznych. Prostem rozwiązaniem tego stanu jest użycie oddzielnie części nieuporządkowanych, a w przypadku nieporządku z udziałem elementów symetrii, zmiany grupy przestrzennej lub układu krystalograficznego na grupę/układ niżej symetryczny. Oczywiście w tym przypadku musimy mówić bardziej o szacunkowych danych wynikowych, ale w związku z faktem, że nieuporządkowane atomy leżą zwykle bardzo blisko siebie taki szacunek również może wnieść istotne informacje do wysunięcia bardziej ogólnych wniosków.

Jednym z otrzymanych związków jak to nazywa Autorka o „nietypowej” strukturze jest związek o symbolu C3_H_Ni_DMAP, czyli wyjściowy związek koordynacyjny Ni (II) z ligandem kleszczowym ONNO oraz z aksjalnie skoordynowanymi ligandami 4-dimetyloaminopirydyna. Część symetrycznie niezależna komórki elementarnej w tej strukturze składa się z dwóch cząsteczek związku kompleksowego, przy czym w jednym z nich ligand 4-dimetyloaminopirydyna jest skoordynowany przez aminowy atom azotu, a nie jak w pozostałych przykładach przez pirydynowy. Choć nie ma w tym nic dziwnego, iż amina i jej pochodne są „dobrymi” ligandami, to rzeczywiście tutaj taka konfiguracja jest nieco zaskakująca. Ciekawi mnie tu informacja o stopniu pirymidyzacji owego aminowego atomu azotu, czyli jak bardzo wolna para elektronowa atomu jest „wystawiona” do utworzenia wiązania.

Trzecia część rozdziału poświęcona została badaniom NMR, UV-VIS oraz obliczeniom metodą DFT. Pierwsze dwie metody Doktorantka słusznie zastosowała w celu potwierdzenia obserwacji, iż pirydyna nie reaguje z grupą związków oznaczonych jako C2_R_Ni czyli z łącznikiem etylenodiaminowym. Natomiast badania metodami DFT pozwoliły Autorce skorelować stabilność konformerów w zależności od orientacji ligandów aksjalnych jak również wysunąć wniosek, iż podstawniki elektronodonorowe w ligandach znacznie ułatwiają ich koordynację.

Ostatni rozdział przedstawionej mi do recenzji rozprawy obejmuje syntetyczne podsumowanie badań z uwzględnieniem najważniejszych wyników i wniosków.

Podsumowując, Autorka prezentuje bardzo ciekawe wyniki. W sposób naukowo poprawny i przekonywujący opisuje właściwości strukturalne badanych związków. W mojej opinii Pani mgr Pruszkowska wykazała się bardzo ważną umiejętnością wysuwania właściwych wniosków (zarówno szczegółowych jak i ogólnych) popartych silnym uzasadnieniem.

Uwagi techniczne:

- (i) Symbolika międzynarodowa grup przestrzennych w krystalografii opiera się o zasadę, w której wszystkie symbole literowe są pisane czcionką pochyłą. Autorka stosuje tę zasadę tylko do symboliki sieci Bravais'go. Podobnie z symbolem grupy przestrzennej $P\bar{1}$, który powinien być zapisany ze znakiem minus nad symbolem osi jednokrotnej.
- (ii) Kandydatka w rozprawie jako separator dziesiętny stosuje znak kropki zamiast przecinka.
- (iii) Str. 17. Autorka pisze o tzw. „*formie sześćiennej*” struktury błękitu pruskiego. Brzmi to dość niejednoznacznie, powinno być zastąpione przez „strukturę podwójnego perowskitu”.
- (iv) Str. 99. Autorka używa określenia „*inertny*” *ligand*. W przypadku związków kompleksowych określenie *inertny* zarezerwowane jest ściśle dla cząsteczek kompleksu i powiązane z kinetyką reakcji. Choć nie uważam tego za duży błąd, w tym przypadku użycie zamiennego słowa mogłoby być wskazane.
- (v) Autorka wielokrotnie stosuje słowo „nieporządk”, brzmi to sztucznie, użycie tego słowa globalnie w liczbie pojedynczej jest bardziej poprawne w odniesieniu do nieuporządkowanej struktury krystalicznej.
- (vi) Str. 118. Cyt. „*Nieporządki te zostały rozwiązane*” tu również uwaga zwyczajowo-semantyczna, nieporządek jest modelowany, ponieważ struktura jest już rozwiązana. Choć znów trudno się nie zgodzić, iż modelowanie nieporządku struktury przypomina „rozwiązywanie” zagadki z pogranicza chemii, fizyki i matematyki.
- (vii) Str 153. Powtórzenie „w grupie”.
- (viii) Str. 170., Rys 127. Opis osi powinien być w języku polskim.
- (ix) Str. 184. Jest RSM zamiast RMS

Odnalazłem również znikomą ilość pomyłek edytorskich (dla przykładu tylko trzy sierotki) co jak na tak obszerny tekst jest imponujące i nie pozostawia wątpliwości, iż rozprawa została przygotowana w sposób staranny. Powyższe potknięcia nie zakłócają lektury rozprawy i nie umniejszają wysokiej wartości merytorycznej recenzowanej przeze mnie pracy. Niemniej jednak chciałem zauważyć, iż jestem zwolennikiem drukowania ostatecznej wersji rozprawy doktorskiej dopiero po ukończeniu wszystkich etapów uzyskania stopnia naukowego doktora.

Reasumując: Stwierdzam, iż rozprawa doktorska mgr Kamili Pruszkowskiej zawiera istotne elementy nowości naukowej. Doktorantka w sposób profesjonalny postawiła problem badawczy, wykazała się biegłością w zakresie prezentowanej tematyki przedmiotu oraz warsztatu z zakresu chemii strukturalnej i ciała stałego, analizy wyników i profesjonalnej ich prezentacji, dowodząc tym samym swej dojrzałości naukowej. Uważam, że uzyskane przez nią wyniki stanowią znaczący wkład w rozwój chemii i są inspirujące do podjęcia dalszych badań. Pomimo przedstawionych uwag uważam, że rozprawa doktorska została przygotowana z należytą starannością.

Wobec powyższego stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Kamili Pruszkowskiej spełnia warunki określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017r. poz. 1789) jak również stosowne zapisy ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. Z 2018 r. poz. 1668). Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Warszawskiego, o dopuszczenie Pani mgr Kamili Pruszkowskiej do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

Opole, 20.02.2024
Zbuntou Jurek