

CeNT UW, Warszawa, 7 sierpnia 2023

RECENZJA
rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Krzesimira Korony

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Krzesimira Korony, zatytułowana „*Synteza, badanie budowy i reaktywności formamidynowych i bis(β -diketoiminowych) kompleksów żelaza i wanadu*”, wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Janusza Lewińskiego, zawiera opis badań eksperymentalnych i teoretycznych dla około dwóch tuzinów jedno-, dwu- i wielocentrowych kompleksów tych metali (de facto więcej, ale dwadzieścia dwa zostały scharakteryzowane strukturalnie). Praca napisana została w języku polskim.

Pan mgr. inż. Korona za naczelny cel pracy postawił sobie syntezę i charakterystykę nowych wielocentrowych kompleksów wspomnianych dwóch metali przejściowych, oraz studia ich reaktywności, w szczególności wobec CO₂, CS₂, N₂, O₂ i H₂O. Tym samym wypełniane jest podstawowe zadanie chemii, które polega właśnie na syntezie nowych związków chemicznych i zrozumieniu ich cech fizykochemicznych oraz reaktywności. Inspiracją do tych studiów były, jak się wydaje, wyniki literaturowe kilku grup zagranicznych a nie np. uprzednio wykonane obliczenia kwantowomechaniczne, które mogłyby jakąś ciekawą reaktywność sugerować. Z kolei skoncentrowanie się na reaktywności związków względem CO₂ i N₂ wpisuje się w modny i ważny trend badań nad aktywacją tych niereaktywnych, bardzo trwałych cząsteczek chemicznych. Badania reaktywności w stosunku do CS₂ służyły głównie celom porównawczym (a także dawały wkład do propozycji mechanizmów reakcji). Z kolei studia reaktywności względem tlenu i wody wykonuje się raczej rutynowo w stosunku do reaktywnych związków metali na relatywnie niskich stopniach utlenienia, preparowanych z użyciem technik Schlenka, gdyż pozwalają one zrozumieć ograniczenia praktyczności tej chemii i dają wgląd w potencjalne niebezpieczeństwo pracy z takimi układami. Nie jest dla mnie wszakże jasne dlaczego autor zdecydował się badać metale tak odległe jak Fe i V – ich studia porównawcze

są raczej rzadkie. Tematyka w każdym razie wpisuje się w bardzo bogatą tematycznie chemię typową dla zespołu p. prof. Lewińskiego.

Same metody syntezy kompleksów są raczej rutynowe; dość standardowa jest także charakterystyka produktów reakcji, typowa dla zaawansowanej chemii metaloorganicznej w XXI w. Obejmuje ona analizę spaleniową, spektroskopię w podczerwieni, analizy strukturalne (rentgenowskie), a także woltamperometrię cykliczną, spektroskopię Mössbauera (metoda raczej rzadko stosowana, ale nieoceniona dla układów zawierających żelazo), analizy magnetochemiczne i termochemiczne, oraz obliczenia kwantowo-mechaniczne (dla niektórych układów). Przy tej okazji warto zauważyć, że doktorant wykonywał syntezy kompleksów i analizy ich reaktywności, oraz (zapewne) niektóre z analiz instrumentalnych. Badania rentgenowskie z użyciem monokryształów, spektroskopii Mössbauera, badania magnetochemiczne oraz obliczenia kwantowomechaniczne były wykonywane przez inne osoby, często z innych ośrodków naukowych. Dla całkowitej jasności obrazu sytuacji, chciałbym poprosić doktoranta o doprecyzowanie kto wykonywał: udokładnienia struktur krystalicznych, rentgenowskie pomiary proszkowe, badania z użyciem spektroskopii IR, UV-vis, oraz NMR, pomiary elektrochemiczne i termogravimetryczne oraz analizę elementarną.

W mojej opinii, najciekawsze z uzyskanych przez p. mgr. inż. Koronę wyników to:

- I. Zaobserwowanie znacznej różnicy w strukturze kompleksów dwucentrowych Fe(II) ligandami formamidynowymi wskutek dość subtelnej modyfikacji podstawnika przy atomie N, z fenylu na *p*-tolil; wynik taki wiąże się, jak się wydaje, z różnicami w geometrii słabych oddziaływań między tymi terminalami ($\pi \dots H$ oraz $\pi \dots \pi$);
- II. Udana redukcyjna 2e aktywacja cząsteczek CO₂ i CS₂ przez dwucentrowe kompleksy Fe(II);
- III. Przypadkowa, jak się wydaje, synteza ciekawych klastrów sześćo-metalicznych żelaza na niskim i niecałkowitym stopniu utlenienia, w tym związku z kationem K⁺ koordynowanym przez zrąb Fe₆;

IV. Obserwacja odwodornienia atomów C w pozycji β , w trakcie tworzenia w/wym. klastrów, co może (lecz nie musi) wskazywać na katalityczne właściwości produktu pośredniego reakcji. Odwracalne odwodornienie węglowodorów jest intensywnie badane ze względu na możliwe zastosowania związków organicznych do magazynowania wodoru, zaś dehydrogenazy bakteryjne zawierają w centrum aktywnym właśnie żelazo.

Niedociągnięcia, jakie dostrzegłem w pracy są drobne i wynikają zapewne z niedokładnej auto-korekty autora, lecz dla porządku je wymienię (w porządku pojawiania się w tekście):

1. Na str. 20 autor sugeruje, że siła wiązania M-M rośnie idąc w dół danej grupy Układu Okresowego, wskutek bardziej rozmytego charakteru orbitali atomowych d cięższych pierwiastków; autor sugeruje ponadto, że rozmycie orbitali d zwiększa efektywność ich nakładania. Choć autor powołuje się na literaturę, nie jestem do takiej argumentacji przekonany. W ogólności, zwiększanie siły wiązań chemicznych w kierunku w dół danej grupy jest anomalne – inaczej mielibyśmy bardzo silne wiązania Pb-Pb, i bardzo słabe C-C, a jest dokładnie na odwrót. Co więcej, to nie rozmycie gęstości elektronowej („rozmiar” orbitalu) musi decydować o sile wiązania, bo przy odpowiedniej odległości międzyatomowej całka nakrywania obu typów orbitali (dwóch skontraktowanych i dwóch bardziej rozmytych) może być identyczna (na co wskazuje matematyczna operacja jednokładności). Wiązałbym zatem obserwowane w eksperymencie zależności z różną liczbą punktów węzłowych funkcji falowych odpowiadających różnym typom orbitali 3d, 4d i 5d (co z pewnością ma wpływ na całki nakrywania i to w dość złożony sposób w funkcji odległości międzyatomowej) a także na różny udział orbitali walencyjnych s w wiązaniach chemicznych (relatywistyczna stabilizacja orbitali s jest bardzo silna dla metali szóstego okresu, zaś hybrydyzacja sd^n znacznie wpływa na całki nakrywania).

2. Również na str.20 autor pisze o tym, iż „dla metali na stopniu utlenienia +III i większych obserwujemy zmniejszenie promienia jonowego” (jak można się domyślić w stosunku do tych samych metali na niższych stopniach utlenienia) „a co za tym idzie słabsze nakładanie się

orbitali odpowiedzialnych za wiązanie M-M”. Zdanie to jest ogólnie nieprawdziwe, ale prawdziwe np. w nietypowej sytuacji, w której odległość M-M jest identyczna w obu kompleksach (tymczasem nie ma żadnego powodu, by tak było). Kluczowe jest (i o tym autor wspomina dalej) elektrostatyczne odpychanie między dodatnio naładowanymi zrębami więc można było myśl wyrazić jaśniej i odwrotnie rozłożyć akcenty.

3. Na str.23 w diagramie orbitali molekularnych jest błąd albo w ładunku dla zrębu V_2 albo w liczbie narysowanych schematycznie elektronów.

4. Na Rys.9 dla związku T28 autor zapomniał zapewne dorysować symboli chemicznych Fe, rysunek sugeruje obecność atomów węgla w układzie spiro.

5. Na Rys.55 wymienione są procesy redoksove dla klastra Fe_6 , lecz w tekście podane są zupełnie inne jego ładunki formalne niż na rysunku; warto trzymać się jednej konwencji i albo konsekwentnie uwzględniać ładunki ligandów, albo nie.

6. Na str.112 autor pisze, iż odległości Fe-Fe przekraczające 3.6 \AA jednoznacznie wykluczają oddziaływania M-M; nie mogę się z tym zgodzić; wykluczają one jedynie obecność „normalnego” wiązania chemicznego, ale z pewnością nie wykluczają słabych oddziaływań, w szczególności oddziaływań magnetycznych przez przestrzeń.

7. Na Rys.82 autor rysuje atom wodoru przy atomie azotu w tylko jednym ligandzie w produkcie **27** mimo, iż w tekście wspomina o dwóch identycznych protonowanych ligandach.

Poważniejszych niż te błędów merytorycznych nie dostrzegam.

Niestety, mam wiele uwag do nomenklatury fachowej i języka polskiego – strona językowa jest w ogóle najsłabszą częścią tej pracy. Rażą liczne i niepotrzebne kalki z języka angielskiego także tam, gdzie odpowiadające im polskie zwroty są dobrze utrwalone w literaturze naukowej. Obecnych jest mnóstwo innych błędów składniowych czy wręcz utrudniających zrozumienie oraz niefortunnych zwrotów. Oto nieco przykładów: „wspieranie wiązań”; „fiksacja” zamiast

„wiązanie” azotu; „spolaryzowane wiązanie spowodowało” zamiast „polaryzacja wiązania spowodowała”; „ratio znacząco maleje” zamiast „stosunek znacząco maleje”; „multidentny” zamiast „wielokleszczowy”; „wprowadzanie par pentanu (...) z wydajnością 65%”; „modyfikacje kompleksowa do symetrii D_{4h} ”; „niezdegenerowany stan podstawowy jest podwójnie zdegenerowanym stanem”; „okupacja” zamiast „zajętość” lub „zapełnienie” orbitali; „molekuły okupują” zamiast „cząsteczki zajmują”; „abstrakcja” zamiast „odszczępienie”; „kubiczny” zamiast „regularny”; „charakteryzacja” zamiast „charakterystyka”; „stała sprzężenia wymiany” zamiast „stała sprzężenia magnetycznego” lub „stała wymiany/nadwymiany magnetycznej” (zważmy, że jest tu obecna tak bezpośrednia wymiana jak i nadwymiana poprzez ligand); drgania „asymetryczne” zamiast „antysymetryczne”; „wiązania leżą” zamiast „długości wiązań przyjmują wartości”; koordynacja „centr” zamiast „centrów” metalicznych, „podobne poziomy energetyczne orbitali” zamiast „podobne energie orbitali”, itd. Nadto, autor ma predylekcję do nadużywania słów: niezwykle/-le/-ły i unikalne/-y czy unikatowe/-y.

Mam również garść drobnych sugestii i poprawek merytorycznych.

- (i) Tworzenie karbaminianów i izocyjanianów w wyniku insercji CO_2 w wiązania N-C amin jest mało spektakularne i znane od bardzo dawna; nawet w przypadku takich reagentów jest ono zbyt drogie by móc mówić o zastosowaniu tej metody na masową skalę do wychwytu CO_2 . Potrzebne są sprytniejsze i tańsze metody aktywacji, np. prowadzące do mrówczanów, itp.
- (ii) Dyskusja na str.40 dotycząca $\Delta E/\Lambda_{\max}$ pomija wagę przyciągającego oddziaływania elektron-dziura w stanie wzbudzonym (MMCT), które może być silnie zależne od rodzaju kationów tworzących wiązanie chemiczne. W ogólności energia wzbudzenia jest zawsze mniejsza niż wartość, której można by oczekiwać z wartości potencjałów redox.
- (iii) Na str.80 autor dyskutuje „pokrywanie się” dyfraktogramów proszkowych mając zapewne na myśli ich znaczne podobieństwo, ale nie identyczność. Jeśli ma miejsce izostrukturność związku badanego ze znanym, to co uniemożliwiło autorowi

- rozwiązanie struktury? Wszak dysponował on idealnym modelem startowym. Ta sama uwaga stosuje się do kompleksów **23** i **22**.
- (iv) Fakt, iż kompleks **3** nie wykazywał reaktywności względem CO₂ ani N₂ może się tłumaczyć tym, iż THF zbyt silnie koordynuje ten kompleks. Zewnątrzsferowa reakcja redoksowa nie powinna w tym przypadku zachodzić (i N₂ i CO₂ mają ujemną energię powinowactwa elektronowego), więc koordynacja tych (zwykle słabo oddziałujących) cząsteczek do kompleksu jest niezbędna do zajścia reakcji.
- (v) Szkoda, że nie było możliwości wsparcia postulowanych mechanizmów reakcji za pomocą obliczeń kwantowomechanicznych; rozumiem jednak kłopoty metodologiczne jak i techniczne, związane z wielkością i stopniem złożoności układów. Byłbym jednak bardziej przekonany do sugerowanych mechanizmów, gdyby oczekiwane produkty uboczne (np. CO, izocyjanian, etc. – w zależności od reakcji) zostały zidentyfikowane w eksperymencie.
- (vi) Szkoda również, że badania z użyciem metody TGA-DSC nie były sprzężone z analizą gazu wydzielanego, choćby w postaci spektrometrii mas – wówczas spekulacje nt. tożsamości chemicznej uwalnianych cząsteczek nie byłyby konieczne.
- (vii) Myślę, iż nieoczekiwane różnice w przebiegu reakcji redoksowych dla kompleksów **22** i **23** różniących się wyłącznie z pozoru mało istotnym łatwo odchodzącym ligandem (Cl⁻ vs. Br⁻) oraz fakt, iż natura chemiczna produktów jest nieoczekiwana, mogą stanowić cenną naukę dla młodego badacza. Po pierwsze, rezultat ten ma charakter przypadkowego. Właśnie w ten sposób, a nie dzięki przemyślnemu ludzkiemu planowaniu, powstała olbrzymia część fascynujących wyników naukowych! Po drugie, mimo homologiczności ligandów halogenkowych, produkt jest inny. Jak widać, w chemii, rozwijającej się obecnie bardzo szeroko i głównie horyzontalnie, jest nadal miejsce na niespodzianki wymagające pogłębionych analiz.
- (viii) Struktura krystaliczna produktu **26** jest doprawdy fascynująca. Moją uwagę zwracają anomalnie krótkie wiązania Fe-K (ok. 2.48 Å i ok. 2.62 Å) i nietypowa liczba koordynacyjna potasu (2 ?). Zwróćmy uwagę, iż kowalencyjne wiązanie Fe-K musiałyby

mieć długość ok. 3.35 Å, a odległość rzędu 2.3 Å (dość bliska eksperymentalnej) byłaby typowa dla dwóch ogołoconych z elektronów kationów (Fe(II) i K(I)) co po pierwsze nie ma tu miejsca, a po drugie jest niekorzystne z punktu widzenia elektrostatyki. Odczuwam niedosyt związany z niedostatecznym teoretycznym opisem kompleksu **26**, szczególnie w analizie porównawczej z **25**, a także z brakiem studiów widm elektronowych obu związków chemicznych (walencyjność Fe mieszana czy pośrednia? T.j. *mixed* czy *intermediate*?). Można wyobrazić sobie także elektro- lub chemo-syntezę monoanionu związku **25**, wyłapującego z roztworu kationy K⁺. Rodzi się zatem pytanie, na ile ten wychwyt może być selektywny (wśród np. litowców).

W konkluzji chciałbym podkreślić, iż rozprawa doktorska pana mgr inż. Krzesimira Korony – poza dostarczeniem wartościowych rzetelnych wyników badawczych – pozwala postawić nowe wartościowe pytania. Wszystkie wyniki są bardzo dobrze zawieszane w literaturze przedmiotu a reaktywność i cechy fizykochemiczne porządnie dyskutowane w oparciu o profesjonalnie rozwiązane struktury krystaliczne. Jeden z wyników zdołał wzbudzić moja żywszą uwagę, co w drugiej połowie życia nie przytrafia mi się często. Wyniki badań p. Korony opisane zostały w postaci dwóch publikacji naukowych (w czasopismach *Chem. Eur. J.* oraz *Dalton Trans.*) a kolejna są, jak deklaruje autor, w przygotowaniu.

Jestem przekonany, iż rozprawa doktorska mgr. inż. Korony spełnia wszystkie formalne i merytoryczne wymogi stawiane przez Ustawę rozprawom doktorskim.



Prof. Wojciech Grochala