

Wrocław 12.09.2018 r.

Prof. dr hab. Mirosław Czarnecki

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Recenzja rozprawy doktorskiej:

"Badania wiązań wodorowych metodami spektroskopii oscylacyjnej w świetle spolaryzowanym na zorientowanych próbkach monokrystalicznych wybranych związków organicznych"

wykonanej przez mgr Katarzynę Palus-Skowron pod kierunkiem

dr hab. Mariusza Marchewki w Oddziale Badań Strukturalnych INTiBS PAN

Przedmiotem recenzowanej pracy doktorskiej była spektroskopowa charakterystyka wiązań wodorowych oraz przypisanie pasm w trzech kryształach: fumaran bis(2-amionopirydyny) kwas fumarowy (1:1), bis(4-hydroksybenzenosulfonian) piperazyny oraz jednowodny wodoroarsenian (V) piperazyny. Doktorantka podjęła również próby otrzymania kilku innych kryształów, jednak zakończyły się one niepowodzeniem. Podstawowym narzędziem badawczym była spektroskopia w zakresie średniej podczerwieni (MIR) oraz spektroskopia Ramana. Zarejestrowano zarówno widma w świetle spolaryzowanym na zorientowanych monokryształach jak również widma proszkowe. Widma eksperymentalne zostały porównane z widmami otrzymanymi za pomocą teorii funkcjonału gęstości (DFT) a zoptymalizowane struktury porównano ze strukturami krystalograficznymi pochodzącymi z literatury. Doktorantka dokonała również rozkładu energii potencjalnej (PED) oraz szczegółowego przypisania pasm dla wszystkich badanych związków. Ponadto, wykonała optymalizację geometrii kilku cząsteczek oraz analizę NBO, w celu wyznaczenia energii stabilizacji wiązań wodorowych. Analizując widma w świetle spolaryzowanym Doktorantka wykorzystała obliczone wartości wektorów dipolowych momentów przejścia dla poszczególnych drgań. Wykonała również pomiary dyfrakcyjne, aby wyznaczyć główne kierunki krystalograficzne oraz potwierdzić wartości stałych sieciowych.

Otrzymanie wiarygodnych informacji z widm oscylacyjnych wymaga dokonania poprawnego przypisania pasm do drgań poszczególnych fragmentów badanej próbki. Pomimo wielu metod ułatwiających tą procedurę takich jak pomiar widm w świetle spolaryzowanym, podstawienie izotopowe czy obliczenia teoretyczne, proces ten nie zawsze jest jednoznaczny i zawiera pewien margines błędu. Z jednej strony, znaczne nakładanie się pasm, rezonanse pomiędzy różnymi drganiami oraz oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe utrudniają prawidłową identyfikację pasm w widmach eksperymentalnych, a z drugiej strony widma obliczone teoretycznie, zwłaszcza w modelu oscylatora harmonicznego, niezbyt wiernie odtwarzają widma eksperymentalne. Stąd też istnieje wiele kontrowersji odnośnie przypisania niektórych pasm. Zatem zadanie, którego podjęła się Doktorantka nie jest trywialne i wymagało rozległej wiedzy teoretycznej oraz wielu umiejętności praktycznych.

Pracę otwiera **Streszczenie** w języku polskim i angielskim, po którym następuje **Cel pracy**. W tej części pracy Doktorantka skrupulatnie opisała co zrobiła, ale brakuje najważniejszej informacji - jaka była motywacja tych badań. Dlaczego do badań zostały wybrane te trzy związki i co je łączy? Czy są to pierwsze tego typu badania tych związków i czy badano podobne związki? **Wstęp teoretyczny** nie jest zbyt porywający i koncentruje się głównie na opisie stosowanej metodologii oraz wiązania wodorowego. Bardzo mało uwagi Doktorantka poświęciła na charakterystykę badanych związków. Do tej części pracy mam też kilka dodatkowych uwag. Wstęp teoretyczny zawiera wiele wzorów, jednak nie są one numerowane oraz nie wszystkie wielkości występujące we wzorach zostały zdefiniowane. Kolejna uwaga dotyczy cytowań literatury, które są nieuporządkowane (np. str. 5 - po [11-13] mamy [17], na str. 21 mamy [...76] a na str. 22 przeskakujemy do [138]!, str. 27 - po [128] mamy [142]). Na stronie 6 Doktorantka pisze: *"W przybliżeniu tym (oscylatora anharmonicznego) zależność energii potencjalnej jest opisywana funkcją wielomianową a nie jak w przypadku oscylatora harmonicznego funkcją kwadratową."* Po pierwsze, funkcja kwadratowa jest wielomianem drugiego stopnia a z kolei oscylator anharmoniczny jest opisywany funkcją Morse'a, która nie jest wielomianem. Na tej samej stronie znajduje się stwierdzenie, że *dla oscylatora anharmonicznego dozwolone są przejścia między poziomami różniącymi się liczbami kwantowymi o 2 i 3 (tzw. 1 i 2 nadton)*. Jest to tylko częściową prawdą, bowiem w modelu oscylatora anharmonicznego możliwe są również przejścia na wyższe poziomy oscylacyjne. W widmach NIR można zaobserwować pasma odpowiadające wyższym nadtonom. **Część eksperymentalna** zawiera większość informacji niezbędnych do oceny jakości otrzymanych danych. Brakuje mi tylko informacji o pochodzeniu i czystości

związków użytych do krystalizacji oraz czy były one wstępnie oczyszczane? Chętnie dowiedziałbym się też, jaka była wielkość kryształów użytych do pomiarów widm w świetle spolaryzowanym.

Główną część pracy stanowi rozdział zatytułowany **Wyniki i dyskusja**. Rozdział ten jest podzielony na trzy części, odpowiadające trzem badanym kryształom i zawiera bardzo dużo szczegółowych danych, które zostały zebrane w tabelach. Zanim zacznę ocenę merytoryczną tej części pracy muszę trochę ponarzekać na styl i formę prezentacji wyników. Praca zawiera liczne błędy literowe. Niektóre z nich są zabawne jak na przykład ten ze strony 124 gdzie zamiast "drGANIOM zGINAJĄCYM" mamy "drANIOM zGINAJĄCYM". Wiele rysunków jest słabej jakości, co utrudnia ich dokładną analizę. Podpisy na niektórych rysunkach są niekompletne - brakuje nazwy związku do którego się odnoszą (np. rys. 20, 23, 25, 34, 37, 38, 41). W tekście nie ma odniesień do numerów rysunków i tabel. Jednak największym problemem jest fakt, że położenia pasm podane w tekście oraz tabelach często różnią się od tych, które można odczytać z widm.

Pomimo tych trudności udało mi się odnaleźć pewne osiągnięcia naukowe w recenzowanej pracy. Do niewątpliwych osiągnięć Doktorantki należy zaliczyć otrzymanie odpowiedniej wielkości monokryształów, które mogły być użyte do pomiarów widm MIR i Ramana. Właściwa orientacja kryształów oraz pomiary widm w świetle spolaryzowanym również wymagały sporego doświadczenia. Kolejnym osiągnięciem było wykonanie obliczeń teoretycznych struktury i widm oscylacyjnych metodą DFT, teoretyczna analiza wiązań wodorowych metodą NBO oraz z użyciem teorii grafów. Jednak najważniejszym dokonaniem Doktorantki było przypisanie pasm w widmach proszkowych oraz w widmach monokryształów zarejestrowanych w świetle spolaryzowanym. W przypadku widm proszkowych Doktorantka posługiwała się obliczonymi wartościami PED a interpretując widma monokryształów w świetle spolaryzowanym odnosiła się do kierunkowych wektorów dipolowych momentów przejścia dla poszczególnych pasm, które zostały obliczone z danych krystalograficznych.

Jak już wspomniałem, Doktorantka podjęła się trudnego zadania. Jednak ten fakt nie może stanowić usprawiedliwienia wszystkich błędów i niedociągnięć, które zawiera recenzowana praca. Oto kilka przykładów:

1. W tabeli 9 słabe pasmo przy 2358 cm^{-1} zostało przypisane do drgania $\nu\text{O-H}\cdots\text{O}$. Pasma to nie było obserwowane na widmie pokazanym na rysunku 7 i moim zdaniem pochodzi ono od CO_2 zawartego w atmosferze.

2. Na rysunku 8 pokazano widmo deuterowanego analogu fumaranu bis(2-aminopirydyny) kwas fumarowy (1:1). Jednak nigdzie nie znalazłem informacji, które grupy zostały zdeuterowane i należy jedynie domniemywać, że chodzi o grupy hydroksylowe i aminowe. Jeżeli tak jest rzeczywiście to dlaczego pasmo przy 1698 cm^{-1} w deuterowanym analogu zostało przypisane do drgania $\nu\text{NH}\cdots\text{O}$ (Tab. 8)?

3. Wydaje się mało prawdopodobne, że szeroka absorpcja w widmie proszkowym jednowodnego wodorooarsenianu (V) piperazyny w zakresie $2500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ pochodzi od drgań $\nu\text{OH}\cdots\text{O}$ pomiędzy cząsteczkami wody skoro w czystej wodzie pasmo to znajduje się przy ok. 3390 cm^{-1} . Ponadto, szeroka absorpcja z maksimum ok. 2500 cm^{-1} występuje również w widmie [fumaranu bis(2-aminopirydyny)] kwas fumarowy (1:1), który nie zawiera cząsteczki wody.

4. Przypisania pasm $\nu\text{OH}\cdots\text{O}$ oraz $\nu\text{NH}\cdots\text{O}$ dla jednowodnego wodorooarsenianu (V) piperazyny zawarte w tekście (str. 121) nie pokrywają się z tymi, które są w tabeli 26. Wg tabeli 26 pasma drgań $\nu\text{OH}\cdots\text{O}$ znajdują się w zakresie $3200\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ a pasma drgań $\nu\text{NH}\cdots\text{O}$ leżą w zakresie $2450\text{-}1940\text{ cm}^{-1}$. Z kolei w tekście mamy podane zakresy $3200\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ dla drgań $\nu\text{OH}\cdots\text{O}$ oraz $2200\text{-}1940\text{ cm}^{-1}$ dla drgań $\nu\text{NH}\cdots\text{O}$. Wskutek tego, przypisania pasm z zakresu $2600\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ pozostają niejednoznaczne.

5. Dlaczego wartości PED dla niektórych pasm przekraczają 100%? Rekordzistą jest pasmo przy 1192 cm^{-1} (Tab. 8), dla którego suma PED wynosi aż 111%. Takie nieracjonalne wyniki nieco podważają zaufanie do obliczonych wartości PED.

6. Eksperymentalne widma MIR oraz Ramana mniej lub bardziej różnią się od tych obliczonych teoretycznie. Wynika to między innymi z faktu, że obliczenia wykonywano dla izolowanej cząsteczki i nie wszystkie oddziaływania zostały uwzględnione. Jednak w pewnych przypadkach różnice są tak duże, że wymagają przedyskutowania. Pozostawienie takich informacji bez komentarza stwarza nieodparte wrażenie, że obliczenia teoretyczne są mało wiarygodne lub też przypisania pasm są błędne. Poniżej kilka przykładów:

- Na stronie 40 Doktorantka pisze, że w widmie teoretycznym w podczerwieni przy ok. 1900 cm^{-1} znajduje się pasmo drgań rozciągających grupy N-H zaangażowanej w wiązanie

wodorowe $\text{N-H}\cdots\text{O}$. W następnym zdaniu znajdujemy informację, że w widmie eksperymentalnym pasmo to znajduje się przy 3093 cm^{-1} .

- Inny przykład pochodzi ze strony 71 (drgania kationu piperazyniowego). Drganie rozciągające C-N w widmach eksperymentalnych leży przy $825/820\text{ cm}^{-1}$ (MIR/Raman), podczas gdy na widmie teoretycznym przy 1048 cm^{-1} .

- Na stronie 107 podano, że eksperymentalne pasma drgań $\nu\text{OH}\cdots\text{O}$ znajdują się przy ok. 3190 i 2912 cm^{-1} , podczas gdy na widmie teoretycznym leżą w zakresie $3698\text{--}3315\text{ cm}^{-1}$.

7. Wiele rozbieżności występuje pomiędzy przypisaniami pasm w widmach proszkowych i widmach w świetle spolaryzowanym. Np. pasmo przy ok. 960 cm^{-1} w widmie w świetle spolaryzowanym (Tab. 9) zostało przypisane do drgania $\delta\text{C=O}$, podczas gdy w widmie proszkowym (Tab. 8) pasmo to zostało przypisane do drgania δCN . Innym przykładem jest pasmo przy 786 cm^{-1} , które w widmie w świetle spolaryzowanym zostało przypisane do drgania δNH_2 , podczas gdy w widmie proszkowym do drgania γCOOH .

8. Dużo różnic znalazłem również pomiędzy literaturowymi przypisaniami pasm [3] a tymi dokonanymi przez Doktorantkę. Poniżej kilka przykładów z Tabeli 17. Pasma przy 1048 cm^{-1} zostało przypisane do drgania $\nu\text{C-C}$, podczas gdy przypisanie literaturowe jest $\nu_s\text{SO}_3$. Drganie δ pierścienia przy 567 cm^{-1} oraz drganie δCN przy 444 cm^{-1} mają literaturowe przypisanie $\delta_s\text{SO}_3$. Pasma przy 1365 cm^{-1} zostało przypisane do drgania $\delta\text{OH}\cdots\text{O}$ [3], podczas gdy Doktorantka przypisała to pasmo do drgania τCH_2 . Nawet jeżeli Doktorantka uważa, że jej przypisanie są bardziej wiarygodne to warto byłoby przedyskutować te różnice, tym bardziej, że dotyczą one przypisań opublikowanych w specjalistycznym czasopiśmie o międzynarodowym zasięgu.

9. Znaczące rozbieżności pomiędzy intensywnościami dla różnych kierunków, wyznaczonymi z widm w świetle spolaryzowanym, a kwadratami kosinusów kierunkowych wektorów dipolowych momentów przejść dla poszczególnych drgań nie zawsze można wytłumaczyć małą anizotropią otrzymanych kryształów. W wielu przypadkach różnice są tak duże, że wymagają dodatkowego komentarza.

10. W tabeli 26 znajduje się wiele pasm, które nie są widoczne na widmie w świetle spolaryzowanym (Rys. 36). W zakresie $1600\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ widać jedynie fluktuacje linii podstawowej a nie pasma, pomimo, że niektóre z nich (np. przy 1249 cm^{-1}) są deklarowane

jako pasma o średniej intensywności. Dlaczego nie zmieniono skali na osi Y tak, aby wszystkie deklarowane pasma były dobrze widoczne?

11. Dla [fumaranu bis(2-amionopirydyny)] kwas fumarowy (1:1) widma eksperymentalne i teoretyczne umieszczono na jednym rysunku (rys. 7), co znakomicie ułatwia analizę oraz porównanie wszystkich widm. Z drugiej strony, dla pozostałych związków widma eksperymentalne i teoretyczne zostały rozdzielone, moim zdaniem zupełnie niepotrzebnie.

12. Obliczenia prowadzono z użyciem modelu oscylatora harmonicznego (B3LYP) a następnie częstości drgań były mnożone przez 0.96. Dlaczego nie zastosowano modelu oscylatora anharmonicznego, np. z potencjałem typu B2PLYP? Metoda ta daje dużo dokładniejsze położenia pasm, które nie wymagają skalowania. Ponadto pozwala ona na uwzględnienie nadtonów oraz pasm kombinacyjnych, które bez wątpienia są obecne również w widmach z zakresu średniej podczerwieni. Najlepszym dowodem na obecność tych pasm jest fakt, że widma eksperymentalne w podczerwieni zawierają o wiele więcej pasm niż widma teoretyczne obliczone w modelu oscylatora harmonicznego (np. rys. 7).

Podsumowując najważniejszy rozdział pracy zatytułowany **Wyniki i dyskusja** muszę stwierdzić, że znajdują się w nim jedynie wyniki, podczas gdy dyskusja ma charakter szczątkowy. Ta część pracy ma charakter opisowy - tekst wiernie powtarza to, co jest zawarte w Tabelach. Moim zdaniem jest to zupełnie zbędne (redundancja informacji), zamiast tego Doktorantka powinna przedstawić wnioski wypływające z analizy danych. Taka forma pracy miałaby by dużo większą wartość i sens.

Próbie dyskusji otrzymanych wyników Doktorantka podjęła w rozdziale zatytułowanym **Wnioski końcowe**. W sposób syntetyczny omówiła różnice pomiędzy strukturalnymi i spektralnymi parametrami wiązań wodorowych typu $\text{OH}\cdots\text{O}$ i $\text{NH}\cdots\text{O}$ dla wszystkich badanych kryształów. Szkoda, że nie poszła krok dalej i nie wyjaśniła, jakie są przyczyny tych różnic. W rozdziale tym znajdujemy również omówienie wyników analizy NBO oraz zastosowanie teorii grafów do identyfikacji motywów wiązań wodorowych w badanych kryształach. Ciekawym fragmentem pracy jest dyskusja dotycząca porównania danych krystalograficznych ze strukturami obliczonym metodą DFT. Doktorantka omówiła również przyczyny stosunkowo niskiej anizotropii otrzymanych kryształów oraz jej wpływ na jakość widm w świetle spolaryzowanym.

Pomimo, że jest to niewątpliwie najlepiej napisana część pracy, Doktorantka nie ustrzegła się kilku pomyłek. Np. na stronie 132 pisze, że w widmach oscylacyjnych

wodoroarsenianu (V) piperazyny pasma pochodzące od drgań $\nu\text{OH}\cdots\text{O}$ znajdują się w zakresie $3700\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ a pasma drgań $\nu\text{NH}\cdots\text{O}$ leżą w zakresie $3190\text{--}3120\text{ cm}^{-1}$, co jest w sprzeczności z przypisaniami zawartymi w Tabeli 26. Co więcej, analiza rysunku 33 pokazuje, że w zakresie $3700\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ nie występują żadne pasma. Miałem nadzieję, że w tej części pracy zostaną przedyskutowane różnice i nieścisłości, o których wspomniałem wcześniej, jak chociażby w energii stabilizacji wiązań wodorowych otrzymanych z danych krystalograficznych oraz obliczeń NBO. Szkoda, że Doktorantka nie wspomniała o roli wiązań wodorowych typu $\text{C-H}\cdots\text{O}$ i $\text{C-H}\cdots\pi$ w badanych kryształach.

Nie rozumiem, dlaczego w **Załączniku 1** znajduje się publikacja, która nie dotyczy żadnego ze związków prezentowanych w pracy doktorskiej? W tym miejscu widziałbym raczej pracę nr 7 z **Wykazu publikacji**, która dotyczy [fumaranu bis(2-amionopirydyny)] kwas fumarowy (1:1). Są to jedyne wyniki zawarte w pracy doktorskiej, które zostały do tej pory opublikowane. Struktura oraz proszkowe widma oscylacyjne dla jednowodnego wodoroarsenianu (V) piperazyny zostały opublikowane w pracy [3]. Niektóre dane z tej pracy (np. Tab. 2 i 5) zostały wykorzystane w pracy doktorskiej bez cytowania (Tab. 14 i 16), pomimo iż Doktorantka nie jest współautorką tej publikacji.

Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym mówi, że rozprawa doktorska powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Problemem naukowym w tym przypadku była kompleksowa analiza wiązań wodorowych w trzech kryształach otrzymanych przez Doktorantkę. Pomimo wielu niedociągnięć, praca zawiera pewne elementy nowości naukowej. Doktorantka zastosowała znaną metodologię do kryształów, które jeszcze nie były badane (wg mojej najlepszej wiedzy). Tym sposobem otrzymała wyniki, które po gruntownej korekcie mogą stać się przedmiotem publikacji w specjalistycznych czasopismach. Aby otrzymać wyniki przedstawione w recenzowanej rozprawie, Doktorantka musiała opanować wiele różnych metod eksperymentalnych i obliczeniowych oraz wykazać się stosowną wiedzą.

Podsumowując, stwierdzam, że złożona rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz w Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Katarzyny Pawlus-Skowron do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Miroslaw Czacik