



Wrocław, 11.09.2018

**Dr hab. Wiktor Zierkiewicz,**  
Zakład Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Wrocławska  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław  
e-mail: wikt.zierkiewicz@pwr.edu.pl

## **Recenzja pracy doktorskiej mgr Katarzyny Pawlus-Skowron**

**pt. *“Badania wiązań wodorowych metodami spektroskopii oscylacyjnej w świetle spolaryzowanym na zorientowanych próbkach monokrystalicznych związków organicznych”***

Przedstawiona mojej ocenie rozprawa doktorska dotyczy analizy wybranych typów wiązań wodorowych na podstawie pomiarów dyfrakcyjnych, widm oscylacyjnych (proszkowych jak i na zorientowanych monokryształach) oraz obliczeń teoretycznych z wykorzystaniem funkcjonału B3LYP trzech kryształów: [fumaranu bis(2-aminopirydyny)] kwas fumarowy (1:1), jednowodnego wodoroarsenianu(V) piperazyny oraz bis(4-hydroksybenzenosulfonianu) piperazyny, których struktury krystaliczne były znane w literaturze.

Oceniana rozprawa zawarta jest na 150 ponumerowanych stronach, do których dochodzą strony: tytułowa, z podziękowaniami oraz spis treści. Na 27 stronach pracy omówione zostały zastosowane techniki badawcze a dyskusja otrzymanych wyników zajęła Autorce 100 stron, na których znalazło się 38 rysunków oraz 25 tabel. Na końcu rozprawy, na 4 stronach Autorka umieściła rozdział zatytułowany „Wnioski”, dalej znajduje się „Podsumowanie”, „Bibliografia” zawierająca 169 odnośników do pozycji literaturowych, „Spis rysunków i tabel” oraz dwa załączniki. Na ostatniej stronie dysertacji Pani mgr Katarzyna Pawlus-Skowron umieściła wykaz 7 publikacji, których jest współautorką.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wrocławska  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław  
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51  
Bank Zachodni WBK S.A.  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434

W najważniejszym rozdziale pracy doktorskiej dotyczącym prezentacji oraz dyskusji otrzymanych wyników materiał został zorganizowany dla każdego z omawianych związków w następujący sposób: wprowadzenie, omówienie struktury krystalicznej, dyskusja parametrów geometrycznych wiązań wodorowych, dalej porównanie wyników doświadczalnych z obliczonymi dla modelowego układu, dyskusja wybranych wyników analizy NBO, następnie omówienie i interpretacja widm IR i Ramana dla próbek proszkowych w oparciu o obliczone rozkłady energii potencjalnej drgań normalnych ze szczegółowym omówieniem drgań wiązań wodorowych, w końcu interpretacja natężeń przejść widmowych w widmach (IR, Ramana wykonanych w świetle spolaryzowanym na zorientowanych kryształach) w oparciu o kierunki wektorów dipolowych momentów przejścia.

Do najważniejszych osiągnięć przedłożonej mi do oceny rozprawy doktorskiej zaliczyłbym:

- wykonanie pomiarów widm IR i Ramana w świetle spolaryzowanym na zorientowanych próbkach monokrystalicznych,
- interpretację natężeń przejść widmowych w widmach (IR oraz Ramana) w oparciu o kierunki wektorów dipolowych momentów przejścia,
- przypisanie pasm w widmach proszkowych badanych związków w oparciu o obliczone rozkłady energii potencjalnej dla poszczególnych drgań normalnych.

Poziom merytoryczny rozprawy oceniam bardzo wysoko, ponadto praca napisana jest w sposób jasny i przejrzysty. W trakcie lektury ocenianej dysertacji nasuwają się pewne pytania i komentarze, a oto niektóre z nich:

- 1) Zastanawiam się dlaczego Autorka podając na str. 14 definicję wiązania wodorowego nie odwołała się do rekomendowanej w roku 2011 przez IUPAC definicji tego wiązania (Pure Appl. Chem., Vol. 83, No. 8, pp. 1637–1641, 2011). Doktorantka napisała, że podaje definicję z roku 2010 odwołując się do dwóch publikacji, którym nadała numery [38] oraz [39]. W pracy o numerze [38] pochodzącej z roku 2009 nie znalazłem definicji wiązania wodorowego takiej jaką podaje Autorka. Natomiast drugi z cytowanych artykułów o numerze [39] odnosi się co prawda do rekomendowanej przez IUPAC definicji wiązania wodorowego, ale jest to jedynie esej zawierający komentarz jednego z kilkunastu współautorów tej definicji.
- 2) Czytając dalej na str. 15 komentarz Autorki dotyczący podanej w dysertacji definicji wiązania wodorowego trudno się zgodzić, że „Definicja ta nie określa jednoznacznie warunków istnienia wiązania wodorowego, nie podaje żadnych kryteriów, jakie powinno spełniać to oddziaływanie, aby uznać je za wiązanie wodorowe”. Otóż nie, w rekomendowanej przez



IUPAC definicji wiązania wodorowego zostały podane niektóre kryteria mogące świadczyć o istnieniu tego wiązania oraz niektóre typowe właściwości charakteryzujące to wiązanie.

- 3) Z wyników dyskusji dla związku [fumarany bis(2-aminopirydyny)] kwas fumarowy (1:1) wynika, że zmierzono widma IR i Ramana deuterowanego analogu tego związku. Przez domniemanie należy przyjąć, że jest to analog N-D i O-D, a otrzymano go przez rekrystalizację oryginalnego związku z  $D_2O$ , ale takiego opisu brak w części eksperymentalnej.
- 4) Jak należy rozumieć zdanie ze str. 17, że „Silne wiązania wodorowe mają charakter oddziaływań silnie kowalencyjnych, ich energia jest większa od 15 kcal/mol”. ?
- 5) Nie zgadzam się ze stwierdzeniem ze str. 18, że utworzeniu wiązania wodorowego typu „blue shift” towarzyszy zmniejszenie intensywności pasma odpowiadającego drganiu rozciągającemu D-H. Znane są w literaturze przypadki, gdzie intensywność odpowiedniego pasma wzrasta.
- 6) Dlaczego obliczenia zostały wykonane tylko przy użyciu funkcjonału B3LYP bez uwzględnienia poprawki na oddziaływania dyspersyjne. Wiadomo, że funkcjonał B3LYP nie radzi sobie dobrze z opisem oddziaływań, w których energia dyspersyjna stanowi ważny składnik energii oddziaływania. Do tego typu oddziaływań należą np. wiązania wodorowe słabej mocy i w takich przypadkach wskazane byłoby użycie do obliczeń funkcjonału B3LYP z uwzględnieniem poprawki na oddziaływania dyspersyjne (np. D3).
- 7) W pracy, w celu porównania obliczonych teoretycznych częstości drgań harmonicznych z częstościami doświadczalnymi te pierwsze przemnożono przez jeden czynnik skalujący wynoszący 0.96. Wartość czynnika skalującego została zaczerpnięta z literatury (pozycja nr [130]). W pracy tej opublikowanej w 2012 roku w J. Mol. Struc., poświęconej dwóm chloropochodnym nitrotolenu, wyznaczono na kilku poziomach obliczeń czynniki skalujące (po dwa dla każdego poziomu obliczeń – jeden czynnik dla drgań rozciągających C-H i inny dla wszystkich pozostałych drgań). I tak na poziomie B3LYP/6-311++G\*\* wyznaczono czynnik skalujący 0.96 dla jednej pochodnej nitrotolenu (lub 0.955 dla drugiej pochodnej) dla drgań rozciągających C-H oraz drugi czynnik skalujący wynoszący 0.97 (lub 0.98 w zależności od pochodnej) dla wszystkich pozostałych drgań. W tym miejscu nasuwają się trzy pytania: pierwsze - dlaczego Autorka samodzielnie nie wyznaczyła czynników skalujących (tak jak uczynili to autorzy wspomnianego artykułu), drugie pytanie – dlaczego użyła tylko jednego czynnika skalującego i trzecie pytanie – dlaczego akurat tego użyła?
- 8) Analiza NBO pozwala między innymi na obliczenie energii oddziaływania pomiędzy wybranymi orbitalami. Energia ta jest proporcjonalna do kwadratu całki nakładania rozważanych orbitali, a odwrotnie proporcjonalna do różnicy energetycznej pomiędzy tymi

orbitalami. W żadnym wypadku energia nie może być utożsamiana z energią oddziaływania czy wiązania. Używane w pracy określenia typu „Drugim co do siły wiązania jest wiązanie wodorowe N1-H5...O3, którego energia stabilizacji wynosi 6,54 kcal/mol” (str. 37) mogą prowadzić czytelnika do błędnych wniosków dotyczących energii stabilizacji (wiązania) badanych układów. Np. str. 68 w przypadku bis(4-hydroksybenzenosulfonianu) piperazyny po dodaniu energii stabilizacji wiązań wodorowych otrzymamy niepokojąco wielką wartość energii stabilizacji całego układu wynoszącą 80.69 kcal/mol. To czego zabrakło moim zdaniem w pracy to obliczonych w sposób standardowy energii oddziaływania pomiędzy podukładami w rozważanych modelach badanych kryształów.

- 9) Kolejna uwaga dotyczy przypisania pasm na widmie [fumaranu bis(2-aminopirydyny)] kwas fumarowy (1:1), które uległy przesunięciu w wyniku deuterowania. Na str. 40 czytamy “Wskutek deuterowania pasma przy 2600 i 3093  $\text{cm}^{-1}$  uległy przesunięciu do 1950 i 1600  $\text{cm}^{-1}$ , stosunek izotopowy wynosi odpowiednio 1,33 i 1,90”. Ponieważ, dla drgania rozciągającego N-H/D stosunek izotopowy powinien w przybliżeniu wynosić pierwiastek kwadratowy z 2 zatem druga z podanych wartość wydaje się nieracjonalna. Gdyby jednak pasma przy 2600 i 3093  $\text{cm}^{-1}$  uległy przesunięciu do 1600 i 1950  $\text{cm}^{-1}$ , stosunek izotopowy wynosiłby wtedy odpowiednio 1,62 i 1,59. Wartości te wydają się bardziej racjonalne, notabene ostatnie zdanie na str. 40, tłumaczące strukturę ABC w widmie IR podaje sensowną propozycję stosunków izotopowych. Czytając dalej, w Tabeli 8 na str. 43, dowiadujemy się, że pasmo obserwowane przy 3093  $\text{cm}^{-1}$  Autorka przypisała jednak do  $\nu(\text{C-H})$ , więc nasuwa się pytanie czy dyskusja na stronie 40, dotycząca przesunięcia tego pasma (tam przypisanego do  $\nu(\text{N-H}\cdots\text{O})$ ) pod wpływem deuterowania ma sens?
- 10) Widmo IR na Rys. 8 (str. 42) wykazuje obecność pasm np. 2493, 2276  $\text{cm}^{-1}$ , których brak w Tabeli 8.
- 11) Dlaczego w Tabeli 17 (str. 75) nie przypisać obliczonego przy 2882  $\text{cm}^{-1}$  przejścia (o bardzo dużej intensywności) i charakterze  $\nu(\text{N-H}\cdots\text{O})$  obserwowanemu przy 2770  $\text{cm}^{-1}$  i tak przypisanemu w literaturze (odnośnik nr [3]) pasmu?
- 12) Na str. 92 w Tabeli 20 podano ujemne wartości intensywności przejść? Czy wynika to z faktu niepoprawnie założonego poziomu tła czy też istnieje inne wytłumaczenie?
- 13) Jak wynika z dyskusji (str. 107) drganie  $\nu(\text{N-H}\cdots\text{O})$  przypisano do pasm 2282  $\text{cm}^{-1}$  i 1937  $\text{cm}^{-1}$ , zaś obliczone liczby falowe tych przejść to 3187  $\text{cm}^{-1}$  i 3126  $\text{cm}^{-1}$ . Zatem różnica jest duża. Może próba dekonwolucji szerokiego pasma obserwowanego przy  $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$  (na widmie IR) i uwzględnienie przejścia obliczonego dla widm IR i Ramana przy 2432  $\text{cm}^{-1}$  (którego brak w Tabeli 25) byłoby pomocne w interpretacji widma tego związku?



14) Na str. 104 zaintrygowało mnie stwierdzenie „W przypadku oddziaływań typu  $\text{OH}\cdots\text{O}$  możemy uznać, że wartości energii stabilizacji wzrastają zgodnie ze wzrostem odległości między atomem wodoru a akceptorem wiązania wodorowego”. Jak można by wytłumaczyć tak niezwykle zależność?

15) Str. 106 rozdział zatytułowany „Drgania anionu diwodoroarsenianowego (V)” powinien raczej nosić tytuł „Drgania anionu wodoroarsenianowego(V)”.

16) Jeżeli chodzi o nazewnictwo związków chemicznych to przyjęte jest, że stopień utlenienia podaje się bezpośrednio bez spacji po nazwie pierwiastka do którego się odnosi. W dysertacji podając nazwy związków Autorka wszędzie konsekwentnie wstawiła spację.

Z obowiązku recenzenta wymieniam poniżej drobne usterki edytorskie, na które natrafiłem podczas lektury rozprawy:

- 1) W kilku miejscach (str. 19, 27, 31) zamiast określenia „funkcjonał” odnośnie metody B3LYP pojawia się błędne określenie „potencjał”.
- 2) Na str. 24 pada określenie „Metody mechaniki molekularnej” raczej powinno być „Metody modelowania molekularnego”.
- 3) Na części rysunków numeracja atomów jest nieczytelna.
- 4) Numeracja atomów w tabelach nr 6, 15 oraz 23 (w których podano wyniki NBO) nie odpowiada numerom atomów na żadnych rysunkach.
- 5) W opisach niektórych rysunków (np. Rys. nr 20, 23, 25, 37, 38) brak nazwy związku.
- 6) Podpis Rys. 41 jest niekompletny.
- 7) Defekty w opisach rysunków wymienione poprzednio występują konsekwentnie w „Spisie rysunków i tabel”.
- 8) W przypadku niektórych odnośników literaturowych podano zakres stron a w przypadku innych nie.
- 9) Załącznik 1 jest nieczytelny.

Powyższe uwagi nie zmieniają mojej, bardzo pozytywnej oceny pracy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Pawlus-Skowron. Rezultaty pracy doktorskiej wskazują, że cel pracy postawiony we wstępie rozprawy został zrealizowany, a uzyskane wyniki poszerzają wiedzę podstawową dotyczącą wybranych typów wiązań wodorowych. Mgr Katarzyna Pawlus-Skowron udowodniła, że posiada duże doświadczenie w pracy badawczej i potrafi samodzielnie prowadzić badania naukowe oraz publikować prace naukowe. W moim przekonaniu, przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim w myśl art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. z późniejszymi zmianami o stopniach naukowych i tytule naukowym. Wnoszę więc o dopuszczenie Pani mgr Katarzyny Pawlus-Skowron do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wiktor Zierkiewicz