



Institute of Low Temperature and Structure Research
Trzebiatowski Institute
Polish Academy of Sciences, Wrocław, Poland

Institute's address: ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland
Tel. (48-71) 343 50 21 to 29, (48-71) 344 32 06

Postal address: P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland
Fax: (48-71) 344 10 29

E-mail: intibs@int.pan.wroc.pl
Internet: <http://www.int.pan.wroc.pl>

Prof. dr hab. Jan Baran
Oddział Badań Strukturalnych
INT i BS PAN we Wrocławiu.

Wrocław, 27 maja, 2017 r.

Recenzja
rozprawy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Łuczyńskiej
pt. „Synteza i Komplementarne Badania Strukturalno – Spektroskopowe
Wybranych Organicznych Kompleksów Typu Donor-Akceptor”

“Synthesis and Complementary Structural Spectroscopy Studies of Selected Organic Complexes of Donor Acceptor Type.”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska powstała w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie z inspiracji Profesora Janusza Leciejewicza, który niestety zmarł przed jej ukończeniem. Obowiązki promotora przejął Pan Profesor dr hab. Jan Cz. Dobrowolski.

Rozprawa jest przedstawiona w formie spójnego tematycznie zbioru trzech artykułów opublikowanych w języku angielskim w czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej i spełnia wymogi określone w art. 13 ust. 2 Ustawy z dnia 14.03 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki.

Wszystkie 3 publikacje są wielo-autorskie, gdzie oprócz Doktorantki występuje trzech współautorów. W dwóch publikacjach współautorem jest Promotor rozprawy. We wszystkich publikacjach Doktorantka jest pierwszym autorem i autorem korespondentem, co jednoznacznie wskazuje na dominującą rolę Doktorantki w prowadzonych badaniach naukowych. Oprócz tych trzech publikacji, Doktorantka jest pierwszą współautorką w czterech innych publikacjach. Wyniki swoich badań Doktorantka przedstawiła na 13 konferencjach naukowych w formie komunikatów ustnych (4) i posterów (9). Jest to bardzo dobry dorobek naukowy wystarczający do ubiegania się o nadanie stopnia naukowego doktora.

Rozprawę otwierają dwustronicowe streszczenia w języku angielskim i polskim. Następnie pojawia się napisane w języku angielskim aż 99 stronicowe wprowadzenie składające się z czterech następujących części :

1. **Introduction**; (6 stron) ,
2. **Presentation** - Prezentacje każdego z artykułów (7 stron) oraz
3. **Summary** - Podsumowanie (4 strony).
4. **Research Background – Supplementary Chapter** – Ten Rozdział składa się z dwóch części A i B
 - A. **Theoretical Principles** -W tej części podano podstawy teoretyczne stosowanych wszystkich eksperymentalnych i teoretycznych metod badawczych .
 - B. **Research Methodology** - W tej części, przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań eksperymentalnych , a mianowicie:
 - B1. **Synthesis** - Syntezy chemiczne
 - B2. **X-Ray Crystallography** - badania rentgenowskie.

W Tabeli 7 podano listę otrzymanych kryształów (11) i ich podstawowe dane krystalograficzne ($T = 100$ K, układy krystalograficzne, grupy przestrzenne, parametry sieciowe i objętości komórek elementarnych), a w Tabeli 8 podano molekularne motywy strukturalne tych kryształów.

B3. Preliminary Characterization: tutaj przedstawiono zmierzone widma oscylacyjne (FT-IR, FT-Ramana, THz-TDS) i widma INS oraz zmierzone (^{13}C CP/MAS) i teoretyczne (DFT GIPAW/PBE) obliczone widma NMR.

Pozostałą część rozprawy doktorskiej stanowią teksty trzech publikacji oraz materiały uzupełniające (Supporting Information for Publication), ale tylko dla dwóch publikacji.

W pracy doktorskiej dokonano syntezy 11 kompleksów **kwasy bromoanilowego** (BrA; 8 sztuk) i **chloroanilowego** (ClA,; 3 sztuki) z **2-metylopirydyną** (BrA-2MP (1:1), i ClA-2MP(1:1)), z **3-metylopirydyną** (ClA-3MP (1:1), BrA-3MP (1:2, I), BrA-3MP (1:2, II), ClA-3MP (1:1), ClA-3MP (1:2 +2 H₂O), z **2,3,5,6-tetrametylpyrazine** (BrA- 2,3,5,6-TMP (1:1)) , z **2,6-dimetylpyrazine** (BrA-2,6-DMP (1:1) i BrA-2,6-DMP(2:1 +2 H₂O)) z **2,3,5-trimetylpyrazine** (BrA-2,3,5TMP (1:2)). Spośród tych 11 związków chemicznych, na podstawie analizy widm ^{13}C CP/MAS NMR, do dalszych badań wybrano 6 związków/kompleksów o dużej czystości chemicznej i strukturalnej (możliwość występowania mieszaniny dwóch faz) i pozbawionych wody hydratacyjnej.

Dla tych związków zmierzono widma oscylacyjne w zakresie $4000 - 3$ cm^{-1} stosując dostępne techniki optyczne (FT-IR ($4000-400\text{cm}^{-1}$), FT-FIR ($600-100$ cm^{-1}), FT-Raman ($4000-50$ cm^{-1}), THz-TDS ($100-3$ cm^{-1}) w temperaturze pokojowej i nieelastyczne rozpraszanie neutronów (INS, $900 - 40\text{cm}^{-1}$) w $T = 10$ K. Dla każdego z tych związków wyznaczono strukturę kryształu w oparciu

dyfrakcję rentgenowską na próbkach monokrystalicznych (X-Ray) w temperaturze 100K. W drugiej publikacji (Paper II) zastosowano także metody termogravimetryczne (termogravimetric TGA i dTGA), różnicową analizę termiczną (differential thermal analysis (DTA)) oraz różnicową kalorymetrię skaningową (differential scanning calorimetry; DSC).

Brak jest informacji, które z w.w. pomiarów zostały wykonane samodzielnie przez Doktorantkę. Niewątpliwie, Doktoranta (być może z dr. K. Druźbickim) uczestniczyła w pomiarach INS w Dubnej. Przepuszczalnie pomiary THz-TDS zostały wykonane w pracowni WATu (dr N. Pałka), a pomiary FT (IR, FIR i Raman) mogły być wykonane na U. Jagiellońskim (prof. E. Mikuli) (???) z udziałem Doktorantki.

Bardzo dużą część rozprawy dotyczy modelowaniu widm oscylacyjnych za pomocą teoretycznych metod obliczeniowych przeznaczonych dla obliczeń periodycznych ciał stałych (kryształów). W tym celu zastosowano obliczenia sformułowane w schemacie fal płaskich i pseudo-potencjałów, pozwalających na bardzo dokładny opis gęstości elektronowych i istniejących w kryształach oddziaływań, a więc sił działających na atomy w kryształach. Ważnym aspektem w prowadzonych obliczeniach okazuje się być dokładność numeryczna, a w szczególności odpowiedni opis powierzchni energii potencjalnej oraz dobór pseudopotencjałów.

Odpowiedni dobór pseudopotencjałów decyduje o dokładności obliczeń nie tylko samych powłok elektronowych, ale także i obszaru pośredniego łączącego obszar elektronów rdzenia i powłok zewnętrznych. Użycie metod teoretycznych umożliwiło wytłumaczenie osobliwości obserwowanych w widmach eksperymentalnych takich jak daleko zasięgowe sprzężenie ładunków, wpływ transferu protonów czy też ślady sprzężeń elektron-fonon. Pomimo, ogromnych możliwości nowoczesnych metod obliczeniowych sformułowanych dla kryształów, w rozprawie wyraźnie zauważono ich pewne ograniczenia, jak np. problemy prawidłowej generacji widm ramanowskich kryształów, w których występują skupiska sprzężonych ładunków. Jestem przekonany, że w tej części rozprawy (publikacji) Doktorantka odgrywała decydującą rolę.

Pierwsza praca (Paper I, 13 stron) dotyczy kompleksu kwasu bromoanilowego (BaA) z – 2,3,5,6-tetrametylopirazyną (TMP) (1:1), w którego strukturze występują ugrupowania/kompleksy o budowie $[\text{TMPH}^+\cdots\text{BrA}^-\cdots\text{BrA}^-\cdots\text{TMPH}^+]$, tzn. dwa centralne jony (aniony) kwasu BrA^- połączone są w centrosymetryczny dimer poprzez dwa równocenne wiązania wodorowe $\text{O-H}\cdots\text{O}$, a dwa zewnętrzne kationy (TMPH^+) połączone są z anionami BrA^- poprzez wiązania wodorowe typu $\text{N-H}\cdots\text{O}$. Przyporządkowania pasm występujących w widmach oscylacyjnych dokonano w oparciu o obliczenia programem CASTEP ver 6.1 (DFT in periodic boundary conditions (PBC PBE)) oraz prowadząc obliczenia dla celów spektroskopii optycznej w przybliżeniu klasterowym, w oparciu o procedurę ONIOM w programie Gaussian 09 rev. D1. Wyniki obliczeń przedstawiono w Tabeli 5 i na Rysunku 3

tej publikacji. Ważne jest podkreślenie, że w obliczeniach prowadzonych w oparciu o program CASTEP uwzględniono efekt rozszczepienia LO-TO. Stwierdzono, że obliczenia metodą PBC PBE umożliwiają poprawnie przewidywać wpływ struktury kryształu na widma oscylacyjne kryształu. Pomimo zastosowania metodologii quasi-harmonicznej stwierdzono, że obliczenia metodą DFT dla ciał stałych, w ramach obliczeń standardowych i dla przypadku przybliżenia w oparciu o twarde (hard) formalizm generowania gradientu, umożliwiają wygenerowanie całego zakresu widm oscylacyjnych. Daje to możliwość dokładnego określenia pochodzenia (przypisania) pasm obserwowanych w widmach oscylacyjnych. Obecność sieci wiązań wodorowych wewnątrz małej jednostki supramolekularnej (supramolecule) odpowiedzialne jest za ograniczenie dyspersji fononów w zakresie drgań wewnętrznych. Przeprowadzona analiza dyspersyjnych zależności nie sugeruje, aby w badanym kryształcie były mechaniczne niestabilności wywołane tendencją do przesunięć wywołanych fononami („fonon-driven displacive tendency”).

Druga praca (Paper II, 20 stron tekstu +12 stron materiałów uzupełniających) dotyczy kryształu kompleksu molekularnego (co-crystal)) kwasu bromoanilowego (BrA) z 2,6-dimetylopirazyną (DMP) zbadanego eksperymentalnie (X-ray, ^{13}C CP/MAS NMR, IR, RS, INS i THz) i teoretycznie metodą DFT zaadaptowaną do badań kryształów. Jest to bardzo interesujący temat, bo w tym badanym kryształcie występują obojętne molekuly kwasu i zasady, tworzące nieskończone łańcuchy (wzdłuż kierunku **a**) poprzez dwa rodzaje wiązań wodorowych typu $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$. Naturę oddziaływań międzymolekularnych stabilizujących strukturę kryształu wyznaczono stosując teoretyczne obliczenia niekowalencyjnych oddziaływań. Stwierdzono, że poza w/w wiązaniami wodorowymi, występują oddziaływania stakingowe (stacking) i wiązania wodorowe typu $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$. Naturę tych słabych oddziaływań scharakteryzowano przy pomocy powierzchni Hirschfelda i RDG (reduced density gradient), które to podkreśliły rolę oddziaływań asocjacji warstwowych (oddziaływań stakingowych) i oddziaływań van der Waalsa w stabilizacji struktury kryształu.

W oparciu o obliczenia komputerowe, dokonano przyporządkowania wszystkich obserwowanych linii w widmie NMR atomów ^{13}C (CP/MASNMR). Pomimo zastosowania quasi-harmonicznych przybliżeń w trakcie obliczeń DFT, stwierdzono bardzo dobrą (excellent) zgodność pomiędzy widmami teoretycznymi i eksperymentalnymi w całym badanym zakresie spektroskopowym. Pozwala to na głębokie i gruntowne wytłumaczenie/zrozumienie charakterystyk oscylacyjnych badanego kryształu. W oparciu o przeprowadzone obliczenia teoretyczne, sugerowany jest silny wpływ daleko zasięgowych (long range) sprzężeń dipolowych (tzn. rozszczepień LO-TO) na widma IR i widma Ramana tego kryształu..

Trzecia praca (Paper III, 14 stron + 17 stron materiałów uzupełniających) dotyczy 5 kryształów związków α -pikoliny (2-methylpyridine, 2-MP) i β -pikoliny (3-methylpyridine, 3-MP) z kwasem

chloroanilinowym (ClA) i kwasem bromoanilinowym (BrA). Kompleksy α -pikoliny z obydwoma wyżej wymienionymi kwasami są kompleksami o stechiometrii (1:1). Taka stechiometria (tzn 1:1) występuje również w kryształach β -pikoliny z kwasem chloroanilinowym (ClA). Natomiast β -pikolina z kwasem bromoanilinowym tworzy kompleksy o stechiometrii (1:2, B:XA:B), i to o dwóch różnych strukturach (taka sama grupa przestrzenna $P2_1/c$, ale różne stałe sieciowe), nazwanych w publikacji jako Forma I (FI) i Forma II (FII). Struktura Formy I została wyznaczona przez innych autorów (Thomas et.al. 15), a struktura Formy II przez Doktorantkę (?). Rozwiązanie tego frapującego problemu podjęto się dokonać w oparciu o widma THz-cowe i widma ^{13}C NMR, RS. Mając obliczone widma THz dla tych dwóch form (I i II, rys. 10), stwierdzono lepszą zgodność z eksperymentalnym widmem THz dla Formy I. Ale niestety, jednocześnie stwierdzono, raczej obecność Formy II poprzez pozostałe dane eksperymentalne (^{13}C NMR, RS, i INS str. 6080 Paper III). Autorzy twierdzą, że ta niezgodność może być wynikiem wpływu temperatury (pomiaru) na wzajemną orientację pierścieni molekuł bazowych.

Tak więc, kompleksy α -pikoliny (2-MP) z obydwoma kwasami (ClA i BrA) o stechiometrii (1:1) mają podobne struktury do struktury kompleksu kwasu BrA z 2,3,5,6-tetrametylopirazyny (1:1) przedstawionej w publikacji 1 (układ trójskośny, P1(-)). β -pikolina (3-MP) z kwasem ClA tworzy kryształ o stosunku 1 :1 obydwu komponentów. W kryształach tym występuje bardzo interesująca struktura, w której to dwa kationy 3-MPH⁺ połączone są z anionem ClA²⁻. Grupy NH⁺ każdego kationu zaangażowane są w dwa wiązania wodorowe typu N-H...O (RN...O = 2.812 i 2.729 Å), z dwoma atomami tlenu tej samej grupy COO⁻ anionu ClA²⁻ (bifurcated (rozgałęzione) hydrogen bonds). Druga molekula kwasu ClA występuje w formie obojętnej. Każda obojętna molekula kwasu ClA tworzy dwa takie same wiązania wodorowe (-O(3)-H(3)...O(1); 2.542(2) Å) z atomami tlenu (O(1)) sąsiednich anionów ClA²⁻, tworząc w ten sposób łańcuchy ugrupowań (2M-PH⁺...ClA²⁻...2M-PH⁺). W dyskusji widm podczerwonych tego kryształu (tzn. ClA-3MP) zwraca się uwagę na obecność ciągłej absorpcji powyżej 900 cm⁻¹ (Rys 8). Tłumaczy się to w oparciu o obliczenia HLD, złamaniem centrosymetrii struktury kryształu spowodowanej delokalizacją (nieporządkiem) protonów we wiązaniach wodorowych.

Stwierdzono, że widma INS (nieelastyczne rozpraszanie neutronów) są zdominowane przez drgania pikoliny, gdzie drgania (dynamika) protonów w niskich temperaturach są harmoniczne.

Wszystkie spektralne właściwości i osobliwości zostały wytłumaczone przy pomocy obliczeń metodą HLD (harmonic lattice dynamics). Tak obliczone widma całkowicie (overall) odpowiadały widmom eksperymentalnym. Zauważono szczególnie duży wpływ/rolę rozszczepień LO-TO w interpretacji widm IR. Uchybienia/niedokładności obliczeń w przybliżeniu harmonicznym w wyższych

temperaturach zostały pokonane stosując VACF (velocity autocorrelation function) analizę w podejściu MD (dynamiki molekularnej). Stwierdzono, że anharmoniczne przybliżenie drgań jest bardzo ważne w procesie opisu widm z zakresu wysokich częstotliwości i daje ono pewność w przypisaniu pasm pochodzących od wiązań wodorowych.

Szkoda, że Doktorantka dokonując przypisań pasm pochodzących od drgań walencyjnych ν_{OH} i ν_{NH} wiązań wodorowych nie wzięła pod uwagę dobrze znanych w literaturze korelacji $\nu_{XH} = f(RO...X)$ (prace Novaka itd.). Można by wtedy zweryfikować, czy pasmo o liczbie falowej około 2760 cm^{-1} pochodzi od drgań ν_{NH} , czy być może od drgań ν_{OH} , oczywiście tych grup zaangażowanych we wiązania wodorowe ($O-H...O$ i $N-H...O$).


Prowadząc tak zaawansowane obliczenia teoretyczne, zastanawia mnie fakt, dlaczego nie przeprowadzono dyskusji klasyfikacji drgań fundamentalnych dla wszystkich badanych kryształów.

Zastanawia mnie również fakt braku jakiegokolwiek informacji o takim charakterystycznym efekcie spektroskopowym w widmach kryształów, jakim jest efekt Davydova.

Niektórzy recenzenci uważają, że błędów i złych stwierdzeń nie ma (nie powinno być) w pracach opublikowanych w tak dobrych czasopismach jak te, w których opublikowano prace niniejszej rozprawy doktorskiej. Zaskoczony byłem informacją w dwóch pierwszych publikacjach (I i II), że spektrometry na zakres FIR (dalekiej podczerwieni) wyposażone są /były w polietylenowe detektory („equipped with a polyethylene detector and...”). Na pewno chodziło o detektor DLaTGS, ale z okienkami polietylenowymi (PE/DLaTGS).

W rozprawie doktorskiej stosowanych jest bardzo dużo skrótów. Szkoda, że Doktorantka nie zamieściła listy tych skrótów na początku rozprawy doktorskiej. Dobrze, że chociaż niektóre stosowane skróty podano na końcu tekstu trzeciej publikacji (Paper III, Abbreviations)).

Kończąc recenzję stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Katarzyny Łuczyńskiej, z nawiązką spełnia wszelkie wymogi określone w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016 r (Dz. U 30 września 2016 r. poz. 1586) w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora. Pozwala mi to z pełnym przekonaniem wystąpić z wnioskiem do Rady Naukowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, o dopuszczenie Pani mgr Katarzyny Łuczyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


.....
Jan Baran