

Dr hab. Jan Krawczyk
Instytut Fizyki Jądrowej
im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
w Krakowie

Kraków, 9.06.2017

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Łuczyńskiej
„Synteza i komplementarne badania strukturalno-spektroskopowe
wybranych organicznych kompleksów typu donor-akceptor”
wykonanej pod kierunkiem prof. dr. hab. Jana Cz. Dobrowolskiego
w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie

Przedmiotem pracy doktorskiej mgr Katarzyny Łuczyńskiej była synteza i badanie właściwości fizyko-chemicznych wybranych donorowo-akceptorowych kompleksów molekularnych. W pracy opisano syntezę jedenastu kompleksów kwasu chloranilowego i bromanilowego z metylowymi pochodnymi pirydyny i pirazyny o stechiometrii 1:1 lub 1:2. Dla wszystkich zsyntezowanych kompleksów wyznaczono strukturę krystalograficzną oraz przeprowadzono badania czystości strukturalnej. Na podstawie uzyskanych wyników do dalszych szczegółowych badań wybrano sześć z uzyskanych kompleksów.

Dla wybranych kompleksów zmierzono widma wibracyjne przy użyciu kilku metod eksperymentalnych, a mianowicie spektroskopii optycznej (absorpcja w podczerwieni w szerokim zakresie częstości, rozpraszanie Ramana) i nieelastycznego rozpraszania neutronów. Wyniki uzyskane za pomocą powyższych metod doświadczalnych zostały porównane z wynikami obliczeń przeprowadzonych metodami chemii kwantowej.

Rozprawa doktorska mgr Katarzyny Łuczyńskiej napisana jest w języku angielskim i liczy 190 stron. Po streszczeniach pracy w języku angielskim i polskim autorka w rozdziale pierwszym przedstawia przyczyny zainteresowania badanymi kompleksami oraz zamierzenia swojej pracy. Są one najpierw przedstawione jako lista zadań do wykonania, a następnie jako lista hipotez do weryfikacji w zasadniczej części pracy, będącej cyklem trzech publikacji. Rozdział drugi rozprawy zawiera prezentację tych publikacji. Rozdział trzeci zawiera podsumowanie uzyskanych rezultatów, w układzie odpowiadającym hipotezom przedstawionym w rozdziale pierwszym. Rozdział czwarty w części A zawiera obszerny materiał teoretyczny, opisujący zastosowane metody, zarówno doświadczalne jak

i obliczeniowe. Część B rozdziału czwartego zawiera opis syntezy kompleksów, badań strukturalnych oraz wstępnych badań określających czystość i stabilność zsyntezowanych materiałów. Rozdział piąty zawiera spis cytowanej literatury (ok. 160 pozycji). W rozdziale szóstym zamieszczone zostały trzy prace, opublikowane w czasopismach *Vibrational Spectroscopy*, *The Journal of Physical Chemistry* i *Crystal Growth & Design*, stanowiące zasadniczą część rozprawy doktorskiej. Prace te mają po czterech autorów, pani mgr Katarzyna Łuczyńska jest pierwszym autorem każdej z tych prac. Rozdział siódmy zawiera spis osiągnięć naukowych Doktorantki, a mianowicie spis jej publikacji, nagród i wystąpień konferencyjnych.

Celem recenzowanej pracy było poszukiwanie zależności pomiędzy strukturą, oddziaływaniami międzycząsteczkowymi i ruchami wibracyjnymi w badanych związkach. Cel ten Autorka pracy rozbiła na kilka bardziej szczegółowych zadań: synteza kompleksów, wyznaczenie ich struktury, ocena ich czystości i stabilności, wykonanie pomiarów widm oscylacyjnych oraz wykonanie obliczeń metodami chemii kwantowej. Końcowym etapem była analiza uzyskanych wyników, a w szczególności porównanie zgodności rezultatów otrzymanych przy użyciu różnych metod eksperymentalnych i obliczeniowych.

Struktura zsyntezowanych kompleksów została wyznaczona przy użyciu dyfrakcji promieni X. Dodatkowe pomiary, pozwalające również sprawdzić czystość i stabilność uzyskanych związków, wykonano przy użyciu metod magnetycznego rezonansu jądrowego, termogravimetrii i kalorymetrii skaningowej. Oprócz tego wykonano optymalizację struktury przy pomocy teorii funkcjonału gęstości (DFT) oraz obliczenia pozwalające przeprowadzić analizę wpływu poszczególnych oddziaływań międzymolekularnych na strukturę kompleksu.

Główna część pracy dotyczy badania widm wibracyjnych analizowanych kompleksów. Do realizacji tych badań Autorka zastosowała kilka metod eksperymentalnych, a mianowicie spektroskopię w podczerwieni (w zakresie średniej i dalekiej podczerwieni oraz w zakresie teraherców), rozpraszanie ramanowskie i nieelastyczne rozpraszanie neutronów. Na pochwałę zasługuje użycie kilku komplementarnych metod, które pozwalają badać różne aspekty tych samych procesów. Uzyskane z eksperymentu widma zostały z powodzeniem porównane z widmami uzyskanymi z obliczeń przeprowadzonych metodami DFT.

Analiza uzyskanych wyników pozwoliła Autorce wysnuć wnioski zarówno na temat badanych kompleksów jak i zastosowanych metod obliczeniowych. Na przykład Autorka stwierdziła z jednej strony konieczność uwzględnienia oddziaływania dipolowego dalekiego zasięgu, a z drugiej strony wagę poprawek dyspersyjnych dla uzyskania zgodności wyników obliczeń DFT ze zmierzonymi widmami badanych kompleksów.

Dla czterech kompleksów będących przedmiotem badań trzeciej z załączonych prac oprócz pomiarów i obliczeń opisanych w dwóch pierwszych publikacjach przeprowadzono również symulacje metodą dynamiki molekularnej *ab initio*. Dla jednego z kompleksów (kwas chloranilowy z 3-metylopirydyną) symulacje te pokazały częściowy nieporządek struktury tego kompleksu, spowodowany ruchliwością protonów w wiązaniach wodorowych.

Za najważniejsze osiągnięcia przedstawione przez mgr Katarzynę Łuczyńską w pracy uważam:

- Zastosowanie komplementarnych metod spektroskopii optycznej i rozpraszania neutronów do badania widm w zakresie terahercowym oraz przeprowadzenie modelowania widm metodami DFT. Na uwagę zasługuje uzyskanie dobrej zgodności pomiędzy widmami zmierzonymi i policzonymi.
- Przeprowadzenie analizy stosowalności różnych metod obliczeniowych chemii kwantowej oraz wpływu przyjętych założeń (rozmaitych aproksymacji, poprawek, pseudopotencjałów itp.) na zgodność otrzymanych wyników ze zmierzoną odpowiedzią spektralną dla zastosowanych metod doświadczalnych.
- Zastosowanie innych metod obliczeniowych takich jak symulacja dynamiki molekularnej *ab initio*, dynamika sieci w przybliżeniu harmonicznym i analiza oddziaływań międzymolekularnych dla uzyskania dodatkowych informacji o badanych związkach.
- Dyskusja wpływu zamiany kwasu chloranilowego na bromanilowy i/lub metylopirydyny na metylopirazynę na strukturę krystaliczną, oddziaływania międzymolekularne i dynamikę wibracyjną kompleksu.
- Próba ustalenia wpływu pewnych specyficznych oddziaływań w kompleksie (np. wiązania wodorowego, oddziaływania dipolowego dalekiego zasięgu, sprzężenia elektron-fonon) na strukturę i/lub dynamikę wibracyjną kompleksu.

Obszerny rozdział zawierający szczegółowy opis stosowanych przez Doktorantkę metod doświadczalnych i obliczeniowych stanowi pożyteczne uzupełnienie załączonych publikacji, które z natury rzeczy zawierają tylko podstawowe informacje na temat zastosowanych przez autorów metod badawczych.

Przedstawię teraz kilka uwag krytycznych, które nasunęły mi się w trakcie czytania rozprawy.

- Brakuje mi informacji na temat wkładu Doktorantki oraz pozostałych autorów do poszczególnych załączonych publikacji, a więc informacji na temat tego, które wyniki doświadczalne zostały uzyskane przez Doktorantkę oraz które obliczenia zostały przez nią wykonane.
- Układ pracy nie wydaje mi się logiczny. Spodziewałbym się najpierw części teoretycznej, przedstawiającej zastosowane metody, a następnie części opisującej wykonane badania oraz uzyskane wyniki.
- Autorka pracy nie ustrzegła się drobnych błędów literowych i językowych. Przytoczę kilka przykładów błędów, które zauważyłem w rozdziale czwartym:
 - Na stronie 66 jest *if* zamiast *of*, $2Q$ zamiast 2Θ i *wit* zamiast *whitin*. Również we wzorze na $\hbar\omega$ jest błąd.
 - Nazwa jednostki *barn* (str. 67) powinna być pisana małą literą.
 - Odnośnik na temat źródła spalacyjnego w Lund powinien być na stronie 70, a nie 71.
 - Wyjaśnienie skrótu KDSOG w odnośniku na stronie 71 powinno raczej brzmieć „Krakowsko-Dubieński Spektrometr Odwrotnej Geometrii”.

- Na stronie 74 czytamy "...the spectra up can be normally measured to...".
- We wzorze (4.1.3) na stronie 82 brakuje T_p .
- Na stronie 83 jest *receipt* zamiast *recipe*.

Powyższe uwagi nie wpływają na końcową pozytywną ocenę pracy. Stwierdzam, że przedłożona do recenzji praca mgr Katarzyny Łuczyńskiej „Synteza i komplementarne badania strukturalno-spektroskopowe wybranych organicznych kompleksów typu donor-akceptor” prezentuje wysoki poziom merytoryczny i spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim przez „Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki”. W związku z tym wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. Jan Krawczyk