

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Marleny Łukomskiej - Rogali pt.:
**„Grupa N-tlenkowa jako zasada Lewisa w oddziaływaniach
niekowalencyjnych”**

Tematyka rozprawy doktorskiej mgr Marleny Łukomskiej-Rogali dotyczy bardzo interesującego w strukturalnej chemii organicznej zagadnienia, a mianowicie roli grupy N-tlenkowej w oddziaływaniach typu wiązań wodorowych i halogenowych. Rozprawa doktorska jest próbą systematycznego podejścia do tego problemu, zarówno w oparciu o badania metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej jak i w oparciu o metody obliczeniowe chemii kwantowej. Wpisuje się ona dobrze w tematykę badawczą grupy prowadzonej przez dr hab. Marcina Palusiaka, a osoba promotora jest gwarancją wysoce profesjonalnego zastosowania metod badawczych oraz głębokiej i wnikliwej analizy otrzymanych rezultatów.

Rozprawa napisana jest tradycyjnie i jest zgodna z wymogami ustawowymi. Składa się ona z części teoretycznej (czemu nie nazwanej częścią literaturową?), w której na stronach 6-30 Autorka przedstawiła bardzo wartościowe opracowanie literaturowe dotyczące budowy i właściwości związków zawierających ugrupowanie N-tlenkowe. Jest to dobra podstawa dla zrozumienia potrzeby przedstawionych w rozprawie prac badawczych. Mam drobną uwagę - dlaczego na rysunkach 1.4 i 1.22 przedstawione są wykresy zależności kąta ONC względem długości wiązania NO ? W kryształach kąt ten jest narażony na odkształcenia wynikające z tzw. sił upakowania. Wydaje się, że lepiej oddawałyby wzajemne relacje strukturalne wykresy przedstawiające zależności: kąt wewnętrzny CNC vs długość wiązania NO . Wysoko oceniam zwięzłe (str 31-38), ale też wystarczająco precyzyjne przedstawienie podstawowych pojęć związanych z omówieniem i klasyfikacją oddziaływań wodorowych a także umiejętną prezentację mechanizmu powstawania wiązań halogenowych.

Część eksperymentalną rozpoczyna przedstawienie celu pracy i jej zakresu (str. 40), charakterystyka stosowanych odczynników chemicznych (str. 42, 43) oraz metody otrzymywania kryształów badanych związków (str. 43, 44). Metody badań strukturalnych oraz obliczeniowe ujęte są bardzo skrótowo na str. 45 - 47.

Najbardziej rozległy (str. 48 - 91) jest rozdział poświęcony prezentacji i dyskusji wyników. Jest on podzielony na cztery podrozdziały dotyczące głównych wątków recenzowanej rozprawy. W pierwszym z nich omawiana jest w dwóch aspektach natura wiązania azot - tlen w grupie N-tlenkowej: (a) charakterystyki tego wiązania za pomocą teorii AIM i NBO, oraz (b) opisu jego oddziaływań niekowalencyjnych. W celu ukazania złożoności struktury wiązania w grupie N-tlenkowej, Autorka przeanalizowała 9 układów z grupą N-tlenkową poczynawszy od N-tlenku amoniaku, poprzez jego trójhalogenowe pochodne, niecykliczną iminę, imidazol oraz trzech pochodnych pirydyny, różniących się podstawnikami w położeniu 4 (grupa nitrowa, aminowa i układ niepodstawiony). Widać wyraźnie, że w tak zróżnicowanym zbiorze układów trudno o spójny opis struktury elektronowej grupy N-tlenkowej, co Autorka szczegółowo omawia. Można mieć pytanie, czy dla bardziej homogennego zbioru (np. układy 5-9) nie dałoby się znaleźć wzajemnych korelacji między parametrami AIM i NBO tych układów? Niewątpliwie najbardziej klarowna jest interpretacja dla efektów podstawnikowych N-tlenków pirydyny (układy 7-9). Można by się zastanowić, dlaczego analiza parametrów NBO (str. 53) dla N-tlenku niecyklicznej iminy (układ 5) odbiega tak wyraźnie od charakterystyk N-tlenków aromatycznych imin cyklicznych?

Druga część tego podrozdziału poświęcona jest charakterystyce oddziaływań niekowalencyjnych grupy N-tlenkowej w niecyklicznej iminie, imidazolu oraz pochodnych pirydyny oraz dodatkowo, dla celów porównawczych, aldehyd mrówkowy i eter dimetylowy. Partnerami oddziaływań są bromometan i kwas izocyjanowodorowy. Interesującą obserwacją Autorki jest *sui generis* równoległość zmian energii wiązania wodorowego i halogenowego dla N-tlenków aromatycznych, ale odmiennosc zachowania acyklicznej iminy zachęcić powinna do refleksji.

W podrozdziale 6.2 omówione są wyniki badań metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej kryształów siedmiu pochodnych N-tlenku 1H-imidazolu. Zostały one zsyntezowane przez Dr. Marcina Jasińskiego z Katedry Chemii Organicznej i Stosowanej Wydz. Chemii UŁ a następnie wykrystalizowane i zmierzone przez Autorkę rozprawy. Sądząc po wynikach przedstawionych w Tabelicy 6.2.1 świadczą one o wysokim poziomie Jej umiejętności w tej dziedzinie

badania eksperymentalnych. Układy te charakteryzują dwie cechy strukturalne: podstawniki w pozycji 4 pierścienia benzenowego oraz wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe N7H7...O1 między atomem tlenu w imidazolu a atomem wodoru grupy amidowej pochodnych 3-tlenku N-(4-X-fenilo)-1,5-dimetylo-1H-imidazolo-4-karboksyamidu. Autorka słusznie interpretuje zmiany energii tego wiązania wodorowego przy pomocy struktur rezonansowych - ale aż prosi się tutaj zastosowanie równania Hammetta. Być może inne parametry z Tablicy 6.2.5 też można by tą drogą opisać (a także zbadać możliwości występowania zależności między nimi?). O ile pomiary strukturalne omawianych wyżej układów miały poniekąd charakter rutynowy, o tyle pochodna fluorowa dała Autorce okazję wykazania się wysokim kunsztem w zakresie rentgenowskiej analizy strukturalnej i dyskusji aspektów krystalochemicznych kryształów 3-tlenku N-(4-fluoro-fenilo)-1,5-dimetylo-1H-imidazolo-4-karboksyamidu. Pomiary w temperaturze 293K i 150K wykazały istotne różnice w strukturze kryształu, ale raczej niezbyt duże w strukturze cząsteczkowej. Dodatkowo okazało się, że zmiana temperatury wydaje się nie wpływać w istotny sposób na charakter wspomnianego wcześniej wiązania wodorowego.

Kolejny wątek omawiany w podrozdziale 6.3 dotyczy badań doświadczalnych kokryształów N-tlenku 4-nitropyrydyny z kwasami Lewisa. Do badań tych Autorka wybrała: kwas galusowy, 4-amino-benzosulfonamid, kwas salicylowy i kwas p-hydroksybenzoesowy. Prezentowane wyniki wskazują na silnie krystalochemiczny charakter wykonanych badań - Autorka czyni to z dobrą znajomością badanej materii i stosowanych metod. Udokładnienie struktur jest na dobrym poziomie, co sprzyja dalszej, głębszej analizie. Omawiane są takie aspekty jak dystrybucja poszczególnych oddziaływań: O-H, N-H, H-H, C/O/N...C/O/N i inne w odniesieniu do rozkładu cząsteczek w sieci kryształu. Autorka identyfikuje kontakty międzycząsteczkowe z oddziaływaniami stackingowymi typu π - π . Pozytywnie oceniam także zastosowanie powierzchni Hirshfelda do opisu badanych układów. W końcowej fazie tego opracowania Autorka podejmuje udaną próbę opisu wspomnianych oddziaływań za pomocą metod teorii AIM oraz NBO.

Ostatni wątek rozprawy jest związany z badaniami rentgenostrukturalnymi kokryształów 2-amino - N-tlenku pyrydyny z kwasem

3,5-dinitro-benzoowym oraz z badaniami strukturalnymi 2-podstawionych pochodnych N-tlenku pirydyny. Pewien niedosyt powoduje brak bardziej ilościowego potraktowania oddziaływań wodorowych we wspomnianym kokryształe. Bardziej szczegółowe są badania N-tlenku 2-hydroksypirydyny, z których wynika, że w stanie krystalicznym proton przenosi się na atom tlenu grupy N-tlenkowej. Posiłkując się metodami chemii kwantowej Autorka porównuje to zachowanie z sytuacją 2-merkpto oraz 2-amino podstawionego N-tlenku pirydyny, w których nie obserwuje się przeniesienia protonu. Obliczenia wykonane dla dwóch stanów tautomerycznych oraz stanu przejściowego tłumaczą w pełni takie zachowanie w przypadku N-tlenku 2-hydroksypirydyny. Być może warto by się w tym kontekście zastanowić nad jonowością wiązań OH, NH i SH.

Oceniając całość rozprawy odnoszę wrażenie, że Pani mgr Marlena Łukomska - Rogala dysponuje dobrze opanowanym warsztatem badawczym zarówno w aspekcie metod obliczeniowych jak i doświadczalnych. Wykazała się umiejętnością analizy uzyskiwanych rezultatów i wyciągania wartościowych wniosków. Ma znaczący dorobek publikacyjny (4 publikacje), liczne wystąpienia konferencyjne (11 referatów i 16 plakatów), uczestniczyła w dwóch projektach badawczych (w jednym jako kierownik). Powyższe uwagi skłaniają mnie do bardzo pozytywnej opinii o działalności naukowej Pani mgr Marleny Łukomskiej - Rogali.

Reasumując z całym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa doktorska Marleny Łukomskiej-Rogali bardzo dobrze spełnia wymagania ustawowe dla rozpraw doktorskich i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego o dopuszczenie Jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Warszawa, 9. IX. 2016.



T. M. Krygowski