

Dr hab. inż. Rafał Kruszyński
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Łódzka
Żeromskiego 116
90-924 Łódź

Łódź, 16 czerwca 2019 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej
Pani magister Kingi Wzgardy-Raj

Rozprawa doktorska zatytułowana „Badania strukturalne i analiza oddziaływań stabilizujących w kryształach wybranych pochodnych związków azaaromatycznych” dotyczy ważnych, a przy tym, jeszcze w wielu aspektach niewyjaśnionych zagadnień samoorganizowania się sieci supracząsteczkowych determinującego upakowanie cząsteczek w kryształach. Pomimo znacznego rozwoju chemii supracząsteczkowej w ciągu ostatnich dekad, ciągle nieznanne i nieopisane są ogólne zasady jednoznacznie określające procesy samoorganizacji i samoskładania się sieci krystalicznej oraz opisujące jednoznacznie hierarchię syntonów, w tym jednoznacznie określając preferencje tworzenia oddziaływań międzycząsteczkowych w systemach zawierających różnorodne donory i akceptory tychże oddziaływań. Doktorantka podjęła się złożonego zadania polegającego na wytworzeniu monokryształów umożliwiających badania dyfrakcyjne, określeniu struktury cząsteczkowej i krystalicznej oraz objaśnieniu tworzonych motywów oddziaływań międzycząsteczkowych. Już na wstępie należy podkreślić, że cel ten został przez Panią magister Kingę Wzgardę-Raj osiągnięty, i samo to spełnia wymogi artykułu 13, ustępu 1, ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”, z późniejszymi zmianami, utrzymane artykułem 179, ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. „Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”, z późniejszymi zmianami.

Rozprawa ma strukturę zgodną ze zwyczajowymi wymaganiami stawianymi rozprawom doktorskim. W początkowych rozdziałach pracy Autorka przejrzysto przedstawia

zakres tematyczny pracy, uwypukla cele które przed sobą postawiła, oraz klarownie opisuje przyczyny podjęcia badań eksperymentalnych. Następująca po tych rozdziałach część literaturowa zawiera zwięzły a przy tym w pełni wystarczający opis wiązań wodorowych, wiązań halogenowych i wiązań chalcogenowych. Użytecznym dla czytelnika rozszerzeniem tej części rozprawy byłby opis oddziaływań asocjacji warstwowej $\pi \cdots \pi$, które to oddziaływania wiążące występują powszechniej niż wiązania chalcogenowe, i zarazem które to oddziaływania Autorka zaobserwowała np. w strukturze krystalicznej N-tlenku pentachloropirydyny. Opisując wiązania wodorowe Doktorantka właściwie dyskutuje zmiany definicji i sposobu interpretowania wiązań wodorowych, przy czym w niektórych miejscach opis danych literaturowych jest nieściśły. Przykładowo, nazwa „nebenvalenz” wprowadzona przez Wernera i Hantzscha oznaczała liczbę koordynacyjną i odnosiła się do wytworzonych kowalencyjnych wiązań koordynacyjnych a nie wiązań wodorowych (badane były związki koordynacyjne o wzorze ogólnym $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-n}\text{Cl}_n] \cdot (3-n)\text{Cl}$, gdzie $n = 1, 2, 3$), wiązania wodorowe które w tych związkach występują nie były wówczas znane. Przytoczone kryteria wiązań wodorowych stanowią dyskusję opartą o kryteria zaczerpnięte z Pure Appl. Chem., **83(8)**, 1637-1641, 2011 (odnośnik 46 w rozprawie) oraz o przypisy z tejże pracy. Opisując wiązania halogenowe Autorka właściwie podkreśla różnice pomiędzy tym rodzajem wiązania a odwrotnym wiązaniem wodorowym, oraz przedstawia teorie dotyczące przyczyn powstawania oddziaływania halogenowego. Wymieniając atomy fluorowców tworzące wiązania halogenowe Doktorantka nie uwypukla spornego wiązania tworzonego przez fluor pełniący rolę donora wiązania (w niektórych pracach, w tym cytowanych w omawianym rozdziale rozprawy, autorzy twierdzą że donorem wiązania halogenowego nie może być atom fluoru). Brak takiego uwypuklenia nie jest w żaden sposób błędny ale byłby użyteczny dla zobrazowania całokształtu tematyki wiązań halogenowych. W omówieniu układów supracząsteczkowych tworzonych przez wiązania halogenowe poprawie scharakteryzowany jest charakter kątowy tych wiązań przy czym interesujące dla czytelnika byłoby podanie przyczyn takiego charakteru (omówienie czynników orbitalowych wpływających na tworzenie wiązania, to jest ułożenia w przestrzeni orbitali nieobsadzonych przyjmujących elektrony względem orbitali obsadzonych oddających elektrony).

Opierając się na wyżej wspomnianym opisie oddziaływań międzycząsteczkowych Autorka wybrała serię związków posiadających odpowiednie grupy funkcyjne, a następnie zsyntezowała i wykryształizowała ich kryształy cząsteczkowe. Dobierając związki chemiczne uwzględniła nie tylko ich podstawowe właściwości, ale również wykorzystwała możliwość sterowania samoskładaniem sieci supracząsteczkowej za pomocą zmiany właściwości

elektronowych indukowanych zmianą podstawników nieleżących bezpośrednio przy atomie donorowym lub akceptorowym. Takie podejście umożliwiło łagodne zmiany charakteru poszczególnych składowych elektronowych wiązań międzycząsteczkowych i okazało się efektywne w ociążeniu zamierzonego celu. Doktorantka dokonała również świadomego doboru właściwych rozpuszczalników, koniecznych do otrzymania związków o założonej budowie i składzie. Autorka stosowała trudniejsze, ale przy tym bardziej efektywne, podejście oparte o nieznacznie modyfikowanie właściwości medium krystalizacyjnego, wykorzystując do jego przygotowania rozpuszczalniki o nieznacznie różniących się właściwościach i mieszane w odpowiednich proporcjach.

Dla otrzymanych produktów monokrystalicznych Autorka przeprowadziła pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Należy w tym miejscu nadmienić, że analiza strukturalna dotyczyła dwóch spójnych grup związków. Pierwsza z nich stanowiła kryształy supracząsteczkowe zbudowane z jednego rodzaju cząsteczek, a drugą z dwóch rodzajów cząsteczek. Takie podejście umożliwiło określenie trwałości poszczególnych syntonów oraz zmian motywów oddziaływań międzycząsteczkowych pod wpływem wprowadzenia dodatkowych donorów i akceptorów oddziaływań międzycząsteczkowych. Łącznie Doktorantka wyznaczyła 16 nowych struktur związków, w tym związków nowych jak i uprzednio opisanych w literaturze. Autorka powiązała poprawnie wyznaczone parametry strukturalne związków z właściwościami spektroskopowymi, w tym zweryfikowała poprawność interpretacji danych spektrometrycznych opisanych w literaturze ze strukturą wyznaczoną w badaniach własnych. Interesującym rozszerzeniem tej części pracy byłoby uściślenie i krótkie omówienie rezultatów zestawionych w tabelach 2 i 3 suplementu. W legendzie tychże tabel znajdują się opisy „+/- krystalizacja nieudana, widoczne rozdzielanie substancji na drodze krystalizacji lub osad drobnokrystaliczny” oraz „- krystalizacja nieudana, brak kryształów”. O ile stwierdzenie, że substancje (z roztworu ich mieszaniny) wykryzalizowały osobno jest jednoznaczne, to w przypadku osadów drobnokrystalicznych możliwe było powstanie związków obu substratów, przy czym ze względu na postać nie mogły być one poddane pomiarom dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego monokryształów. Niemniej jednak w tych przypadkach możliwe było określenie na podstawie pomiarów spektrometrycznych IR (lub innych, na przykład XRPD) czy obserwowany osad drobnokrystaliczny był mieszaniną fizyczną kryształów obu związków czy też był nowym związkiem zawierającym oba rodzaje cząsteczek. Nie jest jasne co oznacza sformułowanie „brak kryształów”, czy substancję amorficzną, czy też inną postać substancji. Jakkolwiek oznaczenia takie nie należały do celu pracy to określenie czy dane

substancje tworzą nowy związek zawierający oba rodzaje cząsteczek byłoby użytecznym przyczynkiem do dalszych prac (w takich przypadkach zmiana rozpuszczalników i warunków krystalizacji mogłaby umożliwić uzyskanie odpowiednich monokryształów). Nie jest jednoznaczne czy dane zawarte w wyżej wymienionych tabelach odnoszą się do wszystkich stosowanych stosunków molowych (por. strona 25). Użytecznym były też opis słabych oddziaływań $\pi\cdots\pi$ występujących pomiędzy pierścieniami zdelokalizowanymi dla wszystkich związków w których one występują, a nie tylko dla wybranych przypadków (na przykład brak jest takiego opisu przy omówieniu struktury N-tlenku 2-aminopirydyny, w której to występują oddziaływania asocjacji warstwowej $\pi\cdots\pi$ dla równoległych pierścieni o środkach geometrycznych oddalonych o 5.1 Å).

Przedstawiona w rozprawie dyskusja struktur cząsteczkowych i supracząsteczkowych jest merytoryczna i zawiera elementy oceny wpływu poszczególnych donorów i akceptorów wiązań wodorowych na powstające motywy oraz syntony, i konsekwentnie na tworzoną sieć supracząsteczkową. Do najważniejszych osiągnięć poznawczych można zaliczyć określenie syntonów tworzonych przez grupę nadtlenkową, wyznaczenie motywów strukturalnych wiązań halogenowych oraz stwierdzenie samorzutnego tworzenia wiązań disiarczkowych w roztworze krystalizacyjnym. Ponadto Doktorantka udowodniła podobieństwo motywów i syntonów przyjmowanych przez kwas tritioocyjanurowy do tych występujących w tiomoczniku i jego pochodnych, oraz że kwas tritioocyjanurowy może być efektywnym donorem wiązań chalkogenowych.

Przedstawiona praca jest spójna, napisana w sposób przejrzysty, zrozumiałym językiem fachowym, a poszczególne jej części są ze sobą właściwie powiązane. Niestety nie udało się Autorce uniknąć pewnych nieścisłości językowych, formalnych i w składzie tekstu. W większości przypadków stosowana terminologia chemiczna jest poprawna, ale zdarzają się niewłaściwe słowa i sformułowania (będące w części przypadków kalkami z języka angielskiego) takie jak na przykład: „stabilne termicznie” zamiast „trwałe termicznie” (np. na str. 15), „miedzymolekularny” zamiast „miedzycząsteczkowy” (np. na str. 16), „wzór koordynacyjny” zamiast „motyw strukturalny” (np. na str. 22), „kompleksach metali” zamiast „związki koordynacyjne metali” (np. na str. 23), „superpozycji bazy” zamiast „nakładania się bazy” (np. na str. 27), „najchętniej krystalizują” zamiast „najczęściej krystalizują” (np. na str. 53), „dimeryczny pierścień” zamiast „dimer i motyw pierścienia” (np. na str. 69), „stacking” zamiast „asocjacja” (np. na str. 75), „kleju miedzymolekularnego” zamiast „łącznika miedzycząsteczkowego” (np. na str. 76), „syntonów $R_2^2(8)$ ” zamiast „motywów $R_2^2(8)$ ” (np. na str. 81). W pewnym stopniu niejednoznacznie jest też stosowany w rozprawie termin

„nowa struktura krystaliczna”. Termin ten sugeruje wyznaczenie kolejnej struktury związku już strukturalnie scharakteryzowanego (np. nowej odmiany polimorficznej), a używany jest w kontekście wyznaczenia struktury nowego związku, lub struktury znanego związku ale strukturalnie do tej pory niescharakteryzowanego. W tym ostatnim przypadku struktura może być „nowa” w znaczeniu „po raz pierwszy scharakteryzowana”, a niekoniecznie „po raz pierwszy wytworzona” (związek mógł zawsze krystalizować w ten sam sposób tylko jego struktura nie została wcześniej wyznaczona). Autorka stosuje też wymiennie różne systemy nomenklatury (*vide* np. str. 49 „disulfid i str. 46 „disiarczek”) co powoduje, że praca w niektórych fragmentach jest terminologicznie niespójna.

Nieścisłością formalną jest utożsamianie ko-kryształów i roztworów stałych (str. 7) ponieważ te ostatnie nie zmieniają struktury podczas krystalizowania jednego rodzaju cząsteczek z drugim ich rodzajem (poszczególne kryształy mają różny skład, ale przy tym są formalnie izostrukuralne) i właściwości powstających kryształów zmieniają się nieznacznie wraz ze zmianą składu, a ko-kryształy mają ścisłą stechiometrię i z reguły właściwości odmienne od właściwości poszczególnych ich składników w postaci czystej. Nieścisłe jest też traktowanie kwasu tritocyjanurowego jako trzech skondensowanych cząsteczek tiomocznika (str. 9 i 61), ponieważ kwas tritocyjanurowy to w rzeczywistości trzy skondensowane cząsteczki kwasu tiocyjanurowego. Nadmienić należy że niezależnie od powyższego kwas tritocyjanurowy zawiera motyw strukturalny tiomocznika w jednej z form tautomerycznych i wykazuje podobieństwo w tworzeniu oddziaływań międzycząsteczkowych, co Autorka właściwie wykazała w rozprawie. Brakiem formalnym jest pominięcie stężenia związku w matrycy bromku potasu zastosowanego do przygotowania próbek do pomiarów spektrometrycznych w zakresie IR. Przytoczone powyżej nieścisłości językowe i formalne w żaden sposób nie umniejszają aspektów merytorycznych pracy, ani też poszczególnych osiągnięć Doktorantki.

Podsumowując, Autorka właściwie zidentyfikowała problemy badawcze oraz przedstawiła spójny proces eksperymentów naukowych mających na celu ich wyjaśnienie, osiągając przy tym wszystkie zamierzone cele badawcze, a świadomy dobór substratów umożliwił Jej wytworzenie i charakteryzowanie struktury nowych związków zawierających dwie różne cząsteczki chemiczne. Wyniki swoich prac opublikowała między innymi w wiodących czasopismach tematycznych z zakresu chemii strukturalnej, do której to należą prowadzone badania. Jak już zostało to podkreślone na wstępie, przedstawione w pracy i przytoczone powyżej osiągnięcia stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i z nawiązką wypełniają wymogi wyżej powołanej ustawy, oraz wymogi zwyczajowe

stawiane rozprawom doktorskim. Tym samym, zgodnie z artykułem 13, ustępu 1, ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”, z późniejszymi zmianami, utrzymanym artykułem 179, ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. „Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”, z późniejszymi zmianami, rekomenduję Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego przyjęcie rozprawy doktorskiej Pani mgr Kingi Wzgardy-Raj i dopuszczenie Jej do publicznej obrony.



Rafał Kruszyński