



DEPARTMENT OF CHEMISTRY

UNIVERSITY OF WARSAW

L. Pasteura 1, 02093 Warsaw, POLAND

Prof. Dr hab. Dr h.c. Tadeusz Marek Krygowski

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Barbary Bankiewicz pt.:
„Oddziaływania międzycząsteczkowe z udziałem atomów halogenów w obojętnych i naładowanych układach modelowych”

Tematyka rozprawy doktorskiej mgr Barbary Bankiewicz dotyczy ważnego i bardzo aktualnego zagadnienia – natury słabych oddziaływań realizowanych zarówno jako wiązania wodorowe jak i wiązania halogenowe. Pozytywnie oceniam wybór układów modelowych – oddziaływania prostych kwasów i zasad Lewisa z cząsteczkami pochodnych amoniaku i fosforiaku pozwalają, ze względu na ich nieduże rozmiary, na uzyskanie wysoce wiarygodnych wyników i na doprowadzenie do wartościowych wniosków. Tematykę tę mgr Bankiewicz realizowała pod opieką dr hab. Marcina Palusiaka, młodego, ale o uznanej już pozycji w dziedzinie badań dotyczących kwantowo-chemicznego modelowania oddziaływań między – i wewnątrz – cząsteczkowych.

Struktura rozprawy doktorskiej jest nieco odmienna od tradycyjnej. Jednostronnicowy wstęp przedstawia bardzo pobieżnie pola badawcze i metody z jakimi spotkamy się w rozprawie. Rozwinięcie tych zagadnień znajdujemy, w części literaturowej (strony 10 – 41), którą wieńczy podanie celu i zakresu pracy (42-44). Prezentację uzyskanych wyników oraz związanych z nimi wniosków (strony 45 – 114) uzupełniają załączone cztery publikacje (strony 117 – 175) dokumentujące bardziej szczegółowo wyniki badań i wynikające z nich konkluzje. Rozprawa zawiera też informacje o udziale Doktorantki w 23 konferencjach.

Część literaturowa zorganizowana jest w logiczny sposób. Pierwsza część dotyczy jakościowych teorii wiązania wodorowego i halogenowego, podczas gdy w drugiej części zaprezentowane są skrótowo metody obliczeniowe wykorzystywane w rozprawie. Oceniam całość części literaturowej bardzo pozytywnie.

Badania własne referowane są w czterech podrozdziałach, w których problem wiązań wodorowych i halogenowych przedstawiany jest z różnych (także metodologicznie) punktów widzenia.

Analiza zależności długości wiązania NH...Cl względem kąta NH...Cl, dokonana na podstawie danych CSDBase dla kompleksów anionowych, kationowych i jonowo-kationowych pochodnych amoniaku wykazała bardzo słabą zależność między wymienionymi wyżej parametrami geometrycznymi. Szkoda, że Autorka nie podała wartości średnich $d(\text{NH}\dots\text{Cl})$, odchylenia standardowego oraz parametrów regresji liniowej dla tych zależności. Pozwoliłoby to lepiej ocenić zróżnicowanie oddziaływań w/w układach. Autorka uzupełniła powyższe dane eksperymentalne przez modelowe obliczenia dla wszystkich czterech typów wiązań [neutralne HB, CAHP(-), CAHB(+), CAHB(+/-)], co bardzo pogłębiło naszą wiedzę o tych układach. Stąd wynika, że długość wiązania NH jest prawie stała, znacznie skracają się odległości międzyatomowe H...Cl i połączony z nimi wzrost wartości gęstości w BCP i wartości energii oddziaływań, E_{int} . Wiąże się to z obecnością ładunku, co bardzo ładnie przedstawiają wykresy energii oddziaływań względem odległości międzyatomowych H...Cl. Rozszerzenie badań z kompleksów amoniaku na kompleksy fosforikowe oraz uwzględnienie oddziaływań z jonami bromkowymi pozwoliło stwierdzić, że różnice w oddziaływaniach tych różnych typów układów są głównie natury ilościowej.

Kolejny podrozdział dotyczy bardzo frapującego zagadnienia porównania obrazu oddziaływań w kategoriach gęstości elektronowej (teoria AIM) z analizą energii oddziaływań w ramach teorii SAPT. Analiza została wykonana bardzo starannie i równie starannie zaprezentowana – zarówno w postaci tabel jak i

wykresów. Bardzo interesująco wyglądają zależności różnych składowych energii ($E_{ind.}$, $E_{disp.}$ i E_{elst}) względem gęstości w BCP (rys. 10.4 – 6) dla czterech typów wiązań [neutralne HB, CAHP(-), CAHB(+) i CAHB(+/-)]. Wszystkie zależności są liniowe z bardzo wysokimi współczynnikami korelacji (dokładniej wsp. determinacji). Zaobserwować można znaczące różnice w nachyleniach prostych – czy nie można było tego skomentować?

Kolejny rozdział dotyczy wiązań halogenowych a w szczególności kształtu atomów halogenowych. Doktorantka dobrze zaprezentowała historię powstania koncepcji wiązań halogenowych – i jak to często bywa, wnikliwa analiza danych eksperymentalnych, w tym przypadku krystalograficznych, doprowadziła do wniosku o niesferycznym charakterze atomów halogenowych w kryształach. W konsekwencji doprowadziła również do hipotezy o anizotropii rozkładu ładunku. W tej sytuacji otworzyło się pole do badań metodami chemii kwantowej. Głównym celem badań przedstawionych w tym rozdziale jest próba opracowania metody pozwalającej na ilościowe oszacowanie anizotropii rozkładu ładunku elektronowego atomów halogenowych w oparciu o pomiar gęstości elektronowej. Badania zrealizowano dla cząsteczek chlorometanu, chlorotrifluorometanu, bromometanu, oraz bromotrifluorometanu analizując otrzymane wartości w zależności od poziomu przeprowadzonych obliczeń.

Pierwszym etapem badań była analiza danych krystalograficznych uwzględniająca dane o wysokiej jakości rozważanych struktur $r \leq 0.5$, bez zaburzeń i defektów. Rozważano 12 typów oddziaływań atomów halogenowych (F, Cl, Br, J) z atomami N/O, H(N/O), C. Wyniki dobrze zaprezentowane są przez graficzne reprezentacje przestrzennego rozmieszczenia wiązania C-X oraz próbnego centrum atomowego Y (rys. 11.2). Są one zgodne z wcześniejszymi badaniami Lommersa, jednak uzyskane na bardziej dokładnych danych. Przeprowadzona dyskusja tych danych jest bardzo skrupulatna, a wniosek o rzadko występujących wiązaniach wodorowych z atomami halogenów zgadza się z wcześniejszymi doniesieniami Dunitza i Taylora.

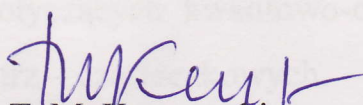
W drugim etapie badań Autorka posłużyła się metodami chemii kwantowej w bardzo szerokim asortymencie poziomów obliczeń i wyznaczyła stopień anizotropii χ wykorzystując wartości gęstości elektronowej w kierunku osi wiązania C-Hal i w kierunku prostopadłym. Dla cząsteczek chlorometanu, bromometanu, chlorotrifluorometanu i bromotrifluorometanu wykonała obliczenia parametru χ posługując się metodami obliczeniowymi (B3LYP, MP2(SCF) i MP2(postSCF)). Do obliczeń zastosowała kolejno 28 baz Gaussowskich a następnie 7 podejść wyższego rzędu. To była benedyktyńska praca, ale dostarczyła wiedzy o niezwykle mocnym fundamencie. Podstawowy wniosek podparty poprawną statystyką, jest dla wszystkich obliczeń jakościowo identyczny, zależny jednak od rodzaju halogenu, np. χ dla Cl jest o ok. 10 % mniejsze niż dla Br. Wyniki tych badań są bardzo wartościowe i są dobrze omówione w rozprawie. Zauważono, że wyniki z danych doświadczalnych nie zawsze zgadzają się z obliczonymi, które z natury mają lepiej zdefiniowany charakter oddziaływań.

Ostatnim tematem badań przedstawianych w rozprawie jest zagadnienie kooperatywności/antykooperatywności wiązań wodorowych i halogenowych w kompleksach pochodnych 2,6-diaminopirydyny i pirydyny z X-C-Y₃ (X=Cl, Br; Y=H, F). Autorka przeanalizowała 40 kompleksów, z których w połowie przypadków miały miejsce zarówno oddziaływania wodorowe jak i halogenowe, a w pozostałych tylko halogenowe. Wnikliwa analiza parametrów AIM dla BCP oraz wartości energii oddziaływania pozwoliła Autorce sformułować tezę, że w układach typu [R-PDA][X-CY₃] czynnikiem dominującym stabilizującym dimery są wiązania halogenowe, natomiast wiązania wodorowe pojawiają się tylko ze względu na sprzyjającą geometrię układów. Zauważono typowy efekt podstawnikowy – obecność grup elektrono-donorowych (OH, NH₂) powodujących wzrost gęstości w punktach krytycznych wiązań halogenowych. Wiąże się to z wyższą energią oddziaływań kompleksów, i *viceversa* w przypadku grup elektrono-akceptorowych (NO₂, NO).

Mimo zaawansowanego poziomu chemii kwantowej, rozprawa napisana jest zrozumiałym językiem, zaopatrzona w dobrze przemyślane ilustracje (wraz z ich opisem i interpretacją) i jasno sformułowane wnioski. Rażą czasem drobne niezręczności językowe, np. własności materii (chyba właściwości), str.20, lub oddziaływań elektrodowych zamiast elektronowych, str. 26, które jednak w żadnym stopniu nie obniżają wartości rozprawy.

Reasumując z całym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Barbary Bankiewicz spełnia z nadmiarem wszelkie wymagania ustawowe dla rozpraw doktorskich i wnioskuję do Rady Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku o dopuszczenie Jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Równocześnie, z uwagi na wysoki poziom opiniowanej rozprawy, bardzo szeroki zakres wykonanych badań wnioskuję o nadanie mgr Barbarze Bankiewicz stopnia doktora nauk chemicznych z wyróżnieniem.

Warszawa, 27. X. 2014



T. M. Krygowski