



UNIwersytet
Opolski

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Tel. 77 452 71 00

Faks 77 452 71 01

chemia@uni.opole.pl

www.chemia.uni.opole.pl

dr hab. Krzysztof Ejsmont

Katedra Krystalografii

e-mail: Krzysztof.Ejsmont@uni.opole.pl

Opole, 17.11.2014 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Barbary BANKIEWICZ

*"Oddziaływania międzycząsteczkowe z udziałem atomów halogenów w obojętnych
i naładowanych układach modelowych"*

wykonanej pod kierunkiem dr hab. Marcina Palusiaka, prof. UŁ,
z Katedry Chemii Teoretycznej i Strukturalnej Uniwersytetu Łódzkiego

Pod pojęciem oddziaływań międzycząsteczkowych określa się oddziaływania inne niż wiązania chemiczne, siły wiążące atomy, jony lub cząsteczki. Do oddziaływań tych zalicza się między innymi wiązania wodorowe, van der Walsa, oddziaływania dyspersyjne, zwane też siłami dyspersyjnymi Londona. Ich rola w procesach biologicznych, chemicznych i fizycznych jest bardzo istotna, stąd też są one przedmiotem zainteresowań naukowców z wielu obszarów. Recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska w istotny sposób wpisuje się w nurt tych badań.

Praca doktorska mgr Barbary Bankiewicz obejmuje 186 stron tekstu, z czego 32 strony obejmują część literaturową, 70 stron - badania własne, 2 strony podsumowania, cztery dodatki, które stanowią kolejno: odbitki artykułów naukowych stanowiących podstawę niniejszej rozprawy i listę prac opublikowanych przez Autorkę, a których wyniki nie zostały wykorzystane w pracy doktorskiej, listę wystąpień konferencyjnych oraz spis rysunków (31) i tabel (25). Zamieszczone na kolejnych stronach (od 59 do 63) Tabele od 10.1 do 10.9 proponowałbym umieścić w dodatku, szczególnie, iż Autorka odnosi się do danych w nich zawartych tylko

jednym zdaniem (strona 58): "Wszystkie dane numeryczne zamieszczono w tabelach 10.1-10.10, zaś w dyskusji omówiono wybrane wyniki przedstawiając ich graficzne reprezentacje". Niektóre opisy tabel są nieco lakoniczne, dla przykładu: "numeryczne dane dla cząsteczki chlorometanu" (strona 85, Tabela 11.1). Pracę kończy cytowana literatura obejmująca 313 pozycji. Do spisu treści zakradły się dwa błędy, a mianowicie Dodatek B nie znajduje się jak podaje Autorka na stronie 176 lecz na 174; a "Oprogramowanie wykorzystane do obliczeń" znajdujące się na stronie 44 zostało pominięte w spisie. Generalnie, nie wnoszę zastrzeżeń do układu niniejszej pracy, jest ona typowa dla tego typu opracowań.

Przeгляд literaturowy recenzowanej pracy, bazujący na 197 cytowanych artykułach naukowych i podręcznikach, przedstawia rozwój teorii i poglądów na temat wiązania wodorowego i halogenowego. Dodatkowo w tej części pracy, Autorka przytacza główne założenia metod kwantowo-mechanicznych, które stanowią podstawowe narzędzie do analizy, między innymi, oddziaływań międzycząsteczkowych. Kolejne rozdziały części literaturowej Autorka poświęca zagadnieniu obliczania energii tych oddziaływań oraz streszcza podstawy teorii AIM. Należy zwrócić uwagę, iż w tej części pracy autorka wielokrotnie cytuje oryginalne artykuły naukowe, wiele z nich pochodzi z XIX wieku; najstarszy cytowany artykuł pochodzi z 1814 roku (pozycja 55) i dotyczy tworzenia się adduktów jodu z amoniakiem. Jedną z cytowanych książek Autorka cytuje dwukrotnie jako pozycję 2 i 29. Pod względem merytorycznym, część literaturowa jest poprawna i nie wnoszę żadnych dodatkowych uwag.

Badania własne to kolejna część recenzowanej rozprawy, którą Autorka rozpoczyna od celu i zakresu pracy, po czym prezentuje rezultaty czterech projektów badawczych, opartych o obliczenia kwantowo-mechaniczne. Celem pierwszych dwóch projektów była charakterystyka międzycząsteczkowych wiązań wodorowych D-H...X (gdzie D = N, P; X = Cl, Br) w układach, w których donory i akceptory są obojętne lub obdarzone ładunkiem formalnym. Kolejny kierunek badań dotyczy anizotropii rozkładu gęstości elektronowej atomów halogenowych. Jego głównym zadaniem było opracowanie metody pozwalającej na ilościowe wyznaczenie stopnia anizotropii atomów halogenów opartego na pomiarze gęstości elektronowej.

Ostatnie opisane w ocenianej pracy zagadnienie badawcze dotyczy charakterystyki międzycząsteczkowych wiązań wodorowych i halogenowych w sytuacji ich wzajemnej koegzystencji. Do analizy wybrano modelowe dwuelementowe kompleksy pochodnych diaminopirydyny z cząsteczkami: chlorometanu, bromometanu, chlorotrifluorometanu oraz trifluorobromometanu. Dodatkowo przeanalizowano wpływ różnego typu podstawników, aktywujących bądź dezaktywujących, związanych z pierścieniem aromatycznym na charakter tworzących się wiązań wodorowych i halogenowych.

Do głównych osiągnięć naukowych recenzowanej pracy doktorskiej zaliczam następujące obserwacje i wnioski:

- (i) obecność ładunku elektrycznego na grupie protono-donorowej lub/i protono-akceptorowej wyraźnie wpływa na wartość energii wiązań wodorowych typu D–H...A (D = N, P; A = Cl, Br), podczas gdy nie wpływa na gęstość elektronową w punkcie krytycznym wiązania;
- (ii) istnienie liniowej zależności między gęstością elektronową a indukcyjnym i dyspersyjnym wkładem do energii oddziaływania w relatywnie szerokim zakresie długości mostków wodorowych, czego nie zauważono w przypadku składowej elektrostatycznej;
- (iii) na podstawie rozkładu gęstości elektronowej w atomach fluorowców, zaproponowano alternatywną metodę ilościowego wyznaczenia anizotropii rozkładu ładunku w ich sferze walencyjnej; dodatkowo ustalono, że metoda obliczeniowa nie wpływa znacząco na uzyskany wynik, podczas gdy dużo ważniejsza okazała się baza funkcyjna, a zwłaszcza liczba uwzględnionych funkcji polaryzacyjnych i dyfuzyjnych;
- (iv) analiza oddziaływań międzycząsteczkowych w dwuelementowych kompleksach pochodnych 2,6-diaminopirydyny R–PDA i pochodnych pirydyny R–Pyr (gdzie R = –H, –OH, –NH₂, –NO, –NO₂) z cząsteczkami: chlorometanu, bromometanu, chlorotrifluorometanu oraz trifluorobromometanu, pokazała, że wiązania halogenowe pełnią nadrzędną rolę stabilizującą strukturę tych dimerów w stosunku do wiązań wodorowych;

(v) na podstawie zmian wartości energii oddziaływania oraz gęstości elektronowej w punktach krytycznych oddziaływań międzycząsteczkowych we wspomnianych wcześniej dimerach, stwierdzono, że występowanie podstawników aktywujących w pierścieniu aromatycznym (grupa hydroksylowa i aminowa) wzmacnia te oddziaływania, podczas gdy obecność podstawników dezaktywujących (grupa nitrozowa i nitrowa) zmniejsza siłę wiązań halogenowych.

Pragnę podkreślić, że moja recenzja nie zawiera uwag krytycznych dotyczących interpretacji wyników prezentowanych przez Autorkę. Wyniki tych badań zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych i były one już poddane drobiazgowej ocenie przez recenzentów. Dodatkowo, trzy z tych artykułów były już cytowane w sumie 30 razy według danych z bazy Scopus (z dnia 10.11.2014 roku). W podsumowaniu stwierdzam, że mgr Barbara Bankiewicz przedstawiła w swojej pracy doktorskiej wiele nowych i oryginalnych wyników badań, które pozwoliły na sformułowanie wartościowych wniosków. Ponadto, analizując dorobek i aktywność naukową Autorki, można z dużą pewnością stwierdzić, iż w dającej się przewidzieć przyszłości, osiągnie ona samodzielność naukową.

W tekście ocenianej pracy natrafiłem na kilka błędów literowych, gramatycznych i stylistycznych. Błędy literowe polegają głównie, na tym, że w miejscu gdzie powinna być litera "q" lub "ę", znajduje się odpowiednio litera "a" lub "e"; na stronie 12 przymiotnik "niewodorowy" napisany jest rozdzielnie; podobnie na stronie 32 "przedstawiałyby", również napisana jest rozdzielnie; na stronie 34 Autorka wymieniając najpopularniejsze poplowskie bazy, dwukrotnie wymienia bazę 3-21+G*; czasem brakuje litery w słowie lub jest ona nieprawidłowa, przez co słowo zmienia swoje znaczenie, na przykład na stronie 64 jest "równica między energią" a powinno być "różnica między energią", na stronie 111 jest "wiania halogenowe" zamiast "wiązania halogenowe"; w wielu miejscach tekstu pracy brakuje przecinka, na przykład na stronie 27 autorka wymieniając metody niewariacyjne. Niektóre zdania są zbyt długie, przez co stają się trudne do zrozumienia, na stronie 15: "Pojawienie się ładunku formalnego na grupie donorowej lub akceptorowej protonu skutkuje wzmocnieniem wiązania, dzięki silniejszemu

oddziaływaniu ładunku formalnego obecnego w jonach z ładunkami cząstkowymi obojętnej (tj. pozbawionej ładunku formalnego) cząsteczki w tworzonych kompleksach". W pracy wielokrotnie można napotkać na sformułowanie: "wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem typu D-H...A", proponowałbym bardziej zrozumiałe sformułowanie "wspomagane ładunkiem wiązania wodorowe typu D-H...A". Rozpoczynając nowy akapit, Autorka stosuje dowolność w używaniu tzw. wcięcia (strona 66). I na koniec, chciałbym jeszcze zwrócić uwagę, że grupy funkcyjne należy zapisywać stosując przy ich formule kreskę, tzn. na przykład grupę nitrową należy zapisywać -NO_2 a nie NO_2 (strona 96). Przytoczone przez mnie niedociągnięcia redakcyjne nie umniejszają jednak wartości recenzowanej pracy.

Wobec powyższego stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Barbary Bankiewicz spełnia warunki określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz Rozporządzenia MNiSW z dnia 22 września 2011 roku i wnoszę do Rady Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku o dopuszczenie mgr Barbary Bankiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Dodatkowo proponuję wyróżnienie recenzowanej pracy doktorskiej.