

Prof. dr hab. Monika Musiał
Instytut Chemii
Uniwersytet Śląski
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice

Katowice, 30 września 2014

Ocena rozprawy doktorskiej mgr Iwony Sieradzan zatytułowanej

”Uzyskiwanie stabilnych stanów anionowych wybranych molekuł organicznych przy użyciu podstawników superhalogenowych ”

Chemia kwantowa, jako gałąź chemii osadzona bezpośrednio na mechanice kwantowej, jest w stanie – poprzez rozwiązanie równania Schroedingera – przewidzieć wszelkie własności atomów, cząsteczek oraz ciał stałych. Powinam jeszcze użyć wyrażenia ”w zasadzie” albo ”w teorii”, ponieważ równania, które w tym celu chemia kwantowa musi rozwiązywać są tak skomplikowane, że w praktyce jej możliwości pozyskiwania ważnych informacji o strukturze materii są drastycznie ograniczone. Przez pierwsze kilkadziesiąt lat rozwoju chemii kwantowej, powodem do satysfakcji i dumy był fakt, że udało się metodami teoretycznymi odtworzyć coś co było dawno zmierzone i od lat znane. Metody teoretyczne (oczywiście, ze spektakularnymi wyjątkami) służyły raczej wyjaśnianiu i interpretacji faktów znanych doświadczalnie. Jednakże od kilkunastu lat, dzięki niesłychanemu rozwojowi technik komputerowych, chemia kwantowa zaczyna być tą gałęzią chemii, która także tworzy nowe struktury chemiczne, odkrywa nowe zjawiska, podpowiada eksperymentatorom w jakim kierunku prowadzić badania.

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr Iwony Sieradzan jest przykładem właśnie takiego wykorzystania metod kwantowochemicznych.

Celem badań wchodzących w zakres pracy doktorskiej było zaproponowanie nowych układów molekularnych posiadających własności silnie stabilizujące obecność w cząsteczce nadmiarowego elektronu, innymi słowy, posiadających stabilne aniony. Zastanawiałam się czy w tytule nie powinien się znaleźć zwrot ”na drodze teoretycznej” lub ”metodami chemii kwantowej”, wskazujący na to, że tytułowe stany powstają na razie w komputerze. Ale pomyślałam, że zapewne Autorka jest przekonana, że skoro chemia kwantowa wskazuje, że takie stany są możliwe, to one naprawdę istnieją. I takie podejście podoba mi się.



DZIEKANAT
Wydziału Chemii UG

Wpłynęło dn. 6.10.2014
L.dz. 8010-WCH/IP-1346/2014

Recenzowana dysertacja zawiera sześć rozdziałów składających się na pracę doktorską w tradycyjnym rozumieniu oraz z rozdziału VII, zawierającego cztery publikacje (P1,P2,P3 i P4), stanowiące, jak pisze Autorka, "integralną część dysertacji".

W części właściwej chcę zwrócić uwagę na rozdział I, liczący 40 stron, bardzo dobrze napisany, wprowadzający czytelnika w zagadnienie związków superhalogenowych, podający ich historię, klasyfikację i znaczenie. Szczególnie podoba mi się rozdział 1.3.1 przedstawiający możliwości zastosowań związków superhalogenowych w nowoczesnych technologiach, w projektowaniu nowych materiałów, w chemii katalizatorów, elektrochemii, etc. Przeczytawszy ten rozdział nabrałam przekonania, że warto zajmować się strukturami, którym poświęcona jest niniejsza praca doktorska.

Zasadnicza część badań zrealizowanych w pracy została przedstawiona w IV rozdziale. Celem szczegółowym było zbadanie stabilności anionów zbudowanych na podstawie trzech układów superhalogenowych: MgF_3^- , BF_4^- oraz PF_6^- oraz szeregu wyselekcjonowanych połączeń organicznych. Część obliczeniowa sprowadza się do ustalenia optymalnej geometrii powstałych struktur oraz do wyznaczenia energii koniecznej do usunięcia elektronu z jednostki anionowej. Geometria równowagowa została wyznaczona – dla wszystkich rozważanych struktur – na poziomie drugiego rzędu rachunku zaburzeń Moellera-Plesseta (MP2). Z kolei drugi etap obliczeniowy został wykonany metodą o akronimie OVGf (Outer Valence (electron) Green Function), opartą na teorii funkcji Greena. Jest to generalnie metoda wyznaczania potencjałów jonizacji, która w niniejszym przypadku pozwala na obliczenie energii oderwania elektronu od jonu ujemnego (detachment energy). Wykonując obliczenia dla zoptymalizowanej geometrii możemy mówić o VDE (Vertical (electron) Detachment Energy).

Pierwsza część badań poświęcona została strukturom otrzymanym przez zastąpienie w powyższych układach superhalogenowych atomu chlorowca przez rodniki: etylowy, winylowy i fenyłowy. Dla powstałych w ten sposób dziewięciu struktur, wykonana została pełna optymalizacja geometrii, której wyniki przedstawiono na rysunkach 19-21. Autorka potwierdziła także trwałość wiązań najbardziej podatnych na rozpad, tj. wiązania węgiel-podstawnik oraz wiązania angażujące atom fluoru.

Druga badana grupa molekuł została utworzona przez zastąpienie atomu fluoru w dwóch układach superhalogenowych (bez jonu MgF_3^-) cząsteczkami aminokwasów. Autorka wzięła pod uwagę trzy przykłady: cysteinę, lizynę oraz kwas asparaginowy. Uzyskano w ten sposób sześć połączeń, które w dal-

szych etapach pracy zostały poddane tym samym badaniom jak pochodne węglowodorowe. Z analizy Autorki wynika, że liczba wszystkich izomerów i konformerów dla wspomnianych sześciu struktur wynosi blisko sześćset. Natomiast obliczenia na poziomie MP2 wskazują, że tych najbardziej stabilnych struktur, o energii nie wyższej niż 23 kcal/mol (względem najbardziej stabilnego konformera) jest około 300. Spośród nich do dalszych rozważań Autorka zakwalifikowała ponad 50 struktur, wszystkie zaprezentowane w materiale dodatkowym ("Supporting Information") do pracy P2 (P2S). W pracy przedstawiono jedynie najbardziej stabilne struktury dla każdej z sześciu rozważanych cząsteczek. W przypadku pochodnych angażujących podstawniki BF_3 są to zawsze α -podstawione struktury, w przypadku podstawnika PF_5 są to pochodne z podstawnikiem w pozycji β , a w przypadku lizyny – w pozycji γ . Autorka trafnie uzasadnia trwałość stabilnych struktur, m.in., poprzez liczbę tworzonych wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Dla wszystkich struktur zamieszczonych w dodatku P2S (w tym także tych najbardziej stabilnych) wyznaczono energię VDE. Zastosowano w tym przypadku metodę opartą na różnicy energii (wyznaczonych metodą MP2) dla anionu i cząsteczki neutralnej. Autorka nie wyjaśnia skąd to odejście od przyjętych standardów, prawdopodobnie chodzi o koszt obliczeń. Natomiast dla sześciu energetycznie najbardziej uprzywilejowanych konformerów zastosowano również metodę OVFG, tę samą jak w przypadku węglowodorów. Stwarza to okazję do porównania wartości VDE otrzymanych w dwóch różnych schematach obliczeniowych. Różnice są zauważalne, ale nie wysokie, przy tym zdecydowanie wyższe dla pochodnych opartych na podstawniku BF_3 , niż dla PF_5 . Czy możemy wyjaśnić to zróżnicowanie wyników dla obu metod w zależności od badanego układu?

Trzecia grupa struktur rozważanych w pracy, a omówionych w rozdziale 4.2, dotyczy analizy stabilności anionów superhalogenowych wywodzących się z cząsteczek BF_4^- i PF_6^- , w zależności od liczby podstawników alkilowych R ($R = CH_3$ lub $R = C_2H_5$) wprowadzonych w miejsce atomów fluoru. W sumie Autorka przeanalizowała osiem struktur typu $BF_{4-n}R_n$ ($n=1-4$) oraz dwanaście struktur typu $PF_{6-n}R_n$ ($n=1-6$).

Przeprowadzona optymalizacja geometrii wskazuje, iż w pochodnych zawierających atom boru nie występują istotne zmiany, jeżeli chodzi o równowagowe długości wiązań w zależności od liczby podstawionych atomów fluoru, pojawiające się różnice pozostają na poziomie kilku setnych angstrema. Podobnie efekt energetyczno-entropowy związany z rozpadem cząsteczki według porównywalnych ścieżek także nie wykazuje większych różnic (w granicach kilku kilokalorii na mol). Natomiast ważną cechą, na którą Autorka zwróciła uwagę jest rela-

tywnie niewielka zmiany energii VDE, np. przejście od struktury $BF_3CH_3^-$ do $B(CH_3)_4^-$ (a więc bez atomu fluoru) obniża wartość VDE z około 5.9 eV do 4.4 eV, co sprawia – jak konkluduje Autorka – że czterometyłowa pochodna boru nadal zachowuje się jak układ superhalogenowy. Podobną zależność zaobserwowano dla podstawnika etylowego, patrz wykres na Rys. 3.3.

Analogiczne obserwacje – w ogólnych zarysach – można poczynić także dla anionu superhalogenowego PF_6^- i jego pochodnych podstawionych grupami metylowymi lub etylowymi. W tabeli 4 zestawione zostały energie VDE dla wszystkich czternastu pochodnych typu $PF_{6-n}R_n^-$ (siedem (od $n=0$ do $n=6$) dla CH_3 i siedem dla C_2H_5). Wynika z niej, że wszystkie pochodne alkilowe anionu superhalogenowego charakteryzują się dość dużą energią jonizacji (mam na myśli energię odrywania elektronu od anionu superhalogenowego), co dowodzi trwałości struktur $PF_{6-n}R_n^-$ nawet dla $n=6$, a więc w układzie całkowicie pozbawionym atomów fluoru. Autorka zauważa, co prawda, że, formalnie rzecz biorąc, układy o $n=5$ i $n=6$ nie mogą być zaliczone do superhalogenów (VDE niższe niż powinowactwo atomu chloru), ale niezależnie od tego należą one do grupy związków tworzących bardzo stabilne aniony.

Zauważyłam, analizując rezultaty otrzymane dla tej ostatniej grupy związków, że ponownie wykonywano obliczenia dla cząsteczek $BF_3C_2H_5^-$ i $PF_5C_2H_5^-$, zaprezentowane na Rys. 29 i 35, oraz na Rys. 21 przy omawianiu grupy związków $C_2H_5Y^-$. Wydaje mi się, że należało wspomnieć o tym, że struktura ta jest ponownie badana, tym razem przy zastosowaniu nieco innej bazy funkcyjnej (stąd także inna optymalna geometria), by nie pozostawiać czytelnika w niepewności, skąd się biorą różnice w wartościach VDE (porównaj wyniki w tabelach 1 i 3 lub 4).

Przechodząc do oceny merytorycznej chcę podkreślić atrakcyjność tematu. Związki superhalogenowe znajdują coraz szersze zastosowanie w chemii i technologii w związku z tym, zrealizowane w pracy badania stanowią ważne źródło danych o potencjalnych nowych strukturach do praktycznego wykorzystania.

Nowatorskość pracy polega, m.in., na tym, że Autorka wskazała – na podstawie obliczeń kwantowochemicznych – szereg struktur wykazujących własności stabilizujące dla nadmiarowego elektronu. Nowością naukową jest udowodnienie, że typowe związki organiczne (np. takie jakie rozważano w pracy) mogą tworzyć z podstawnikami superhalogenowymi stabilne aniony. Ważną obserwacją jest także fakt, że takie własności mogą wykazywać również połączenia nie zawierające żadnych silnie elektroujemnych atomów, np. $B(CH_3)_4^-$ i $B(C_2H_5)_4^-$.

W swojej pracy Autorka zaprezentowała nienaganny warsztat badawczy, wykonane złożone obliczenia wymagały systematyczności, skrupulatności i wysokiego profesjonalizmu, zarówno podczas obliczeń jak i przy interpretacji uży-

skanych wyników.

Kilka zdań na temat strony redakcyjnej. Praca jest poprawnie zredagowana, niewiele literówek, zauważyłam kilka pomyłek we wzorach, np. na str. 14 trzeciej wiersz rozdziału 1.2.2.1, powinno być $Al_2X_7^-$, str. 15, wiersz 2 od dołu, powinno być, $Al_4F_{13}^-$, wiersz 9 od dołu powinno być $MgCl_2$, wiersz 11 od dołu, w miejsce "klasycznych" winno być jednordzeniowych, str. 63, wiersz 5 od dołu winno być $C_6H_5PF_5^-$, str. 13: czy rzeczywiście chodzi o układ siedmiorzeniowy?

Uważam, że słowo orbital raczej powinno mieć w dopełniaczu końcówkę u, natomiast w pracy często pojawia się "orbitala". Purysta językowy prawdopodobnie miałby uwagi co użycia zwrotu "ilość podstawników" zamiast "liczba podstawników". To są raczej drobiazgi, które nie zmieniają mojej opinii, że praca jest dobrze napisana i poprawnie zredagowana.

Natomiast mam istotne zastrzeżenia co do faktu, że Autorka całkowicie zignorowała opis stosowanych metod obliczeniowych. Mogę zrozumieć pominięcie opisu metody MP2, jako dobrze znanej i powszechnie stosowanej, chociaż komentarz na temat znaczenia poprawki korelacyjnej uwzględnianej w schemacie MP2 byłby mile widziany. Natomiast nie mogę zaakceptować faktu, że Autorka unika opisu metody OVGf. Pierwszy raz odwołuje się do niej na str. 8, ale nawet nie wyjaśnia tam akronimu. Dopiero na str. 43, w rozdziale III, zatytułowanym "Metody badawcze", liczącym półtorej strony, zostaje wyjaśniony skrót OVGf. Autorka w tymże rozdziale wspomina, że opis podejścia teoretycznego został przedstawiony w pracach P1-P4, ale tam również podano jedynie odniesienia do literatury. Rozumiałabym potraktowanie metod obliczeniowych jako "czarnej skrzynki" w pracach z chemii organicznej lub nieorganicznej. Jednakże w pracy z chemii kwantowej oczekiwałabym wyważonego komentarza i szczegółowej charakterystyki stosowanej metody. Tego mi w pracy brakuje.

Powyższa krytyczna uwaga nie ma charakteru merytorycznego, dotyczy raczej kompozycji pracy oraz selekcji tematów do bardziej szczegółowego omówienia. Nie obniża to w żaden sposób mojej pozytywnej oceny merytorycznej strony pracy.

Przechodząc do konkluzji stwierdzam, że dysertacja doktorska magister Iwony Sieradzan spełnia bez zastrzeżeń warunki stawiane pracom doktorskim. W związku z powyższym zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie magister Iwony Sieradzan do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

H. Muiał