

Warszawa, 26 września 2017 r.

prof. dr hab. Kinga Suwińska
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Kopczyńskiej
p.t. *Analysis of factors determining the crystal structure of boronic acids derivatives and the geometry of boron coordination sphere*

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr inż. Karoliny Kopczyńskiej składa się z zasadniczo dwóch części merytorycznych: pierwszej dotyczącej zastosowania Wektorowego Modelu Walencyjności Wiązań (WMWW) do kompleksowej analizy struktur cząsteczkowych pochodnych kwasów boronowych, w szczególności sfery koordynacyjnej boru w tych związkach (ta część pracy wykonana została w oparciu o wyselekcjonowane dane strukturalne zdeponowane w CSD oraz uzyskane w wyniku badań własnych) oraz drugiej, którą stanowią badania strukturalne uzyskane metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach substancji badanych dla łącznie dwudziestu trzech nowych związków, na które składają się pochodne kwasów boronowych, ko-kryształy pochodnych kwasów boronowych z kofeiną i mocznikiem. Praca została przygotowana pod kierunkiem dr hab. inż. Izabeli Madury w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, gdzie jednym z wiodących kierunków badań jest chemia strukturalna związków koordynacyjnych.

Rozprawę doktorską mgr inż. Karoliny Kopczyńskiej stanowi 153 stronicowe opracowanie zawierające 87 rysunków oraz 21 tabel, uzupełnione o 44 stronicowy aneks zawierający tabele z danymi krystalograficznymi, danymi geometrii badanych cząsteczek chemicznych, oraz dodatkowymi rysunkami tzw. „fingerprint plots”, spisem rysunków oraz tabel znajdujących się w pracy. Do rozprawy załączona jest też płyta CD z nagraniem rozprawą (plik PDF), streszczeniami w języku polskim i angielskim, wykazem dorobku naukowego doktorantki, jej CV, danymi do wyznaczenia parametrów walencyjnych dla wiązań B–O i B–C oraz wektorów wiązań walencyjnych dla CBO₂, a także z plikami CIF i checkCIF dla wszystkich struktur, co znacznie pomogło w wykonaniu niniejszej recenzji. Rozprawa, napisana w języku angielskim zaopatrzona jest także w streszczenie w języku polskim i angielskim.

Układ rozprawy można uznać za tradycyjny, chociaż nieco odbiegający od takiego ze względu na nieco nietypowe usytuowanie części eksperymentalnej, jako ostatniego rozdziału, co czasem utrudniało czytanie części doświadczalnej rozprawy, w której Autorka wielokrotnie odnosi się do części eksperymentalnej. Tak więc, na rozprawę składają się następujące części: krótki ogólny wstęp oraz sformułowanie celu pracy, podstawy teoretyczne, wyniki badań własnych wraz z dyskusją, wnioski, część eksperymentalna oraz bibliografia zawierająca 162 pozycje literaturowe. Praca została starannie przygotowana od strony redakcyjnej, zamieszczone kolorowe ilustracje są w przeważającej części dobrze dobrane, chociaż niektóre z nich, zwłaszcza ilustracje oddziaływań międzycząsteczkowych, czy upakowania cząsteczek w kryształach są zbyt małe i przez to stają się nieczytelne. Pewną niedogodność sprawia też czytelnikowi zamieszczenie rysunków cząsteczek z numeracją atomów na początku podrozdziałów, w których opisywana jest dana grupa związków. Lepszym dla czytelnika rozwiązaniem byłoby umieszczenie tych rysunków bezpośrednio przy opisie struktury, co umożliwiłoby łatwiejszą identyfikację omawianych elementów budowy cząsteczki i kryształu bez potrzeby odnoszenia się do rysunku zamieszczonego kilkanaście lub kilkadziesiąt stron wcześniej. Język rozprawy jest poprawny i jasny, chociaż i tutaj Autorka nie ustrzegła się dość licznych błędów, jak np. niezgodność liczby (rzeczownik w liczbie mnogiej a czasownik w formie dla rzeczownika w liczbie pojedynczej lub odwrotnie), nie zawsze prawidłowe używanie przedrostków 'a' i 'the' lub ich nadużywanie, czasem błędy składni zdania. Na szczęście te uchybienia nie wpływają na czytelność tekstu i jego zrozumienie.

Rozdział zatytułowany Podstawy teoretyczne (Theoretical basis) to 12 stronicowe omówienie najważniejszych pojęć i procedur analitycznych (obliczeniowych) wykorzystywanych w dalszej części pracy do szczegółowej analizy badanych struktur cząsteczkowych i krystalicznych. Autorka szczegółowo opisała modele walencyjności wiązań, typy oddziaływań międzycząsteczkowych występujące w kryształach molekularnych i metody analizy tych oddziaływań (analiza powierzchni Hirshfelda, teoria grafów) oraz scharakteryzowała kryształy wieloskładnikowe (kokryształy). Autorka podała, w jaki sposób obliczała niektóre parametry strukturalne wykorzystywane w kolejnych rozdziałach w analizie struktur cząsteczek badanych związków. Szkoda, że zabrakło w tym rozdziale sposobu obliczania dwóch ważnych parametrów: parametru pomiaru ciągłego symetrii (CSM) oraz parametrów pofałdowania pierścieni 5- i 6-członowych Cremera & Pople'a, które są przez Autorkę szeroko stosowane w prezentowanej rozprawie.

W rozprawie nie ma typowego dla prac strukturalnych przeglądu literaturowego struktur krystalicznych podobnych do tych, jakie badała Autorka. Ten aspekt został uwzględniony w kolejnym rozdziale rozprawy zatytułowanym Wyniki badań (Results of research) w części dotyczącej analizy sfery koordynacyjnej kwasów boronowych i ich pochodnych z zastosowaniem Wektorowego Modelu Walencyjności Wiązań (WMWW). Analizę geometryczną sfery koordynacyjnej boru w kwasach boronowych Autorka rozpoczęła od parametryzacji walencyjności wiązań B–O i B–C w oparciu o homoleptyczne trój- i cztero-koordynacyjne związki boru zawierające BO_x i BC_x ($x = 3$ lub 4), a następnie przeprowadziła analizę deformacji geometrii układów CBO_2 w podziale na, w zależności od rodzaju ligandów, cykliczne i acykliczne estry i hemiestry, boroksyny i kwasy boronowe. Należy tutaj podkreślić, że Doktorantka wykazała się dużą biegłością w posługiwaniu się metodą WMWW, co bardzo dobrze świadczy o rozumieniu metody i opanowaniu przez nią warsztatu obliczeniowego w zakresie analizy geometrii związków koordynacyjnych. Jednocześnie godnym podkreślenia jest to, że Doktorantka, jako pierwsza dokonała parametryzacji wiązania B–C, a uzyskane przez nią parametry walencyjności zostały włączone do listy parametrów walencyjności Brown'a. Jest to niewątpliwym sukcesem Doktorantki, który trudno przecenić.

W drugiej części omawianego rozdziału Wyniki badań (Results of research) Autorka przedstawiła wyniki badań strukturalnych dla 17 nowych pochodnych kwasów boronowych oraz pięciu ko-kryształów tworzonych przez kwasy boronowe z kofeiną i jednego ko-kryształu z mocznikiem. Doktorantka szczegółowo omawia, dla każdego badanego kryształu, najpierw budowę cząsteczki (lub cząsteczek, w przypadku kryształów heteromolekularnych) a następnie strukturę kryształu, przy czym główny akcent kładzie Autorka na analizę oddziaływań międzycząsteczkowych i tworzenie czegoś, co można by nazwać kaskadowym powstawaniem syntonów na różnych, coraz bardziej złożonych poziomach, od syntonu podstawowego powstającego w wyniku silnych wiązań wodorowych, poprzez większe układy, nazwane przez Autorkę „dużymi syntonami” (wstęgi, kolumny) powstające w wyniku, na ogół, już słabszych oddziaływań pomiędzy syntonami podstawowymi, aż do tworzenia warstw, które w wyniku słabych oddziaływań prowadzą do trójwymiarowej struktury krystalicznej. W tej części rozprawy Autorka wykazała się znakomitym opanowaniem metod rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów, ale również wykazała umiejętność zastosowania rentgenowskiej analizy proszkowej, do identyfikacji nowych krystalicznych faz wieloskładnikowych w czasie syntezy ko-kryształów. Doktorantka wykazała się

również znakomitym opanowaniem metod i narzędzi do analizy struktur, w szczególności teorią grafów i analizą powierzchni Hirshfelda.

Kolejnymi rozdziałami rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Kopczyńskiej są Wnioski (Conclusion) i Część doświadczalna (Experimental). Co do umieszczenia tej ostatniej części pracy na końcu rozprawy już się wypowiadałam wcześniej. To, czego brakuje, a co powinno znaleźć się w tym miejscu (lub przy opisach poszczególnych struktur krystalicznych) to sposób krystalizacji oraz użyte rozpuszczalniki. Te informacje podane są tylko w odniesieniu do otrzymywania ko-kryształów. Nie jest też nigdzie w pracy podane *explicite*, czy Doktorantka sama prowadziła krystalizację czy też otrzymała już próbki krystaliczne od osób wykonujących syntezę chemiczną. Pomimo starannego przygotowania pracy, Autorka nie uniknęła pewnych błędów i niedociągnięć. Oprócz już wymienionych wyżej uwag zaliczają się do nich:

- Zarówno w tekście, jak i w tabelach Doktorantka podaje obliczane parametry strukturalne wraz z odchyleniem standardowym. To bardzo dobrze, ponieważ podanie odchylenia standardowego pozwala ocenić, czy porównywane wielkości rzeczywiście różnią się od siebie, czy też są takie same na danym poziomie ufności. Jednak należy się zastanowić, czy podawanie dwucyfrowego odchylenia standardowego ma sens fizyczny, bo jeśli miejscem niepewnym jest już cyfra przedostatnia, to jaki jest sens podawania kolejnej cyfry? Jako zasadę należy zaokrąglić błąd wyniku końcowego do jednej cyfry znaczącej a zachować błędy z dwoma miejscami znaczącymi, jako wyniki pośrednie, służące do obliczania błędów dla kolejnych obliczanych wielkości.
- Na str. 100 Autorka dyskutując kąt skręcenia pomiędzy podstawnikiem C12→C17 płaszczyzną wyznaczoną przez atomy N1, N2, C8→C11 stwierdza, że brak podstawnika w pozycji *orto* w pierścieniu związanym z atomem N2 powoduje zmniejszenie tego kąta do wartości kilku stopni, całkowicie ignorując związek PZPh4F, dla którego ten kąt wynosi ok. 30° i jest zbliżony do wartości dla cząsteczek z obecnym podstawnikiem w pozycji *orto* (Tabela 15).
- W opisach wszystkich struktur ko-kryształów znajdujemy wyrażenia ‘Molecules of CAF345F (CAF4F, CAF3F, CAF4Cl, URE345F)...’. Jest to wyrażenie błędne, sugerujące istnienie takich cząsteczek, gdy w rzeczywistości w tak oznaczonych symbolicznie kryształach występują różne cząsteczki. Poprawnie powinno być ‘Molecules **in** CAF345F...’ itd.

Niefortunne jest także wyrażenie ‘dihedral angle between two caffeine rings’, które powinno raczej brzmieć ‘dihedral angle between two rings of caffeine molecule’.

- W ko-kryształach CAF4Cl-a kąt skręcenia dla obu cząsteczek jest identyczny na poziomie 1σ , więc obie powinny być opisane symetrią C_2 lub C_{2v} .
- Z kolei w ko-kryształach CAF4Cl-b obie cząsteczki kwasu powinny być opisane jako płaskie na poziomie ufnosci 3σ dla cząsteczki I i 1σ dla cząsteczki II, co oznacza symetrię C_{2v} tych cząsteczek.
- We wszystkich opisach struktur ko-kryształów (za wyjątkiem CAF3F) nieprawidłowo zdefiniowana jest dwukrotna oś symetrii – jest C6, C1, B1 (C26, C21, B21), powinno być C4, C1, B1 (C24, C21, B21). Zaś na str. 121 zamiast $P\bar{1}$ powinno być $p\bar{1}$ dla grupy symetrii warstwy.
- URE345F krystalizuje w układzie jednoskośnym, a nie trójskośnym (str. 133).
- Na str. 137 oszacowana wartość momentu dipolowego dla II cząsteczki kwasu w CAF4Cl-a została podana jako 3.56 D, przy jednoczesnym twierdzeniu, że największą wartość momentu dipolowego (3.27 D) oszacowano dla kwasu 3,4,5-trójfluorofenyloboronowego.
- W Tabeli 5 (str. 65) drugi wiersz wskazuje, że w następnych wierszach wylistowane są wiązania typu C–H \cdots O, natomiast, oprócz tych wiązań w tabeli są zamieszczone również wiązania typu C–H \cdots F.
- W części eksperymentalnej we fragmencie dotyczącym pomiarów dyfraktometrycznych Autorka nie podaje, dlaczego część pomiarów była prowadzona w niskich temperaturach (100–120 K), a część w temperaturze pokojowej.

Zamieszczone powyżej uwagi nie mają wpływu na moją wysoką pozytywną ocenę całości rozprawy, a także na bardzo wysokie kwalifikacje Doktorantki, jako młodego naukowca. W rozprawie doktorskiej mgr inż. Karoliny Kopczyńskiej za szczególne osiągnięcia należy uznać:

- wyznaczenie parametrów walencyjności dla wiązań B–O oraz B–C w wyniku nowatorskiego zastosowania stosunkowo prostej metody, jaką jest Wektorowy Model Walencyjności Wiazań (WMWW),
- zdefiniowanie, że na kierunki deformacji sfery koordynacyjnej boru mają główny wpływ dwa efekty, wielkość pierścienia oraz efekt konformacyjny,

- wykazanie, że dzięki obliczeniom WMWW można zweryfikować prawidłowość określenia położenia atomu wodoru w grupie B(OH)₂,
- użycie kwasów boronowych do otrzymania nowych, nieznanych dotychczas ko-kryształów z kofeiną,
- odkrycie dwóch form polimorficznych dla ko-kryształu tworzonego przez kwas 4-chlorofenyloboronowy z kofeiną, a być może nawet trzeciej formy polimorficznej, co wymaga jeszcze zbadania,
- niewątpliwe wzbogacenie Bazy Danych Strukturalnych (CSD) o nowe dane krystalograficzne dla kwasów boronowych i ich pochodnych, co stanowi ogromną wartość dodaną w badaniach krystalograficznych.

Część materiału pracy doktorskiej mgr inż. Kopczyńskiej jest już opublikowany w postaci dwóch artykułów w prestiżowych czasopismach o zasięgu międzynarodowym *Acta Crystallographica B* oraz *New Journal of Chemistry*. Doktorantka jest również współautorką sześciu innych publikacji, z których dwie również dotyczą struktur pochodnych kwasów boronowych, ale nie są częścią recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Kopczyńskiej zatytułowana *Analysis of factors determining the crystal structure of boronic acids derivatives and the geometry of boron coordination sphere* spełnia wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w ustawie o stopniach i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. nr 65 poz. 595 z 2003 r. z późn. zm. – Dz.U. nr 164 poz. 1365 z 2005 r. oraz Dz.U. nr 84 poz. 455 z 2011 r.) i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Kopczyńskiej do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

