



UNI W E R S Y T E T
O P O L S K I

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

Opole, 04.10.2017r.

dr hab. Krzysztof Ejsmont, prof. UO

Katedra Krystalografii

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

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Kopczyńskiej

“Analysis of factors determining the crystal structure of boronic acids derivatives and the geometry of boron coordination sphere”

wykonanej pod kierunkiem:

dr hab. inż. Izabeli Madury

na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej

Chemia związków boru odnotowuje w ostatnim czasie coraz to większe zainteresowanie w świecie nauki. Jako przejawy tego zainteresowania można odnotować cyklicznie organizowane konferencje naukowe o charakterze międzynarodowym: The International Conference on Boron Chemistry oraz European Conference on Boron Chemistry (EUROBORON) oraz Ogólnopolskie Seminaria „Postępy w chemii boroorganicznej” organizowane przez Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej i Polskie Towarzystwo Chemiczne. Ponadto, wiele czasopism naukowych wydaje specjalne tomy poświęcone tym zagadnieniom, jako przykłady z ostatniego czasu można podać czasopisma: Molecules oraz Crystals, w których wydania specjalne zatytułowano odpowiednio: „Recent Advances in Boron Chemistry” oraz „Crystal Structures of Boron Compounds”. Związki boru, a w szczególności kwasy boronowe znajdują zastosowanie głównie jako: reagenty i katalizatory w syntezie organicznej, elementy w projektowaniu i tworzeniu układów supramolekularnych, receptory molekularne cukrów wykorzystywane w diagnostyce medycznej. Należy jednak pamiętać, iż podstawowym warunkiem wszelkich zastosowań związków chemicznych powinno być wcześniejsze poznanie zarówno ich struktury jak również czynników, które na nią wpływają.

W przedłożonej mi do recenzji pracy doktorskiej mgr inż. Karoliny Kopczyńskiej, podjęto właśnie próbę analizy czynników wpływających na strukturę krystaliczną oraz budowę

sfery koordynacyjnej boru w pochodnych kwasów boronowych. Należy zatem stwierdzić, iż badania naukowe zrealizowane w ramach tej pracy doktorskiej stanowią istotny element w powiększeniu zasobów wiedzy z zakresu chemii związków boru.

Recenzowana dysertacja napisana w języku angielskim obejmuje 197 stron i ma klasyczny układ, na który składają się dwie główne części: literaturowa oraz eksperymentalna. Pierwsza część obejmuje wprowadzenie, cel pracy oraz przegląd literatury zawierający teoretyczne podstawy stosowanych w pracy modeli i analiz. Na drugą część pracy składają się wyniki badań, wnioski, opis prac eksperymentalnych, bibliografia oraz suplement. Całość pracy obejmuje 97 rysunków (10 w suplemencie), 35 Tabel (14 w suplemencie) oraz 162 cytowania literaturowe w bibliografii, które w większości obejmują artykuły z czasopism naukowych i są tematycznie związane z zakresem i obszarem prowadzonych prac badawczych. Na początku części eksperymentalnej Autorka zastosowała Wektorowy Model Walencyjności Wiązań do wyznaczenia parametrów walencyjności dla wiązań B-O oraz B-C w oparciu o struktury homoleptycznych fragmentów $[BO_3]$ i $[BO_4]$ oraz $[BC_3]$ i $[BC_4]$, występujących w strukturach zdeponowanych w krystalograficznej bazie danych CSD. W kolejnych podrozdziałach pracy, uzyskane parametry Autorka zastosowała do analizy związków posiadających heteroleptyczny fragment strukturalny $[CBO_2]$, tj. dla cyklicznych i acyklicznych estrów oraz hemiestrów, kwasów boronowych oraz boroksyn. Analiza ta pozwoliła na odnalezienie charakterystycznego dla różnych grup pochodnych kwasów boronowych kierunków naprężeń, związanych z deformacją sfery koordynacyjnej boru. W następnych podrozdziałach pracy zamieszczone są wyniki badań strukturalnych jednoskładnikowych, homologicznych serii siedemnastu nowych pochodnych kwasów fenylboronowych oraz szczęściu ko-kryształów kwasów boronowych z kofeiną i mocznikiem. Analiza tych struktur została przeprowadzona bardzo starannie i obejmowała obecne w kryształach oddziaływania międzycząsteczkowe przez zastosowanie charakterystyki powierzchni Hirshfelda, teorii grafów oraz syntonów supramolekularnych. Analiza struktury molekularnej w badanych kryształach skupiła się na weryfikacji wpływu subtelnych efektów, takich jak na przykład tworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, zróżnicowaną budowę podstawników na deformację sfery koordynacyjnej boru oraz tendencje w powstawaniu syntonów supramolekularnych. Zamieszczony na końcu pracy dodatek obejmuje tabele z danymi krystalograficznymi, parametrami pomiarowymi oraz długościami wiązań, wartościami kątów walencyjnych i torsyjnych analizowanych struktur. Ponadto znajdują się tam również wykresy z analizy powierzchni Hirshfelda. Na dołączonej do pracy płycie CD, znajdują się ponadto dane, na podstawie których wyznaczono parametry walencyjności wiązań B-O i B-C oraz pliki CIF dwudziestu trzech nowych struktur krystalicznych wraz z raportami z checkCifa.

Do głównych walorów poznawczych i naukowych recenzowanej pracy doktorskiej oraz osiągnięć mgr inż. Karoliny Kopczyńskiej zaliczam:

- (i) nowatorskie zastosowanie Wektorowego Modelu Walencyjności Wiązań do analizy pochodnych kwasów boronowych, co pozwoliło wyznaczyć parametry walencyjności dla wiązań B-O i B-C oraz wykazanie charakterystycznych dla różnych grup pochodnych kwasów boronowych kierunków naprężeń powodujących deformację sfery koordynacyjnej boru;
- (ii) wyznaczenie struktury krystalicznej i molekularnej siedemnastu nowych pochodnych kwasów fenylboronowych, których wnikliwa analiza wykazała znikomy wpływ obecności wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego oraz zróżnicowaną budowę podstawników na naprężenia w sferze koordynacyjnej boru;
- (iii) wskazanie kluczowej roli subtelnych zmian w strukturze molekularnej w tworzeniu się struktur supramolekularnych oraz zdefiniowanie podobieństw i różnic między występującymi syntonami supramolekularnymi;
- (iv) otrzymanie i wyznaczenie struktury sześciu ko-kryształów kwasów boronowych z kofeiną oraz mocznikiem, w których wykazano, między innymi rolę drugiego komponentu w tworzeniu syntonów i struktur supramolekularnych analizowanych ko-kryształów;
- (v) wyznaczenie konformacji grupy $B(OH)_2$ poprzez weryfikację określenia pozycji atomów wodoru na podstawie wyników obliczeń Wektorowym Modelem Walencyjności Wiązań.

Wymienione powyżej osiągnięcia naukowe nie wyczerpują w pełni walorów poznawczych recenzowanej pracy, w której znajduje się jeszcze wiele innych wnikliwych analiz naukowych, dzięki czemu pracę tą czyta się jak dojrzałe opracowanie naukowe.

Podsumowując stwierdzam, że rezultaty pracy doktorskiej wskazują, że postawione cele pracy zostały w pełni zrealizowane, a uzyskane wyniki odgrywają ważną rolę wiedzy na temat krystalochemii kwasów fenylboronowych. Świadczy o tym całkowita liczba cytowań artykułów naukowych Autorki zaczerpnięta z bazy Scopus (z dnia 27.09.2017): 35 (Karolina Czerwińska) indeks H=4. Przedstawiona rozprawa doktorska, a w szczególności dobre opanowanie technik badawczych stosowanych w podczas realizacji tej pracy pokazują, że mgr inż. Karolina Kopczyńska posiadała umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz interpretacji uzyskanych wyników.

Praca zredagowana jest bardzo dobrze, co świadczy o wysokim kunszcie i umiejętnościach edytorskich Autorki recenzowanej pracy doktorskiej, w której trudno jest

doszukać się błędów redakcyjnych, stylistycznych czy gramatycznych. Jedyne zastrzeżenia mogą budzić zbyt małe rysunki przedstawiające upakowanie cząsteczek w kryształach.

Wobec powyższego stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Kopczyńskiej 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 Chemicznego Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Kopczyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo, z pełną odpowiedzialnością mogę stwierdzić, iż praca doktorska mgr inż. Karoliny Kopczyńskiej stanowi „miłowy krok” zarówno, w poznaniu różnorodności struktur tworzonych przez kwas fenyloboronowy i jego pochodne, jak również analizie kooperatywnego wpływu wielu czynników decydujących zarówno o architekturze kryształów tych związków chemicznych, jak i sferze koordynacyjnej atomu boru. Wnioskuje zatem do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Karoliny Kopczyńskiej.

Krzysztof Gjsmont