

Lublin, dnia 30.05.2025

Prof. dr hab. Anna E. Kozioł

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Marii MARCZAK

pt.

ENERGIA ODDZIAŁYWAŃ (SYNTONÓW) Z UDZIAŁEM GRUP NITROWYCH
W WIELOSKŁADNIKOWYCH KRYSZTAŁACH ZAWIERAJĄCYCH KWASY
NITROBENZOESOWE ORAZ AROMATYCZNE ZASADY AZOTOWE

Ogólna charakterystyka. Rozprawa została wykonana przez Doktorantkę pod opieką naukową dr. hab. Artura Sikorskiego, prof. UG oraz dr inż. Beaty Zadykowicz. Badania były przeprowadzone w Pracowni Krystalochemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

Tematyką recenzowanej rozprawy doktorskiej są wieloskładnikowe kompleksy molekularne stabilizowane oddziaływaniami niekowalencyjnymi. Przedmiotem badań prezentowanych w tej pracy są obliczenia teoretyczne i analiza oddziaływań międzycząsteczkowych tworzonych z udziałem grup nitrowych w strukturach krystalicznych budowanych przez kilka składników chemicznych. Nitrozwiązki są ważną grupą połączeń chemicznych o wielu zastosowaniach przemysłowych. Są one stosowane w wielu materiałach, takich jak: barwniki, polimery, leki oraz materiały wybuchowe.

Formalna charakterystyka pracy. Rozprawa jest napisana w języku polskim w formie monografii zawierającej 122 strony. W tym tekście część literaturowa zajmuje 30 stron, część eksperymentalna – 72 strony, a cytowane są 124 publikacje i monografie. Praca ma klasyczny układ treści: *wstęp literaturowy – cel – badania własne – podsumowanie – spis odnośników*. Do rozprawy dołączone są informacje o zrealizowanych przez Doktorantkę projektach badawczych, o publikacjach i wystąpieniach konferencyjnych.

Ocena merytoryczna pracy

Celem pracy mgr Marii Marcza była identyfikacja syntonów supramolekularnych, tworzonych z udziałem grup nitrowych, które w literaturze są dość rzadko analizowane. Jest to kontynuacja i poszerzenie badań wykonywanych w Pracowni Krystalochemii UG. W tym zespole od wielu lat prowadzone są prace strukturalne krystalicznych jedno- i wieloskładnikowych układów zawierających pochodne akrydyny.

We wstępie Doktorantka najpierw omawia skrótowo rodzaje oddziaływań występujące w kryształach związków organicznych i wykorzystywanych w inżynierii krystalicznej. Przedstawione są: wiązania wodorowe, wiązania halogenowe, oddziaływania układów aromatycznych z udziałem elektronów π , a następnie dotychczas wykonane badania oddziaływań pomiędzy grupami nitrowymi. W cytowanych pracach opisywano strukturę oddziaływań grupy nitroarenowej, dimery z udziałem atomu tlenu grupy nitrowej a atomem chloru, czy też oddziaływania $\text{NO}_2 \cdots \pi$ obecne w nitrozwiązkach aromatycznych. W dalszej części tego rozdziału prezentowana jest charakterystyka fizykochemiczna kwasów nitrobenzoesowych i ich zastosowania praktyczne. Wstęp kończą informacje o roli rentgenowskiej analizy strukturalnej w badaniach, o zawartości i oprogramowaniu bazy danych strukturalnych CSD oraz o metodach chemii kwantowej stosowanych w analizie oddziaływań międzycząsteczkowych. Kilka stron jest poświęconych omówieniu popularnych programów używanych do obliczeń energii oddziaływań w sieciach krystalicznych (programy CrystalExplorer, CRYSTAL i PIXEL).

W uszczegółowionym celu pracy (strony 37, 38) Doktorantka wymienia krystaliczne układy chemiczne jakie badała oraz zakres analiz tych układów. Stąd w tej pracy można wyróżnić dwa etapy:

1. obliczenia energii oddziaływań międzycząsteczkowych dla wybranych opublikowanych już struktur kryształów (a) wieloskładnikowych kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego i aromatycznych zasad azotowych; (b) kwasów nitrobenzoesowych, w tym podstawionych różnymi grupami funkcyjnymi ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Cl}$ oraz $-\text{Br}$);
2. określenie struktury i obliczenia teoretyczne dla nowych, wieloskładnikowych kryształów z udziałem kwasów nitrobenzoesowych i akrydyny lub pochodnych akrydyny: (1) sól akrydyna + kwas 3-metylo-2-nitrobenzoesowy, (2) sól akrydyna + kwas 2-metylo-3-nitrobenzoesowy, (3) sól akrydyna + kwas 2,4-dinitrobenzoesowy (stechiometria 1:2), (4) monohydrat kokryształu soli akryflawiny z kwasem 3,5-dinitrobenzoesowym (stechiometria 1:2).

Końcowym celem badań Doktorantki było otrzymanie informacji o syntonach tworzonych przez grupy nitrowe, oszacowanie energii tych par oraz zastosowanie otrzymanych wyników do opracowania metodologii obliczeń dla kryształów, w których zawarte są cząsteczki akrydyn.

Obliczenia w pierwszej grupie znanych wieloskładnikowych faz zostały wykonane dla 11 kryształów. Analizując oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy nitroarenami, spełniające określone warunki geometryczne, Doktorantka zidentyfikowała 10 typów syntonów. Wśród nich były trzy nowe (VIII-X), istotnie różniące się wzajemnym ułożeniem fragmentów molekularnych (Rysunek 23). Obliczone za pomocą programu CrystalExplorer17 energie tych syntonów, czyli $\text{NO}_2 \cdots \text{NO}_2$, $\text{NO}_2 \cdots \text{H-X}$, $\text{NO}_2 \cdots \pi$, zostały umieszczone w dwu tabelach (4 i 5). Z obliczeń wynika, że wartości energii oddziaływań w syntonach I–VIII zawarte są w przedziale $-3,7 \div -27,0$ kJ/mol. Z kolei energie syntonów IX i X są rzędu $-31 \div -46$ kJ/mol, co wynika z udziałów w oddziaływaniach również stakingu $\pi \cdots \pi$, tworzonego w centrosymetrycznych dimerach pierścieni aromatycznych.

Drugie zadanie obliczeniowe objęło energię syntonów w homomolekularnych kryształach pochodnych kwasów mono-, di- i tri-nitrobenzoesowych; tych kryształów było 21. Doktorantka wykonując wstępną analizę wzorów oddziaływań, zidentyfikowała osiem analogicznych syntonów do obserwowanych wcześniej (bez VII i VIII) oraz 5 nowych (Rysunki 24 i 25). Nowe typy oddziaływań są skutkiem obecności różnych podstawników do centralnego pierścienia. W tych strukturach najczęściej występował synton XI, czyli oddziaływanie $N-O\cdots\pi$. W przypadku tych kryształów obliczone energie stabilizacji syntonów są rzędu kilku do -42 kJ/mol.

W ostatnim zadaniu, którego podjęła się mgr Maria Marczak, wykonana została synteza czterech nowych, wymienionych wcześniej faz, rozwiązane zostały struktury tych kryształów i przeprowadzone były obliczenia energii wyszukanych syntonów.

Dla tych kryształów Doktorantka analizowała trzy typy syntonów, wyszukując pary:

kwasy/aniony nitrobenzoesowe + kwasy/aniony nitrobenzoesowe,

kwasy/aniony nitrobenzoesowe + kationy akrydyny/akrydyna oraz

kationy akrydyny/akrydyna + kationy akrydyny/akrydyna.

Sole **1** i **2** zawierające izomeryczne kwasy 3-metylo-2-nitro- i 2-metylo-3-nitrobenzoesowe wykazują podobne schematy oddziaływań międzyjonowych. Obserwowane w tych kryształach wiązania wodorowe $N^+-H\cdots O(C-O)^-$ pomiędzy kationem akrydynowym a grupą karboksylanową mają energie -64 i -56 kJ/mol. Kolejny synton tworzony przez równoległe kationy akrydynowe, czyli wykazujące $\pi\cdots\pi$ staking trzech pierścieni aromatycznych, jest stabilizowany z energią około -40 kJ/mol. Syntony utworzone z udziałem grup nitrowych, które pełnią funkcje akceptorów w wiązaniach $N-O\cdots H$, mają energie nie przekraczające -30 kJ/mol.

Sól **3** ma inną stechiometrię niż sole **1** i **2**, formalnie – na jedną cząsteczkę akrydyny przypadają tu dwie cząsteczki kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego. Struktura centrosymetrycznego kryształu ($P2_1/c$) jest interesująca z tego względu, że kation akrydyny ma symetrię własną środka symetrii, co pociąga za sobą nieporządek pozycji tego kationu. Ponieważ w programie CrystalExplorer nie ma możliwości wykonywania obliczeń dla układów nieuporządkowanych, Doktorantka wykonała udokładnianie struktury, obniżając symetrię sieci do $P2_1$. Wśród syntonów znalezionych w tym kryształcie nie obserwuje się układów z $\pi\cdots\pi$ stakingiem akrydyny. Największą energię mają para kation–anion z wiązaniem wodorowym $N^+-H\cdots O(C-O)^-$ (-66 kJ/mol), para anty-równoległych anionów (-42 kJ/mol) oraz monoanionowy dimer kwasu (-41 kJ/mol).

Sieć wieloskładnikowego kryształu **4** ma niecentrosymetryczną grupę przestrzenną $P2_1$, a w komórce elementarnej znajdują się: jeden kation i jedna cząsteczka kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego, kation akryflawiny oraz jedna cząsteczka wody. Problemem było w tym przypadku takie zlokalizowanie atomów wodoru, aby model strukturalny był prawidłowo użyty w obliczeniach teoretycznych energii oddziaływań. Doktorantka wyodrębniła tu 13 par oddziałujących ze sobą cząsteczek/jonów. Jak można było przewidywać, znając budowę chemiczną kryształu, dominującymi syntonami są te, które stabilizują wiązania wodorowe $N-H\cdots O$, $O-H\cdots O$ i $N-O\cdots\pi$. W strukturze monohydratu kokryształu soli akryflawiny z kwasem 3,5-dinitrobenzoesowym zaobserwowane

oddziaływania międzycząsteczkowe podzielono na dwie grupy: tworzone z udziałem co najmniej jednej cząsteczki obdarzonej ładunkiem i między cząsteczkami obojętnymi. W pierwszej grupie syntonów głównymi składowymi energii całkowitej oddziaływań są wkłady: elektrostatyczny (w parach 2, 7a, 8b), dyspersyjny (w parach 4a, 5a, 6a, 6b) oraz repulsywny (w parach 1, 3, 7b i 8a). Największe wartości energii całkowitej to -89 i -38,9 kJ/mol.

Kończący dysertację wniosek, jaki podaje mgr Maria Marczak brzmi:

„Badania przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej mają znaczenie poznawcze w zrozumieniu natury oddziaływań występujących w wieloskładnikowych kryształach zawierających kwasy nitrobenzoesowe oraz aromatyczne zasady azotowe, w szczególności powstających z udziałem grup nitrowych i mogą mieć znaczenie praktyczne w projektowaniu nowych materiałów opartych na akrydynach i kwasach nitrobenzoesowych o pożądanej strukturze i właściwościach.”

Wydaje się jednak, że skład chemiczny i specyficzna budowa kryształów 3 i 4 raczej nie mogą być istotną bazą do projektowania nowych materiałów.

Charakterystyka redakcji rozprawy. Istotnych błędów merytorycznych w rozprawie doktorskiej nie znalazłam, jest napisana logicznie i poprawną polszczyzną. Analizę treści pracy utrudnia jednak brak na rysunkach i w tabelach prezentujących syntony i ich energie określenia chemicznego rodzaju oddziaływania (donora/akceptora). Te definicje są wprowadzone załączone w tabelach, które podają udziały składowych w energii całkowitej, ale przy tabelach z rysunkami o wymiarze sięgającym 20 stron, niełatwo jest scalać pamięciowo takie informacje. Tym bardziej, że przy małych wymiarach narysowanych cząsteczek trudne jest czasem odróżnienie koloru szarego (dla C) od jasnoniebieskiego (dla N). Podsumowując sposób prezentacji wyników w pracy, należy podkreślić, że na około siedemdziesięciu stronach tekstu materiał graficzny i tabele zajmują 70%.

Zauważyłam kilka przypadków „literówek”, braków interpunkcyjnych i użycia niezbyt precyzyjnych wyrażen. Na przykład na stronie 55:

Szczegółowo przeanalizowałam wszystkie oddziaływania wewnqtrzcząsteczkowe w każdej strukturze krystalicznej....

Na stronie 86:

Jak wcześniej wspomniano, w strukturach krystalicznych wybranych kwasów nitrobenzoesowych zidentyfikowałam osiem spośród wcześniej zidentyfikowanych 10 typów...

W syntonie III najwyższa wartość będąca poza wcześniej wyznaczonym zakresem obserwowana jest dla oddziaływania pomiędzy grupą nitrową a atomem wodoru znajdującym się pomiędzy dwiema grupami hydroksylowymi.

Niezbyt fortunne jest też wyrażenie pojawiające się na stronie 4 i potem powielane:

„w strukturach krystalicznych (....) zdeponowanych w bazie CSD”. To są dane strukturalne opublikowane w oryginalnych publikacjach, a baza jest narzędziem, które pozwala na sprawniejsze dotarcie do tych danych i przeanalizowanie ich.

Powyższe przykładowe uwagi mają charakter formalny i nie mają wpływu na ocenę merytorycznej jakości rozprawy.

Podsumowanie opinii

Prace z tematyki doktoratu zostały opublikowane w jednej publikacji i były prezentowane w formie komunikatu i posteru na konferencjach. W rozprawie zarówno prezentacja jak i dyskusja wyników są precyzyjne i logiczne. Dobór bardzo jednolitego materiału chemicznego i odpowiednia metodyka badań umożliwiły spójną dyskusję wyników. Powyższe wyniki badań stanowią znaczący wkład w osiągnięcia nauki, a w szczególności – chemii supramolekularnej.

Należy podkreślić, że w prezentowanej dysertacji mgr Maria Marczak zrealizowała cele swojego doktoratu przedstawionego w celu uzyskania stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, dyscyplina nauki chemiczne.

Jej rozprawa doktorska pt. *Energia oddziaływań (syntonów) z udziałem grup nitrowych w wieloskładnikowych kryształach zawierających kwasy nitrobenzoesowe oraz aromatyczne zasady azotowe*, którą Rada Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego przedstawiła mi do oceny, spełnia wymogi określone w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz.U. 2018, poz. 1668).

Na tej podstawie wnoszę o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr Marię Marczak do publicznej obrony.


/Anna E. Koziół/