



UNIwersYTET GDAŃSKI



WYDZIAŁ CHEMII  
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej  
Pracownia Syntezy Bionieorganicznej



80-308 Gdańsk, ul. Wita Stwosza 63, ☎ (58) 523-5054, 📠 (58) 523-5012, ✉ aleksandra.dabrowska@ug.edu.pl

Gdańsk, 10 października 2014 r.

dr hab. Aleksandra M. Dąbrowska  
profesor nadzwyczajny UG  
Pracownia Syntezy Bionieorganicznej  
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej  
Wydział Chemii UG  
GDAŃSK

### Recenzja rozprawy doktorskiej Pani Mgr Iwony Sieradzan

#### pt. „Uzyskiwanie stabilnych stanów anionowych wybranych molekuł organicznych przy użyciu podstawników superhalogenowych”

*Praca wykonana przez Panią Mgr Iwonę Sieradzan dotyczy projektowania i badania nowych pochodnych superhalogenów i ich stabilnych stanów anionowych. W swoich badaniach Doktorantka posługiwała się metodami obliczeniowymi chemii kwantowej, które posłużyły Jej do oceny stabilności termodynamicznej analizowanych układów oraz oszacowania energii wiązania elektronu. Stosowanie takich „narzędzi” wymagało od Doktorantki ogromnej wiedzy oraz niezbędnego warsztatu merytorycznego, który jak sama twierdzi zdobyła dzięki opiece Promotora i cennym radom pracowników Pracowni Chemii Kwantowej Wydziału Chemii UG, gdzie realizowała zadania badawcze stanowiące cel Jej pracy naukowej.*

*Praca została zredagowana w tradycyjnym układzie, zawierającym Wstęp, Cel pracy, Metody badawcze, Dyskusję wyników, Uwagi końcowe i Literaturę. Wartość merytoryczna i potencjał naukowy tekstu, a tym samym zakres przeprowadzonych badań i interpretacja wyników stoją na wysokim poziomie, co dodatkowo potwierdza fakt, że Doktorantka jest współautorką 4 publikacji związanych z tematyką pracy, które ukazały się w czasopiśmie naukowych z listy filadelfijskiej. Taka forma pracy, która w ogólnym zarysie stanowi ich ”spinkę” zwalnia w pewnym stopniu Recenzenta z konieczności weryfikowania wszystkich*



aspektów strony merytorycznej pracy, gdyż zostały one już zweryfikowane na najbardziej kompetentnym z rynków – rynku naukowym.

Wracając do oceny poszczególnych rozdziałów pracy należy podkreślić, że przegląd literatury (obejmujący 35 stron) został napisany z należyтым rozeznaniem tematyki. Lektura tekstu wprowadza czytelnika w niewątpliwie interesującą dziedzinę chemii, jaką są związki superhalogenowe i ich pochodne. Napisana jest językiem przystępnym, wyjaśniającym podstawowe pojęcia z zakresu chemii teoretycznej, stanowiące bazę do dobrego zrozumienia podjętego przez Doktorantkę zadania. Głównym zamierzeniem Autorki rozprawy było wykorzystanie związków superhalogenowych jako podstawników wybranej grupy molekuł organicznych w celu otrzymania stabilnych stanów anionowych. Szczegółowe zamierzenia obejmowały:

- zaprojektowanie i zbadanie możliwości tworzenia struktur, w których wybrane podstawniki superhalogenowe przyłączone zostały do cząsteczek etanu, etylenu i benzenu,
- zbadanie wpływu wprowadzenia podstawników alkilowych (metyl, etyl) w miejsce halogenu na stabilność elektronową wybranych anionów superhalogenowych,
- zbadanie możliwości stabilizowania stanów anionowych trzech aminokwasów: cysteiny (Cys), kwasu asparaginowego (Asp) i lizyny (Lys) za pomocą wprowadzenia podstawników pochodzących od superhalogenów:  $BF_4$  i  $PF_6$ .

Wszystkie te zadania badawcze scharakteryzowane jako cel pracy Autorka zrealizowała przy wykorzystaniu metod obliczeniowych chemii kwantowej. Opis wykorzystanego podejścia teoretycznego zawarty został przez Doktorantkę w załączonych czterech publikacjach, które stanowią integralną część przedstawionej do oceny pracy.

Na podstawie zaprezentowanych przez Autorkę tez, można wyróżnić dwie ścieżki badawcze: określenie stabilności termodynamicznej, elektronowej i geometrycznej z punktu widzenia: (i) wybranych molekuł organicznych, w których związki superhalogenowe stanowią podstawniki, (ii) związków superhalogenowych, w których podstawniki stanowią wybrane molekuly organiczne.



W wyniku obliczeń teoretycznych obejmujących wyznaczenie i porównanie wielkości wertykalnych energii oderwania elektronu (VDE) Autorka wykazała wpływ zarówno ilości podstawników jak i miejsca ich przyłączenia na stabilność powstających anionów superhalogenowych zawierających podstawniki organiczne. W ten sposób Doktorantce udało się zaprojektować nową serię stabilnych, ujemnie naładowanych molekuł, dowodząc postawionej na początku pracy tezy o możliwości indukowania stabilności elektronowej dowolnej molekuly organicznej za pomocą odpowiednio „dobrej” cząsteczki superhalogenu. Autorka wykazała również, że dzięki odpowiedniej modyfikacji struktury układu superhalogenowego możliwe jest zaprojektowanie dowolnego anionu o określonej budowie chemicznej, ciężarze cząsteczkowym, a także o pożądanej energii wiązania elektronu. Należy mieć tylko nadzieję, że takie nowe związki będzie można otrzymać na drodze eksperymentu i wykazać ich charakter aplikacyjny.

W odniesieniu do pracy jako całości nie można mieć zasadniczych zastrzeżeń merytorycznych, a przedstawione poniżej uwagi dotyczą jedynie redakcji tekstu i kilku rzeczowych potknięć, które z recenzenckiego obowiązku należało tutaj wymienić:

1. literatura stosowana superskryptowo łączy się z wartością ładunku opisywanego jonu, co często utrudnia lekturę tekstu i prowadzi do błędów w jego interpretacji, np. „...  $\text{PF}_6^{-2-10}$  (str. 5), ...  $\text{PF}_6^{-2-24}$ ,  $\text{AsF}_6^{-36,37}$ ,  $\text{TaF}_6^{-38}$  (str. 9), ...  $\text{MX}_2^{-28}$ ,  $\text{MX}_3^{-3,31}$  (str. 10), itp.”
2. str. 5 i kolejne strony tekstu: „... pierwiastki grupy XVII” (do numeracji grup w układzie okresowym pierwiastków stosujemy cyfry arabskie, a nie rzymskie),
3. str. 9: w zdaniu: „... podkreślając ich nietypowe właściwości fizykochemiczne, jakimi są ich struktura...” należałoby raczej wskazać na nietypową stechiometrię a nie nietypową strukturę,
4. dlaczego jedynie rys. 3 (str. 13) i rys. 5 (str. 15) są jednokolorowe?
5. str. 12: niejasne jest czy w anionach zawierających podstawniki jednego rodzaju nie obserwuje się, czy może zaniedbuje „wkłady” pochodzące od AO atomu centralnego,
6. str. 13: zamiast „... długość wiązania Na – Cl jest krótsza” lepiej brzmiałoby: „wiązanie jest krótsze”



7. str. 20: „... podstawniki elektrofilowe ...  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CHO}$ , halogenoidy ...  $\text{CN}$ ,  $\text{OCN}$ ,  $\text{NCS}$ , reszty kwasów nieorganicznych ...  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{HSO}_4$ ,  $\text{HS}$ , ... niektóre podstawniki izoelektronowe z atomem fluoru ...  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ , ... czy nawet same superhalogeny  $\text{Li}_2\text{H}_3$ ,  $\text{BO}_2$ ,  $\text{BF}_4$ ” – brak należytej staranności przy pisaniu symboli powyższych indywiduów wprowadza zamęt, bo czyż Autorka nie widzi różnicy pomiędzy  $\text{NO}_2$ , a  $-\text{NO}_2$  i  $-\text{NO}_2^-$ , czy  $-\text{CN}$ , a  $\text{CN}^-$ , czy dla czytelnika ma to oznaczać tożsamość?
8. str. 20: brakuje (w mojej opinii) ładunku grup, które Autorka (cytując publikację) nazywa halogenoidami: „... halogenoidy  $\text{CN}$ ,  $\text{OCN}$ ,  $\text{NCS}$ ” (ale po lekturze dysertacji i niektórych publikacji, których fragmenty są przytaczane w części literaturowej stwierdzam z żalem, że w tej dziedzinie nauki często stosuje się tego rodzaju „niedomówienia”)
9. str. 20 i 21: czy halogenoidy są synonimem dla pojęcia „pseudohalogeny”?
10. nieznośna maniera pomijania ładunków jonów (np. grupa  $\text{SHO}_3$  (str. 22) reszta kwasowa  $\text{HSO}_3$  (str. 23), grupa  $\text{COOH}$  (str. 22), grupa  $\text{CF}_3$  (str. 22), itp.) w świetle opisywanych przez Autorkę związków (a może rodników) superhalogenowych (np.  $\text{AlCl}_4$ ) i anionów superhalogenowych ( $\text{AlCl}_4^-$ ) nie daje jednoznaczności w ocenie czytającego o jaki rodzaj badanych układów chodzi,
11. str. 21: „... zastosowanie ligandów  $\text{CN}$  lub  $\text{NC}$  .....  $\text{OCN}$  i  $\text{NCO}$  ....  $\text{SCN}$  oraz  $\text{NCS}$  ...” stanowi błędne sformułowanie, gdyż z lektury tekstu wynika, że mamy do czynienia z sześcioma ligandami, a tak naprawdę są to tylko trzy, dwumiejscowe (nie bidentne !) ligandy, obdarzone ładunkiem ujemnym, który po raz kolejny został pominięty,
12. str. 46: czy „... funkcjonalizacja etanu, etylenu ... wymienionymi podstawnikami” oznacza podstawienie atomów wodoru innymi grupami?
13. str. 46: mało zgrabne sformułowanie „... brak nisko leżących orbitali molekularnych...”
14. str. 50: niefortunne zdanie „... stabilność termodynamiczną anionów ... potwierdzają uzyskane przeze mnie dodatnie wartości entalpii swobodnych ... reakcji fragmentacji” kłóci się z ogólnie przyjętymi warunkami trwałości termodynamicznej ( $\Delta G < 0$ ),



UNIWERSYTET GDAŃSKI



WYDZIAŁ CHEMII  
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej  
Pracownia Syntezy Bionieorganicznej



80-308 Gdańsk, ul. Wita Stwosza 63, ☎ (58) 523-5054, 📠 (58) 523-5012, ✉ [aleksandra.dabrowska@ug.edu.pl](mailto:aleksandra.dabrowska@ug.edu.pl)

Z pewnością nie są to wszystkie zauważone niedociągnięcia pracy, a wymienienie wyżej wspomnianych pokazuje, że obok pasji badawczej trzeba też z należytą starannością wykazać się umiejętnością prezentowania swoich osiągnięć. Te drobne uwagi nie umniejszają wartości dysertacji jako całości. Jeżeli zaś dodatkowo, po raz kolejny, podkreślony zostanie fakt opublikowania wielu z uzyskanych rezultatów badań Pani mgr Iwony Sieradzan w renomowanych czasopismach międzynarodowych, to uzyskane wyniki i ich interpretacja stają się tym bardziej wiarygodne, a Recenzent może czuć się częściowo zwolniony z obowiązku ich pozytywnej oceny (bo to jest oczywiste).

#### **Wniosek końcowy**

Pomimo nielicznych, wskazanych uwag, przedstawioną do recenzji dysertację oceniam pozytywnie. Zakres badań, ich realizacja i interpretacja wyników wskazują na dobre przygotowanie Pani mgr Iwony Sieradzan do prowadzenia działalności badawczej i bardzo dobre rozeznanie w literaturze. **Podsumowując, stwierdzam, że praca przygotowana została na wysokim poziomie merytorycznym i spełnia wymogi odpowiednich przepisów stawianych pracom doktorskim. W związku z powyższym wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie Pani Mgr Iwony Sieradzan do dalszych etapów przewodu doktorskiego.** Równocześnie, mając na uwadze znaczenie tych wyników dla ewentualnych praktycznych zastosowań, dorobek publikacyjny oraz udział w konferencjach naukowych proszę uprzejmie o rozważenie wyróżnienia lub nagrody dla Doktorantki.

Prof. UG, dr hab. Aleksandra Dąbrowska