

dr hab. Maciej Ptak

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych

Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

Oddział Spektroskopii Optycznej

+48713954162, M.Ptak@intibs.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej pt.

„Konformacje i fotochemia kwasu glikolowego i jego kompleksów. Badania spektroskopowe i teoretyczne”

wykonanej przez **mgr Iwonę Kosendiak**

pod kierunkiem **prof. dr hab. Marii Wierzejewskiej** oraz **dr Justyny Krupy**

w Zespole Spektroskopii Molekularnej i Fotochemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy eksperymentalnych i teoretycznych badań konformerów kwasu glikolowego, jego dimerów, kompleksów z cząsteczkami azotu oraz ścieżek rozkładu fotolitycznego tego kwasu pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego z zakresu ultrafioletu, widzialnego oraz bliskiej podczerwieni. Praca doktorska ma charakter badań podstawowych, jednakże Doktorantka podkreśliła istotę eksploracji właściwości fizykochemicznych i reaktywności kwasu glikolowego ze względu na jego występowanie w zanieczyszczeniach przemysłowych. Cząsteczki kwasu glikolowego trafiają bowiem do troposfery i mają wpływ na zjawisko niszczenia warstwy ozonowej. Dlatego zrozumienie ich reaktywności z pozostałymi składnikami atmosfery, a także określenie mechanizmów oraz ścieżek rozkładu fotolitycznego, szczególnie pod wpływem wysokoenergetycznego promieniowania, jest zagadnieniem aktualnym z punktu widzenia chemii atmosfery i zadaniem wpisującym się w światowy nurt ochrony zasobów naturalnych.

Pośród najważniejszych celów naukowych pracy doktorskiej należy wymienić:

- Określenie właściwości strukturalnych konformerów kwasu glikolowego, jego dimerów oraz kompleksów z azotem przy użyciu obliczeń kwantowo-mechanicznych DFT oraz MP2.
- Określenie populacji najstabilniejszych form oraz obliczenie ich teoretycznych widm oscylacyjnych przy użyciu różnych baz funkcyjnych.

- Identyfikacja wybranych form kwasu, jego dimerów oraz kompleksów z azotem na eksperymentalnych widmach IR i Ramana uzyskanych w matrycach argonowych.
- Określenie ścieżek przemian konformacyjnych kwasu glikolowego i jego kompleksów z azotem w matrycy argonowej pod wpływem promieniowania z zakresu NIR o długościach fal odpowiadających nadtonom drgań rozciągających grup hydroksylowych oraz promieniowania z zakresu widzialnego wzbudzającego wyższe nadtony.
- Określenie ścieżek przemian konformacyjnych kwasu glikolowego w matrycy argonowej i azotowej pod wpływem promieniowania UV, a także wyjaśnienie mechanizmów rozkładu fotolitycznego i identyfikacja produktów fotolizy przy użyciu spektroskopii IR.

Doktorantka przy formułowaniu celów zaznaczyła, że część badań dla kwasu glikolowego została wykonana już wcześniej i powtórzono ją na potrzeby porównania z nowymi danymi. Zaznaczam tutaj, że nowatorskość i oryginalność pracy nie budzą jednak wątpliwości, ponieważ ponownie podjęte badania stanowią jedynie niewielki fragment dysertacji. Ponadto część powtórzonych eksperymentów została odpowiednio zmodyfikowana i porównana z danymi dostępnymi w literaturze.

Praca doktorska Pani mgr Iwony Kosendiak jest zredagowana w tradycyjny sposób, układ jest logiczny i przejrzysty. Dysertacja liczy 195 stron zorganizowanych w 11 rozdziałów, ponadto zawiera 86 rysunków w części głównej i 5 w suplemencie oraz 33 tabele, w tym 6 w suplemencie. Cytowane są 194 pozycje bibliograficzne.

Dysertację otwiera Wstęp teoretyczny (rozdział I), w którym znajduje się indeks oznaczeń izomerów kwasu glikolowego oraz jego związków. Następnie Doktorantka szczegółowo opisuje technikę izolacji cząsteczek i związków w matrycach niskotemperaturowych oraz jej zastosowania w analizie strukturalnej, charakterystyce wiązań wodorowych i fotochemii. Starannie przedstawione zostały najistotniejsze efekty matrycowe objawiające się na widmach IR, tj. przesunięcie matrycowe, rotacja i agregacja w lukach matrycowych oraz wpływ zanieczyszczeń. W drugiej części rozdziału I znajduje się opis teoretyczny zastosowanych metod obliczeniowych, m.in. teorii funkcyjności gęstości (DFT), rachunku perturbacyjnego Møllera-Plesseta (MP), obliczeń AIM (ang. *atoms in molecules*) oraz zastosowanych baz funkcyjnych. Trzeci podrozdział Wstępu teoretycznego poświęcony jest opisowi kwasu glikolowego ze szczególnym uwzględnieniem dostępnych danych w literaturze na temat izolacji w matrycach niskotemperaturowych, identyfikacji poszczególnych konformerów, izomeryzacji pod wpływem promieniowania z zakresu NIR oraz rozważań teoretycznych na temat rozkładu cząsteczki kwasu glikolowego pod wpływem naświetlania za pomocą promieniowania UV. Wstęp teoretyczny jest wyczerpujący i zawiera właściwe odniesienia bibliograficzne. Świadczy to o odpowiednim przygotowaniu Pani mgr Iwony Kosendiak do dalszych rozważań.

W rozdziale II Doktorantka sformułowała cele przeprowadzonych badań, a rozdział III, Cześć eksperymentalna, dostarcza informacji na temat metodyki obliczeń, zastosowanych programów komputerowych i baz funkcyjnych. Ponadto wyjaśniona została procedura obliczania względnej stabilności konformerów kwasu glikolowego, skalowania widm, poprawek na anharmoniczność, itp. Drugi podrozdział poświęcony jest opisowi wszystkich komponentów zastosowanych układów pomiarowych i systemów do napyłania matryc oraz procedury pomiarowe.

Rozdział IV, zatytułowany Wyniki i dyskusja, jest najdłuższy spośród wszystkich i został podzielony na siedem podrozdziałów. Pierwszy z nich poświęcono optymalizacji geometrii i symulacji widm monomerów kwasu glikolowego oraz identyfikacji poszczególnych konformerów na widmach IR w matrycy argonowej oraz efektom naświetlania matrycy promieniowaniem z zakresu NIR. Drugi podrozdział porównuje teoretyczne i eksperymentalne wyniki uzyskane dla dimerów kwasu glikolowego oraz skupia się na identyfikacji dimerów na widmach IR w matrycy argonowej. Kolejno Doktorantka opisuje metody identyfikacji monomerów kwasu glikolowego na widmach Ramana w matrycy argonowej oraz mechanizmy i kinetykę przemian konformacyjnych wywołanych promieniowaniem z zakresu widzialnego. Następne dwa podrozdziały poświęcone są obliczeniom stabilnych struktur kompleksów z cząsteczkami azotu, symulacjom ich widm oraz identyfikacji składników na widmach IR i Ramana w matrycach argonowych, a także procesom indukowanym promieniowaniem NIR i widzialnym. Ostatnie poruszane zagadnienia dotyczą procesów fotochemicznych indukowanych promieniowaniem UV w matrycach argonowych oraz azotowych, tj. fotodekompozycji oraz fotoizomeryzacji cząsteczek kwasu glikolowego oraz jego kompleksów z azotem.

Rozdział V zawiera podsumowanie oraz sformułowane wnioski na podstawie przeprowadzonych obliczeń i eksperymentów. W rozdziałach VI – XI znajdują się streszczenie, bibliografia, spisy rysunków, tabel oraz publikacji Autorki i suplement.

Niewątpliwie rozprawa doktorska Pani mgr Kosendiak zawiera cenny materiał badawczy i wypełnia brakującą lukę w dotychczasowych badaniach kwasu glikolowego w matrycach niskotemperaturowych. Praca zawiera bogaty materiał doświadczalny oraz teoretyczny. Wykonane pomiary na potrzeby weryfikacji postawionych hipotez oraz obliczeń są trudne, dlatego uzyskane wyniki należy uznać za wartościowe. Szczególne osiągnięcia Autorki, które powinno się wymienić to:

- Zoptymalizowanie geometrii 7 stabilnych monomerów kwasu glikolowego, 27 struktur dimerów i określenie ich populacji i/lub stabilności, wskazanie najsilniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych dla dimerów.
- Zoptymalizowanie geometrii 22 kompleksów kwasu glikolowego z azotem o stechiometrii 1:1 oraz 1:2, określenie parametrów topologicznych oraz rodzajów oddziaływań w kompleksach typu 1:1.
- Obliczenie widm oscylacyjnych monomerów, dimerów oraz kompleksów.

- Identyfikacja trzech konformerów kwasu glikolowego (SSC, GAC i AAT) w matrycy argonowej przy użyciu spektroskopii IR i Ramana.
- Znalezienie trzech typów dimerów typu SSC-SSC (dSS1, dSS2 i dSS3) w matrycy argonowej przy użyciu spektroskopii IR.
- Identyfikacja wyłącznie monomeru SSC w matrycy azotowej oraz kompleksu SSC1 w matrycy argonowej przy pomocy widm IR, określenie typów wnęk matrycowych, w których kompleks SSC1 występuje.
- Potwierdzenie występowania kompleksów mniej stabilnych konformerów kwasu glikolowego (AAT oraz GAC) z azotem.
- Wyjaśnienie mechanizmów izomeryzacji monomerów kwasu glikolowego pod wpływem promieniowania o różnych długościach fal z zakresu NIR (1390-1484 nm), VIS (532 nm) oraz UV (212, 226 nm), określenie parametrów kinetycznych reakcji izomeryzacji $SSC \rightleftharpoons AAT$ oraz $SSC \rightleftharpoons GAC$ przy użyciu spektroskopii Ramana.
- Określenie mechanizmu oraz wyznaczenie parametrów kinetycznych reakcji przekształcania kompleksu SSC1 w kompleks AAT1.
- Zaproponowanie mechanizmu i produktów fotodekompozycji kwasu glikolowego w matrycy azotowej oraz kompleksów z azotem w matrycy argonowej pod wpływem promieniowania UV.

Redakcja tekstu jest poprawna, jakkolwiek w pracy zauważyć można błędy stylistyczne, interpunkcyjne, powtórzeniowe, typograficzne oraz literówki. Nie wpływają one na wartość merytoryczną i pozytywną ocenę pracy. Poniżej wymienionych jest kilka z nich:

- Symbolem dziesiętnym w języku polskim jest przecinek, nie kropka.
- Niepoprawne zestawienia wyrazów, kolokwializmy lub niewłaściwa odmiana, np. „postęp następował” (str. 10), „substancje izolowaną” (str. 10), „wnęka matrycową” (str. 10), „zamrożenie czasu życia” (str. 11), „przy niskiej temperaturze” (str. 11), „w widmie” (str. 12), „badania nad kompleksami/związkami” (str. 13, 14), „poniżej szerzej” (str. 14), „domieszkowanych mieszaniną” (str. 22), „teoretyczne stabilne” (str. 24), „jak już wcześniej wspomniano” (str. 33), „na poziomie teorii” (str. 11, 45, 59, 87, 89, 96, 129, 154), „w naszym eksperymencie” (str. 135), itp.
- Zdania z błędami stylistycznymi, np.: „Jedna z najczęstszych przyczyn tworzenia się struktur multipletowych to agregacja cząsteczek.” (str. 12), „Całkowite usunięcie zanieczyszczeń, którymi najczęściej są substancje wchodzące w skład powietrza, z układu pomiarowego jest bardzo trudne.” (str. 13), „Jako rezultat, w stanie podstawowym występuje, powstająca ze skorelowanej w 100% funkcji falowej, idealna gęstość elektronowa p_0 .” (str. 26).
- Stosowanie przypadkowo skrótu „widmo R” (str. 88).
- Podpisy osi na rysunku I.2.4.14 w języku angielskim (str. 23).
- Połączenie języka polskiego z angielskim w rozdziale III.2 (str. 48) oraz w opisie rysunku III.2.2.2 (str. 52).

Drobne uwagi o charakterze merytorycznym:

- Długość fali 1431 nm została błędnie przypisana do zakresu średniej podczerwieni (str. 40).
- Niewłaściwy podpis rysunku I.4.3.1 (str. 41), rysunek dotyczy ścieżek rozkładu wszystkich α -hydroksykwasów.
- Na rysunku I.4.2.3 (str. 39) Doktorantka wskazała na podstawie literatury, że promieniowanie o długości fali 1486 nm powoduje przekształcenie konformeru AAT w GAC, podczas gdy w opisie rozdziału (str. 69) napisała, że „promieniowanie $\lambda=1484$ nm powoduje izomeryzację SSC do GAC”. Stoi to także w sprzeczności z rysunkami IV.1.3.1 (str. 70) oraz IV.1.3.2 (str. 71), z których wynika, że konformer AAT izomeryzuje do GAC. We wnioskach końcowych rozdziału IV.1.3 Doktorantka napisała, że „Naświetlanie kwasu glikolowego, izolowanego w matrycy argonowej, promieniowaniem o długości fali 1400 i 1437 nm prowadzi do konwersji konformeru GAC do formy AAT”. Z rysunku IV.1.3.1 wynika, że mechanizm dla obu długości fal jest różny i promieniowanie o niższej energii (1437 nm) powoduje efekt podobny jak dla 1438 oraz 1441 nm, czyli konwersję SSC do GAC i AAT. Ponadto rysunek IV.1.3.1 nie jest wspomniany w tekście dysertacji.
- Do pomiarów widm Ramana stosuje się spektrometr, nie spektrograf (str. 54).
- Brak wskazania co było stosowane jako odnośnik w pomiarach IR (kryształ Csl bez czy z napyłoną matrycą).
- Błędny zakres spektralny w opisie widm Ramana ($400-4000\text{ cm}^{-1}$) (str. 54), brak podanej intensywności pasma $1281,5\text{ cm}^{-1}$ w tabeli IV.1.2.3 (str. 62), brak jednostki (cm^{-1}) w opisie przesunięć pasm rozciągających OH (str. 67), niewłaściwa wartość liczby falowej pasma na widmie Ramana (113 cm^{-1}) w tabeli IV.3.2 (str. 90).
- Brak danych w jaki sposób zmierzono widmo absorpcyjne roztworu kwasu glikolowego (stężenie, aparatura, rodzaj kuwet).

Ponadto we Wstępie teoretycznym Autorka zamiennie stosuje określenia „cząstka”, „cząsteczka” i „substancja”. Doradzałbym większą precyzyjność w stosowaniu tych terminów. Unikałbym również skrótu myślowego „intensywność Ramana” (opis w tekście na str. 45 oraz 88, a także na rysunkach IV.3.1.1 na str. 87 oraz IV.5.1.1 na str. 125).

W trakcie lektury pracy doktorskiej pojawiły się pewne pytania, odnośnie których proszę Doktorantkę o wyjaśnienia lub komentarz. Należą do nich:

1. Czy Doktorantka próbowała określić, które konformery budują sieć krystaliczną kwasu glikolowego, który w temperaturze pokojowej jest ciałem stałym? Czy za pomocą techniki napyłania można otrzymać tak duże klastry, które mogłyby modelować ciało stałe?
2. Czy Doktorantka próbowała wykonywać widma IR i Ramana dla różnych prędkości przepływu gazu obojętnego w trakcie napyłania? W jaki sposób zoptymalizowano

przepływ (czas, prędkość przepływu, temperatura)? Dlaczego w eksperymencie IR nie podgrzewano próbki, a w przypadku pomiaru widm Ramana tak?

3. Powszechnie wiadomo, że stosowanie promieniowania laserowego w pomiarach widm Ramana może powodować grzanie się próbki. W pomiarach stosowano promieniowanie o mocy 300 mW do pomiarów widm oraz 600 mW do naświetlania. W opisie rysunków IV.3.2.1 (str. 91) oraz IV.3.2.2 (str. 93) znajduje się informacja, że naświetlanie przeprowadzono przy mocy 400 mW. Są to duże wartości mocy, czy Doktorantka oszacowywała faktyczną temperaturę próbki w trakcie pomiaru? Czy Doktorantka próbowała również mierzyć widmo Ramanowskie stosując niższe moce lasera?
4. Na rysunkach IV.3.1.1 (str. 87) oraz IV.5.1.1 (str. 125) Doktorantka wskazała zanieczyszczenie na widmach Ramana literą „i”. Co jest tym zanieczyszczeniem? Od czego pochodzi pasmo przy ok. 3727 cm^{-1} na rysunku IV.6.5.1 (str. 148)?
5. Na widmach przedstawionych na rysunku IV.4.3.2 (str. 113) zauważalny jest wzrost intensywności pasma przy około 1140 cm^{-1} podczas naświetlania. Nie jest ono wspomniane w tekście. Czy wiadomo jakie jest jego pochodzenie zważywszy, że nie jest widoczne zaraz po napyleniu?
6. Dlaczego stałe szybkości reakcji izomeryzacji zostały obliczone wyłącznie na podstawie widm Ramana?

Podsumowując, głębsze poznawanie właściwości fotochemicznych związków stanowiących zanieczyszczenia atmosfery jest zagadnieniem istotnym z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego. Przeprowadzone przez Panią mgr Kosendiak eksperymenty wymagają bardzo dobrej znajomości technik spektroskopowych IR oraz Ramana. Jakość obliczeń kwantowo-mechanicznych w pracy doktorskiej świadczy również o właściwym opanowaniu przez Panią mgr Kosendiak technik obliczeniowych. Wnioski wyciągnięte przez Doktorantkę są poparte danymi eksperymentalnymi. Wszystkie sformułowane cele zostały osiągnięte. Doktorantka dowiodła, że posiada odpowiednie doświadczenie i przygotowanie do pracy badawczej. Pani mgr Kosendiak jest współautorem 7 publikacji w renomowanych czasopismach naukowych, 6 z nich dotyczy zagadnień związanych z rozprawą doktorską, w 2 jest pierwszym autorem. sumaryczny IF opublikowanych prac wynosi 22.666.

Przedstawiona do recenzji dysertacja odpowiada wszystkim nałożonym wymaganiom i kryteriom stawianym pracom doktorskim w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dziennik Ustaw nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami). Wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego z wnioskiem o dopuszczenie Pani mgr Iwony Kosendiak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Małgorzata A. A.