



# Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Zakład Fotochemii i Spektroskopii  
Prof. dr hab. Robert Kołos

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Tel. +(48 22) 343 32 18  
Fax +(48 22) 343 33 33  
E-mail: rkolos@ichf.edu.pl

Warszawa, 3 września 2021 r.

## **Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Iwony Kosendiak „Konformacje i fotochemia kwasu glikolowego i jego kompleksów. Badania spektroskopowe i teoretyczne.”**

Przedstawiona do recenzji Rozprawa, przygotowana pod kierunkiem prof. dr hab. Marii Wierzejewskiej (promotor) oraz dr Justyny Krupy (promotor pomocniczy), wpisuje się w jeden z głównych nurtów prac doświadczalnych i teoretycznych prowadzonych w Zespole Spektroskopii Molekularnej i Fotochemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego – tj. opis izomerii, przemian konformacyjnych oraz procesów fotochemicznych w związkach organicznych tworzących wiązania wodorowe.

Centralnym obiektem niskotemperaturowych badań spektroskopowych wykonanych przez mgr Iwonę Kosendiak, wspartych przewidywaniami kwantowochemicznymi, był kwas glikolowy (GA), najprostszy kwas  $\alpha$ -hydroksykarboksylowy. Doktorantka poszerzyła wiedzę o tym związku badając oddziaływania międzycząsteczkowe (dimeryzacja, kompleksowanie z diazotem), a także opisując przemiany fotofizyczne towarzyszące naświetlaniu promieniowaniem widzialnym oraz efekty procesów fotolitycznych indukowanych nadfioletem. Do tradycyjnie stosowanej spektroskopii FTIR dodała ponadto, dzięki współpracy z grupą Jana Lundella (Jyväskylä, Finlandia), spektroskopię Ramana jako technikę detekcji konformerów, kompleksów oraz produktów fotolizy.

Pierwszy rozdział Rozprawy jest literaturowym wstępem zawierającym opis podstaw kriogenicznej izolacji matrycowej, przegląd wybranych zastosowań tej techniki, wprowadzenie do zastosowanych metod teoretycznych i krótkie omówienie podstawowych właściwości GA oraz dotychczasowego stanu wiedzy o konformacjach, fotofizyce i fotochemii tej cząsteczki.

Cele pracy zostały sprecyzowane w kolejnym rozdziale; główny nacisk położono tu na kompleksy GA z diazotem. Rozdział III (nazwany, raczej nieprecyzyjnie, *Częścią eksperymentalną*) dotyczy metodyki wykonanych badań – zarówno obliczeń kwantowochemicznych jak i eksperymentów. Sercem rozprawy jest Rozdział IV: *Wyniki i dyskusja*. Dalej znajdujemy część zatytułowaną *Wnioski*, która w istocie jest rodzajem zwięzłego sprawozdania wyliczającego rezultaty eksperymentów i obliczeń, a następujące po niej *Streszczenie* (Rozdział VI) zawiera m. in. wypunktowanie najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej. Bibliografia (ok. dwustu pozycji) odzwierciedla wykonanie rzetelnego przeglądu literatury.

Rozprawa stanowi ważny wkład w spektroskopowe badania kwasu glikolowego. Doktorantka zaczęła od odtworzenia wyników uzyskanych przez zespoły z Coimbrzy w Portugalii (R. Fausto, I. Reva i wsp.) oraz Warszawy (M.J. Nowak, L. Łapiński i wsp.) dotyczących analizy, za pośrednictwem spektrometrii FTIR, równowag konformacyjnych tej cząsteczki w zestalonym argonie i azocie oraz podających opis jej fotofizyki indukowanej wzbudzeniem pierwszego nadtonu drgań rozciągających OH. Dalsze prace poprowadziła w kilku nowych kierunkach:

- identyfikacja dimerów GA powstających w matrycy argonowej w następstwie podnoszenia temperatury próbki;
- interpretacja widm Ramana konformerów GA w matrycy argonowej;
- analiza, za pośrednictwem spektroskopii ramanowskiej, przemian konformacyjnych GA w matrycy argonowej indukowanych promieniowaniem widzialnym (532 nm);

- teoretyczny opis kompleksów GA z diazotem, identyfikacja FTIR najtrwalszych struktur GA-N<sub>2</sub> w matrycy argonowej, analiza przemian zachodzących w tych kompleksach po wzbudzeniu pierwszego nadtonu drgań rozciągających OH;
- opis stymulowanej nadfioletem (212 nm i 226 nm) fotoizomeryzacji konformacyjnej i fotodysocjacji GA w matrycach argonowej oraz azotowej;
- opis stymulowanej nadfioletem (226 nm) fotochemii kompleksów GA z diazotem izolowanych w matrycy argonowej.

Wyniki powyższych badań ukazały się już drukiem jako 6 artykułów w uznanych czasopismach naukowych (*J. Molec. Structure*, *J. Raman Spectrosc.*, *Molecules*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*), co składa się na zdecydowanie ponadprzeciętny dorobek publikacyjny kandydatki do stopnia doktora. W dwóch przypadkach (prace dotyczące kompleksów GA z diazotem, zamieszczone w *Molecules*) mgr Kosendiak jest pierwszym autorem. Do Jej dorobku należy ponadto 1 artykuł poświęcony fotochemii cząsteczki HNCS, wykraczający poza materiał zawarty w Rozprawie.

Całość doktoratu oceniam pozytywnie, niezależnie od moich uwag zapisanych poniżej w kolejności zgodnej z układem tekstu dysertacji. Mgr Kosendiak być może zechce się odnieść do tych komentarzy – w trakcie publicznej obrony.

1) We wstępnym fragmencie (str. 44) poświęconym sposobowi wyznaczania procentowych udziałów (populacji, abundancji) poszczególnych konformerów GA brakuje mi: (i) wytłumaczenia, dlaczego Autorka definiuje populację poprzez równanie III.1.2, (ii) podania procedury obliczania populacji w przypadku współistnienia wielu (patrz Tabela IV.1.1, str. 56) form izomerycznych oraz (iii) omówienia możliwej komplikacji związanej ze stereoizomerią. Ponadto, równanie III.1.1 odnosi się do energii swobodnej Gibbsa, jednak w dalszych częściach tekstu, w kontekście obliczeń populacyjnych, Doktorantka stosuje raczej, bez stosownego komentarza, pojemny termin „energia”.

2) Symetria C<sub>1</sub> konformeru AAT – wynikająca z obliczeń MP2 (baza *triple-zeta*), pokazana na Rys. IV.1.1.3 (str. 58) – jest kontrowersyjna z uwagi na niezgodność z przewidywaniami Halasy i wsp. (pozycja [148] w bibliografii Rozprawy), którzy zastosowali formalnie wyższy poziom teorii (QCISD). Nie zostało to jednak skomentowane w tekście. Nota bene, pierwszy akapit podrozdziału IV.4.1 (str. 96; obliczenia struktury kompleksów GA-N<sub>2</sub>) nasuwa przypuszczenie, że Doktorantka mogła posiadać dla izolowanego AAT wyniki obliczeń MP2 z bazą *quadruple-zeta* (aug-cc-pVQZ).

3) Struktury dimeryczne kwasu glikolowego – dSS1, dSS2, dSS3 – charakteryzują się zróżnicowanymi energiami oddziaływania monomerów (patrz tabela na str. 77). Te zaś są jednym z ważnych czynników kształtujących odpowiednie abundancje. Dziwi zatem modelowanie widma dimerów (str. 79, 82) jako sumy teoretycznych widm wyżej wymienionych struktur wziętych w proporcji 1:1:1.

4) Na rysunkach IV.1.3.2 (str. 71) i IV.3.2.1 (str. 91) nie zostały zaznaczone błędy pomiarowe. Wobec tego trudno wyrokować, czy kinetyki tworzenia izomerów GAC i AAT rzeczywiście są (jak pisze Autorka) jakościowo inne w przypadku wzbudzenia 532 nm niż w przypadku wzbudzenia w zakresie NIR.

5) Na str. 93, po przypomnieniu informacji o względnych energiach i populacjach konformerów GA, pojawiło się stwierdzenie, że „analogiczne wartości populacji otrzymano w oparciu o eksperymentalne wartości intensywności rozpraszania Ramana”. Niestety, owych populacji wynikających z widma Ramana nie znalazłem w Rozprawie. Co więcej, Tabela IV.3.2.1. nie podaje zmierzonych intensywności ramanowskich.

6) Nie całkiem przekonujące są dla mnie rozważania dotyczące wzbudzania bądź niewzbudzania piątego nadtonu drgań νOH konformerów GA zastosowanym promieniowaniem 532 nm. Cząsteczka GA ma 21 oscylacyjnych stopni swobody. Tak wysokie wzbudzenie, 18 800 cm<sup>-1</sup>, przeprowadza ją w obszar energetyczny o dużej gęstość stanów (odpowiadających mnogości modów złożonych) dodatkowo rozmytych przez poszerzenie matrycowe. Chyba trudno wyrokować, bez wiarygodnych obliczeń anharmonicznych, czy absorpcja związana z 6νO<sub>C</sub>H lub 6νO<sub>A</sub>H wyróżniałaby się na tym tle szczególnie wysokim momentem przejścia. Być może warto było, w świetle dyskusji ze stron 94-95, wykorzystać system OPO do zbadania wpływu długości fali wzbudzenia (np. w zakresie 500-550 nm) na obserwowane przemiany konformacyjne. Przypuszczam, że wpływ ten byłby niewielki, tzn. selektywne wzbudzenie konkretnego modu, z konsekwencjami dla dalszej fotofizyki, byłoby mało realne.

7) W rozprawie nie znalazłem przewidywań teoretycznych dla drgania azot-azot w widmach oscylacyjnych (IR, Raman) kompleksów GA-N<sub>2</sub>. Przypuszczam zatem, że przydatność analityczna odpowiednich sygnałów spektralnych, w okolicach 2330 cm<sup>-1</sup>, okazała się niska lub żadna (choć literatura może sugerować inaczej; patrz np.: L. Andrews & S.R. Davis; “FTIR observation of N≡N stretching

fundamentals in hydrogen-bonded complexes in solid argon”; *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 4963). Czytelnikowi należałoby się jednak informacja: Jak duże są przewidywane zmiany częstotliwości drgania rozciągającego NN wywołane kompleksowaniem z GA? Jakie są odpowiednie aktywności ramanowskie? Czy kompleksowanie to generuje (według teorii) zauważalną intensywność pasma NN w podczerwieni?

8) W dyskusji czterech przewidywanych kompleksów HCHO-CO (str. 131, Tab. IV.6.1.2; str. 191, Tab. S5) pominięto kwestie energetyczne. Czytelnik nie dowiaduje się, czy teoria wskazała strukturę „a” (zidentyfikowaną w widmie IR) jako najtrwalszą termodynamicznie.

9) Szkoda, że Doktorantka nie zaprezentowała widma absorpcji UV kwasu glikolowego w niskotemperaturowej matrycy. Nie pisze też, skąd czerpie wiedzę o teoretycznie przewidywanych przejściach elektronowych GA (str. 131-132) – brak wskazania metody obliczeniowej lub odnośnika literaturowego. Natomiast widmo UV wodnego roztworu (Rys. S1, str. 193) przedstawione jest w skali gęstości optycznej, bez podanego stężenia – brak więc informacji o bezwzględnej intensywności absorpcji.

10) Ciekawi mnie, czy jakoś weryfikowano liniowość zależności stężenia fotoproduktów od energii impulsów laserowych (dla wykluczenia efektów dwufotonowych).

Recenzencki obowiązek nakazuje mi również zauważyć pewne niezręczności, przeoczenia, błędy składniowe/edytorskie. Wymieniam je poniżej.

- Problematyczne jest twierdzenie (str. 27), jakoby zaletą metod DFT był „stosunkowo krótki czas obliczeniowy, szczególnie w porównaniu z metodami *ab initio*”. Określenie „*ab initio*” obejmuje liczne metody chemii kwantowej – od mało wymagających, poprzez średnio zaawansowane (np. MP2, stosowana w tej pracy), do najbardziej wyrafinowanych.

- Skrót „RHF” pojawia się bez wcześniejszego rozszyfrowania (str. 31), a na str. 32 mowa jest o konsystencji rozmiarowej, bez wyjaśnienia owego nieoczywistego terminu. Nie przystaje to do „podręcznikowego” charakteru podrödziału *Podstawy teorii*, przybliżającego elementarz wybranych technik chemii kwantowej.

- Symbolika „ $\nu_{\text{OCH}}$ ”, „ $\nu_{\text{OAH}}$ ” wprowadzona jest (str. 37) bez wyjaśnień; odnajdujemy je dopiero w dalszych partiach tekstu. Ponadto, Rys. I.4.2.4 (str. 40) prezentuje odmienną konwencję oznaczania drgań OH.

- Przedrukowany z literatury Rysunek I.4.3.1 (str. 41) dotyczy nie tylko kwasu glikolowego (jak wynikałoby z podpisu zamieszczonego przez Doktorantkę), lecz także dwóch innych kwasów  $\alpha$ -hydroksykarboksylowych.

- „Poprawką na anharmonicznořć” nie jest  $\chi_e$  lecz całe wyrażenie po znaku odejmowania we wzorze III.1.3. (str. 45), w zasadzie łącznie z tym znakiem. Natomiast  $\chi_e$  to stała (ew. współczynnik) anharmonicznořci.

- W opisie linii depozycyjno-pröżniowej (str. 49, 53) należało podać objętořć zbiornika służącego jako rezerwuar gazu matrycowego. Wöwczas (pod warunkiem zamieszczenia dodatkowego wyjařnienia na str. 53) można by ewentualnie zaakceptować konwencję wyrażania „szybkořci napyłania” w jednostkach mbar/min (zamiast standardowych mmol/min).

- Nazywanie miernika ciřnienia „baratronem” – od nazwy handlowej (*Baratron*) manometrów pojemnościowych produkowanych przez firmę MKS – to żargon laboratoryjny (str. 49).

- W opisie spektrometru FTIR (str. 51) nie podano dostępnego zakresu spektralnego (a dałoby to czytelnikowi odpowiedź na pytanie, całkiem uzasadnione w kontekście rozprawy, o mořliwość pomiarów absorpcji w bliskiej podczerwieni, zwłaszcza w okolicach  $7000\text{ cm}^{-1}$ ).

- Opis uřytego systemu laserowego nie zawiera co najmniej dwóch istotnych informacji: o rozmiarach plamki tworzonej przez promieniowanie na próbce (albo energii przypadającej na jednostkę powierzchni w płaszczyźnie matrycy; patrz punkt 10. powyřej) oraz o dokładnořci ustalania długořci fali emitowanego promieniowania. To ostatnie jest istotne w świetle braku pełnej zgodnořci (str. 69) między, z jednej strony, długořciami fal promieniowania NIR stosowanego przez Doktorantkę do wzbudzania pierwszych nadtonów w izomerach AAT i GAC i, z drugiej strony, długořciami fal tych nadtonów zmierzonymi dokładnie, tj. techniką fourierowską [148].

- Na str. 154 jest mowa o tym, że matrycę „poddano procesowi grzania”, co zdaje się sugerować stosowanie pewnej powtarzalnej procedury podnoszenia temperatury (a zapewne równieř jej obniżania), brak jednak stosownej informacji w podrödziale III.2.4.

- Wyjaśnienie symboliki konformerów GA (str. 55) należało zamieścić na samym początku rozprawy, w Rozdziale I.1.

- W ostatnim zdaniu na str. 69 jest mowa o „wzbudzeniu wyższych nadtonów drgań  $\nu_{OH}$ ”, podczas gdy rzecz dotyczy jedynie, jak rozumiem, pierwszego nadtonu.

- Odniesienie do „pasm typu 3” pojawia się – bez wyjaśnienia ani odsyłacza – w opisie Rys. IV.2.3.1 (str. 79). Dopiero później termin ten jest definiowany w opisie kolejnego rysunku i w tekście.

- Lektura Tabeli IV.2.3.1 oraz stowarzyszonego z nią tekstu na str. 83-84 jest utrudniona przez brak eksperymentalnych intensywności pasm dimerów (do porównywania z intensywnościami przewidzianymi teoretycznie).

- Na str. 93 niepotrzebnie powtarzane są szczegółowe informacje o względnych energiach i populacjach konformerów GA – zawarte wcześniej w Tabeli IV.1.1.1 (str. 56).

- Tabela IV.4.3.1 (str. 116) pojawia się zbyt wcześnie; powinna być zamieszczona w podrozdziale 4.3.3, gdzie pasma kompleksów są przypisywane na podstawie przewidywań teoretycznych. Z kolei Tabela IV.4.3.2 (str. 119) jest zbędna – jedynie powtarza informacje zawarte w Tabeli IV.4.2.1 ze str. 103.

- Rys. IV.6.2.1 (str. 133): niepotrzebne zróżnicowanie skali czasu panelu lewego i prawego sprawia, że porównanie odpowiednich profili kinetycznych jest utrudnione.

- Czytelność Rys. IV.6.3.4 (str. 138) byłaby lepsza, gdyby Autorka wykorzystała dostępną szerokość strony i zastosowała bardziej przyjazną podziałkę skali liczb falowych (markery skali rozmieszczone są obecnie co  $7.5\text{ cm}^{-1}$ ). Konfuzję powiększa fakt, że tekst na str. 138 zdaje się wskazywać  $2345\text{ cm}^{-1}$  jako położenie „przebiegu” przypisywanego monomerowi  $\text{CO}_2$ , podczas gdy pierwsze zdanie ze str. 139 lokuje ten element widma przy  $2344\text{ cm}^{-1}$ .

- Zbyt oszczędne gospodarowanie dostępnym miejscem negatywnie rzutuje również na czytelność Rys. IV.7.1.1 (str. 155).

- Str. 158: dżul nie jest jednostką mocy.

- W Rozprawie znajdujemy kilkanaście tabel z przesunięciami spektralnymi pasm kompleksów względem odpowiednich pasm monomerów, jednak opisy tabel najczęściej nie wyjaśniają, jak definiowane (względem czego liczone) są te przesunięcia (patrz np. Tab. 4.3.3, str. 120).

- Przykładowe usterki językowe:

- „Istotą techniki MI jest rozcieńczenie substancji badanej A, w znacznym nadmiarze gazu matrycowego M oraz na konsekwentnym zamrażaniu powstałej mieszaniny w temperaturze z zakresu 4-50 K zwanej kriogeniczną” – *może to maszynowe tłumaczenie na polski tekstu angielskiego?* (str. 10)

- „...podczas rotacji istnieje odwracalna zależność intensywności poszczególnych pasm składowych multipletu od temperatury.” (str. 12)

- „Dzięki specyfice warunków panujących w matrycach oraz charakterystycznych właściwości rejestrowanych widm, technika MI jest cennym źródłem informacji...” (str. 14)

- „W Tabelach (...) zamieszczono parametry geometryczne wszystkich minimów kwasu glikolowego...” (str. 56)

- Słowo „integracja” użyte zamiast „całkowanie” to anglicyzm lub żargon laboratoryjny (str. 132, 133, 139, 159).

Odnotowałem także ok. 40 błędów interpunkcyjnych oraz ok. 30 literówek; nie utrudniały one jednak lektury w zauważalnym stopniu.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa mgr Iwony Kosendiak spełnia wszystkie ustawowe wymagania dotyczące prac doktorskich. Wnoszę o przyjęcie rozprawy oraz dopuszczenie do jej publicznej obrony.