

Prof. dr hab. Jerzy P. Hawranek
Wydział Chemii
Uniwersytetu Wrocławskiego

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr **Aleksandry GARBACZ**

„Efekty temperaturowe i zjawisko „samoorganizacji izotopowej” H/D w widmach wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni kryształów molekularnych zawierających cykliczne trimery lub cykliczne tetramery w sieci krystalicznej”

Recenzowana rozprawa doktorska mgr **Aleksandry Garbacz** powstała w Zakładzie Fizyki Chemicznej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod kierunkiem Prof. dr hab. Henryka Flakusa. Praca mieści się w nurcie szeroko zakrojonych badań spektroskopowych układów z wiązaniem wodorowym w fazie stałej, w ramach których Prof. H. Flakus odkrył szereg nowych efektów, jak np. łamanie oscylacyjnych reguł wyboru w widmach IR, efekty samoorganizacji izotopowej H/D oraz efekty izotopowe H/D bliskiego i dalekiego zasięgu.

Doktorantka zajmuje się w swojej pracy badaniem widm oscylacyjnych cyklicznych asocjatów z wiązaniem wodorowym w fazie stałej, głównie trimerów i tetramerów. Widma oscylacyjne takich układów nie były dotąd badane. Obserwuje się w nich skomplikowane efekty temperaturowe. Celem pracy doktorskiej mgr A. Garbacz było wyjaśnienie – w oparciu o systematyczną analizę obszernej grupy wybranych układów - jak widma w podczerwieni takich układów zależą od rozmiaru cyklicznego asocjatu i struktury elektronowej podstawników sąsiadujących z wiązaniem wodorowym oraz wyjaśnienie obserwowanych w tych widmach efektów temperaturowych, w powiązaniu z efektami samoorganizacji izotopowej H/D. Głównym celem Doktorantki była próba jednolitego i spójnego wyjaśnienia efektów spektralnych w obserwowanych omawianych układach. Wybór takiego przedmiotu pracy doktorskiej uważam za bardzo celowy.

Układ pracy doktorskiej jest klasyczny, z podziałem na część teoretyczną (literaturową) oraz część doświadczalną, stanowiącą badania własne.

W części literaturowej Autorka przedstawia najpierw charakterystykę układów z wiązaniem wodorowym i omawia zasadnicze cechy tego oddziaływania specyficznego oraz jego znaczenie w chemii i przyrodzie, ze szczególnym uwzględnieniem roli w biochemii i chemii układów supramolekularnych. Następnie Doktorantka opisuje metody badania wiązania wodorowego, zwłaszcza w kryształach molekularnych, ze szczególnym uwzględnieniem spektroskopii w podczerwieni. Przedstawia także – w historycznej perspektywie - najważniejsze teorie widm w podczerwieni tych układów, poświęcając najwięcej uwagi teorii „silnego sprzężenia”, zakładającej sprzężenie między rozciągającym drganiem protonowym (lub deuteronowym) a drganiem mostka, którą wykorzystuje później w swojej pracy do interpretacji uzyskanych wyników.

W części doświadczalnej swojej pracy Doktorantka przedstawiła wyniki systematycznych badań spektroskopowych serii 8 związków tworzących w fazie krystalicznej cykliczne asocjaty (tj. trimery , tetramery, a w jednym układzie - również heksamery) związane wiązaniem wodorowym – w odmianach „zwykłych” i zdeuterowanych. Główną metodą eksperymentalną stosowaną przez Doktorantkę były pomiary widm w podczerwieni w świetle spolaryzowanym, w funkcji temperatury. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej (298 K) i w temperaturze ciekłego azotu (77 K) na zorientowanych próbkach monokrystalicznych przygotowanych specjalną techniką cienkowarstwową. Ponadto, Doktorantka zmierzyła widma IR próbek polikrystalicznych w pastylkach KBr (również w funkcji temperatury) i widma ramanowskie oraz widma w podczerwieni w rozcieńczonych roztworach w CCl_4 . Wszystkie widma zmierzono w zakresie drgań rozciągających grup protonodonorowych (bądź zdeuterowanych analogów). Przy planowaniu eksperymentów i interpretacji wyników wykorzystano dostępne w literaturze struktury krystaliczne badanych związków.

Autorka przeprowadziła także symulacje komputerowe widm modelowych w ramach teorii silnego sprzężenia.

W szczególności, w pracy przeprowadzono badania spektroskopowe czterech związków zawierających w strukturze krystalicznej cykliczne tetramery:

1. 3,5-difenylopirazol
2. 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tion

3. 3-fenylopirazol 3PhPz (faza β - tetramery, faza α - heksamery)
4. 3-metyl-5-fenylopirazol ,
- oraz czterech dalszych, tworzących w sieci krystalicznej cykliczne trimery:
5. 3,5-dimetylopirazol
6. Oksym acetonu
7. 3,4-dimetylopirazol
8. Oksym cykloheksanonu

Uzyskane w doświadczalnej części pracy wyniki dla starannie wybranych – pod kątem celów pracy - układów są bardzo ważne. Autorka po raz pierwszy zmierzyła widma oscylacyjne i uzyskała dane o anomalnych efektach temperaturowych i izotopowych kryształów molekularnych zawierających cykliczne trimery bądź tetramery w sieci. Wykazanie różnic zachowania się tych układów i wyjaśnienie ich przyczyn jest ważnym osiągnięciem pracy. Uzyskane wyniki pozwoliły także na potwierdzenie i uogólnienie niektórych wcześniejszych wyników uzyskanych w laboratorium Prof. H. Flakusa.

Do głównych wyników uzyskanych w pracy zaliczyć należy:

1. Potwierdzenie, że efekty temperaturowe w widmach protonowych badanych cyklicznych trimerów i tetramerów silnie zależą od struktury elektronowej asocjujących cząsteczek. Wypadkowe widmo to wynik konkurencji dwóch mechanizmów sprzężenia ekscytonowego między wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi: mechanizmu *poprzez przestrzeń* (typu „bocznego”, Side-to-Side, SS) i mechanizmu typu „głowa do ogona” (Head-to-Tail, HT).
2. Dla asocjatów tworzonych przez cząsteczki zawierające małe układy π – elektronowe (np. grupy karbonylowe lub tiokarbonylowe) dominuje sprzężenie ekscytonowe typu SS. Mechanizm ten to oddziaływanie poprzez przestrzeń, odpowiadające za „klasyczny” rozkład intensywności obu gałęzi, charakteryzujący się większą intensywnością gałęzi wysokoczęstotliwościowej oraz jedynie niewielkim wzrostem intensywności obu gałęzi z obniżaniem temperatury.
3. Najsilniejsze efekty temperaturowe obserwuje się w asocjatach molekuł zawierających duże układy π – elektronowe , w których bardzo efektywne staje się sprzężenie ekscytonowe typu „Head to Tail”. Oddziaływanie to przenoszone jest przez elektrony wokół pierścienia, który tworzą atomy układu wiązań wodorowych trimeru lub tetrameru, stanowiący swoisty łańcuch. Oddziaływanie to generuje „odwrotny” rozkład intensywności, tj. z bardziej intensywną gałęzią długofalową, której natężenie rośnie z obniżaniem temperatury. Mechanizm ten

dominuje w układach, w których wiązania wodorowe sprzęgają się z dużymi układami π – elektronowymi, sprzyja mu również obniżenie temperatury.

4. Stwierdzenie występowania w badanych układach zjawiska „*samoorganizacji izotopowej*” H/D i wykazanie, że w tetramerach prowadzi on do obsadzania wszystkich mostków przez jednakowe izotopy wodoru dla związków z dużymi układami π – elektronowymi, bądź do obsadzania identycznymi izotopami naprzeciwległych wiązań wodorowych dla cząsteczek zawierających małe układy π – elektronowe.
5. Wykazanie, że w cyklicznych trimerach zjawisko „*samoorganizacji izotopowej*” H/D obejmuje cały cykl bez względu na strukturę elektronową asocjujących cząsteczek. Cykliczne trimery jawią się więc jako „graniczne” (co do rozmiarów) układy, w których ten proces obejmuje zawsze cały cykl.
6. Wykazanie, że mechanizmy oddziaływań ekscytonowych typu SS i HT występują z reguły łącznie i konkurują ze sobą w kształtowaniu pasm protonowych drgań rozciągających. Autorce rozprawy udało się to zademonstrować zarówno doświadczalnie (3,4-dimetylopirazol, 3,5-dimetylopirazol, a zwłaszcza oksym cykloheksanonu) jak i na drodze obliczeń modelowych.
7. Przeprowadzenie symulacji komputerowych widm modelowych w ramach teorii silnego sprzężenia. Doktorantka wygenerowała widma odpowiadające czterem układom rzeczywistym (badanym w pracy doktorskiej): dwu tetramerowym (3,5-difenylopirazol i 4-metylo-1,2,4-triazol-3-*tion*) oraz dwu trimerowym (3,5-dimetylopirazol i oksym acetonu), w każdym przypadku dla formy zwykłej i zdeuterowanej oraz oceniła rolę (tj. statystyczny udział) opisanych konkurujących mechanizmów HT oraz SS w funkcji temperatury. W wyniku przeprowadzonych obliczeń Autorka uzyskała potwierdzenie i poglądowy obraz roli tych mechanizmów w kształtowaniu widm oscylacyjnych badanych układów w zakresie drgań rozciągających wiązania wodorowego.

Lektura pracy nasuwa następujące uwagi:

1. Nie podano producentów ani stopnia czystości badanych związków.
2. Nie podano, czy podjęto próbę oszacowania stopnia zdeuterowania grup OH (lub NH) w badanych związkach.
3. Doktorantka przeprowadziła interesujące obliczenia modelowe, ale w istocie nie skomentowała ich wyników. Wprawdzie rezultaty (w formie graficznej) mówią same

za siebie, ale nawet lakoniczny komentarz Autorki byłby tu przydatny. W szczególności, nie jest jasne dlaczego dla tetramerów przyjęto identyczne częstotliwości drgań mostka dla form zwykłych i zdeuterowanych, a dla trimerów różniące się.

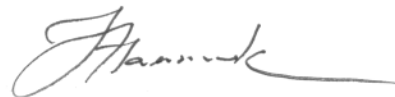
Ogólnie rozprawa mgr A. Garbacz napisana jest jasno i przejrzysto, wyniki są dobrze usystematyzowane i udokumentowane a szata graficzna pracy jest bardzo staranna. Liczba usterek redakcyjnych, stylistycznych i językowych jest niewielka. Wymienię tu jedynie brak konsekwencji w cytowaniu prac (niektóre z tytułem, większość bez tytułu) oraz zniekształcone nazwisko Y. Maréchała (str. 41, ponadto brak *l'accent aigu* nad e w nazwisku we wszystkich cytowaniach prac tego autora).

Oceniając całość rozprawy uważam, że mgr Aleksandra Garbacz osiągnęła założone cele. Autorka wykazała umiejętność samodzielnego rozwiązywania problemów naukowych i uzyskała oryginalne wyniki o dużej wartości naukowej. Efektem pracy jest wykazanie roli wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych w kształtowaniu widm drgań protonowych kryształów z wiązaniem wodorowym zawierających cykliczne trimery i tetramery oraz wyjaśnienie zjawiska „*samoorganizacji izotopowej*” H/D w tych układach.

Oceniam wysoko koncepcję pracy i wartość naukową uzyskanych wyników. Jedynie część z nich została dotąd opublikowana. Obszerny materiał doświadczalny zebrany w pracy może stanowić podstawę kilku dalszych publikacji.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Aleksandry Garbacz spełnia wszystkie wymagania ustawowe i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim w zakresie nauk chemicznych. Stawiam więc wniosek o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr **Aleksandry G a r b a c z** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wrocław 2015-08-06



Prof. Jerzy P. Hawranek