

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

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr **Anny POLASZ**

„Temperaturowo zależne efekty dichroizmu liniowego w widmach w podczerwieni
kryształów molekularnych, zawierających w sieciach krystalicznych łańcuchy
wodorowo związanej molekuł”

Mgr **Anna Polasz** wykonała swoją pracę doktorską pod kierunkiem Prof. dr hab. **Henryka Flakusa** w Zakładzie Fizyki Chemicznej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Promotorem pomocniczym pracy była dr **Barbara Hachuła**.

Doktorantka zajmuje się w swojej pracy badaniem widm oscylacyjnych łańcuchowych układów z wiązaniem wodorowym w kryształach molekularnych. Interpretacja widm takich układów napotykała na trudności. Widma w podczerwieni takich kryształów oraz ich zależność temperaturowa zależą silnie od struktury elektronowej cząsteczek tworzących wiązanie wodorowe, stanowiących ogniwa łańcucha. Celem pracy było systematyczne zbadanie przy użyciu zaawansowanych technik spektroskopowych i wyjaśnienie skomplikowanych i często zagadkowych cech spektralnych takich układów w oparciu o model wykorzystujący wibracyjne oddziaływania ekscytonowe, zaproponowany przez Prof. H. Flakusa. W oparciu o ten model niedawno wyjaśniono efekty temperaturowe obserwowane w widmach grup protonodonorowych pokrewnych układów z wiązaniem wodorowym – w dimerach kwasów karboksylowych oraz w większych układach cyklicznych.

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

W części literaturowej Doktorantka przedstawia najpierw charakterystykę układów z wiązaniem wodorowym. Autorka przedstawiła zwięźle i interesująco zasadnicze cechy i przejawy tego niezwykle ważnego w przyrodzie oddziaływania. Następnie Doktorantka opisuje metody badania wiązania wodorowego, ze szczególnym

uwzględnieniem spektroskopii w podczerwieni, zwłaszcza kryształów molekularnych oraz przedstawia przegląd głównych jakościowych i ilościowych teorii usiłujących opisać te widma, ze szczególnym uwzględnieniem teorii „silnego sprzężenia”. Najwięcej uwagi poświęca oddziaływaniom ekscytonowym, które umożliwiły wyjaśnienie przez Prof. H. Flakusa wraz z zespołem takich zjawisk jak „łamanie oscylacyjnych reguł wyboru”, „dynamiczne oddziaływania kooperatywne”, „samoorganizacja izotopowa H/D” oraz „efekty izotopowe H/D dalekiego zasięgu”. Oddziaływania te odgrywają także zasadniczą rolę przy interpretacji uzyskanych przez Autorkę wyników.

W części doświadczalnej swojej pracy Doktorantka przedstawiła wyniki systematycznych badań strukturalnych i spektralnych serii 13 związków – w odmianach „zwykłych” i zdeuterowanych. Zasadniczą 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. Cenną informację dostarczał tu pomiar widm w kierunku równoległym i prostopadłym do łańcuchów wiązań wodorowych, umożliwiając wyznaczenie dichroizmu. Ponadto, zmierzono widma IR próbek polikrystalicznych tych związków w pastylkach KBr w funkcji temperatury oraz widma ramanowskie. Dokonano także licznych pomiarów spektralnych na próbkach zdeuterowanych, które otrzymywano we własnym zakresie.

Autorka przeprowadziła także symulacje komputerowe widm modelowych (w ramach teorii silnego sprzężenia), przedstawiające ewolucję konturów $\nu_s(X-H)$ oraz $\nu_s(X-D)$ w zależności od względnego udziału różnych mechanizmów wibracyjnego sprzężenia ekscytonowego w badanych układach.

Wykorzystując powyższe metody przeprowadzono w pracy badania spektralne starannie zaplanowanej serii kryształów następujących związków:

1. 1,2,4 – triazol
2. 3-metylo-2-oksindol
3. 4-bromo –3,5-dimetylopirazol
4. kwas 3,4-dimetoksyfenylooctowy
5. 2-fenylimidazol
6. 4-fenylimidazol
7. pirazol
8. chinolin-2(1H)-on
9. 4-tiopyrydon

10. ester metylowy bistereftaloilo-bis-glicyny
11. ester metylowy bistereftaloilo-bis-b-alaniny
12. ester metylowy kwasu tereftaloilo-bis-4-aminobutanowego
13. ester metylowy kwasu tereftaloilo-bis-6-aminoheksanowego

Uzyskane dane spektroskopowe stanowią trzon wyników eksperymentalnych pracy doktorskiej mgr A. Polasz. Dobór badanych układów był starannie przemyślany i dokonany pod kątem celów pracy. Związki 1-8 w kolejnych parach, różnią się strukturą elektronową. Estry kwasu tereftalowego odróżniają się od poprzednich istotnymi szczegółami struktury. Przy planowaniu eksperymentów i interpretacji wyników wykorzystano opublikowane wcześniej przez innych autorów struktury krystaliczne dla związków grupy 1-5 i 7-9. Struktury krystaliczne związków 6 oraz 10 - 13 zbadano metodą rentgenograficzną we współpracy z Zakładem Fizyki Kryształów Uniwersytetu Śląskiego (prof. J. Kusz, dr M. Książek). Obszerny materiał doświadczalny pozwolił na dokonanie licznych analiz porównawczych i zweryfikowanie postawionych hipotez oraz na dokonanie ważnych uogólnień. Praca stanowi logiczną całość, a rezultaty przeprowadzonych badań są dobrze udokumentowane.

Do najważniejszych osiągnięć przedstawionych w pracy zaliczyć należy:

- 1.) Otrzymanie wartościowych, obszernych, oryginalnych wyników spektroskopowych, w szczególności widm w podczerwieni w świetle spolaryzowanym dla serii kryształów molekularnych zbudowanych z łańcuchów cząsteczek powiązanych wiązaniem wodorowym.
- 2.) Wykazanie, że widma w podczerwieni takich układów w zakresie drgań grupy protonodonorowej oraz obserwowane w nich efekty temperaturowe są wypadkową dwu mechanizmów wibracyjnego oddziaływania ekscytonowego:
 - A) „Ogon do głowy” („Tail to Head”, TH), silne oddziaływanie przenoszone poprzez elektrony wiązania wodorowego i szkieletu molekularnego wzdłuż łańcucha. Oddziaływanie to generuje rozkład natężeń z intensywną gałęzią długofalową w widmie grupy protonodonorowej, sprzyja mu obniżenie temperatury.
 - B) Oddziaływanie „bok do boku” („Side to Side”, SS), zachodzące pomiędzy łańcuchami poprzez przestrzeń dzięki siłom van der Waalsa. Mechanizm ten odpowiada za „klasyczny” rozkład intensywności obu gałęzi.

Wypadkowe widmo to wynik konkurencji powyższych mechanizmów, silnie zależny od temperatury.

3.) Wykazanie, że kształt widm oraz ich zależność temperaturowa zależą silnie od struktury elektronowej cząsteczek tworzących łańcuch. Oddziaływanie TH dominuje, gdy grupa protonodonorowa X-H jest częścią układu π -elektronowego. Aktywność tego mechanizmu słabnie (a często zanika) ze wzrostem temperatury a coraz większą rolę zaczyna odgrywać mechanizm SS. Przy nieobecności grup funkcyjnych bogatych w π -elektrony mechanizm SS praktycznie dominuje w całym zakresie temperatur.

Doktorantka przytacza liczne przykłady potwierdzające te reguły. I tak,

- w parze związków 1 i 2, w łańcuchach tworzonych w kryształach 1,2,4 – triazolu dominuje mechanizm TH w niskich temperaturach, zaś w 3-metylo-2-oksindolu - mechanizm SS w całym zakresie temperatur.

- w związkach 3 i 4, w łańcuchach występujących w kryształach 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu dominuje mechanizm TH w niskich temperaturach, zaś sieci krystalicznej kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego – mechanizm SS praktycznie w całym zakresie temperatur.

- w związkach 5 i 6, w łańcuchach występujących w kryształach 2-fenylimidazolu oraz 4-fenylimidazolu stwierdzono bardzo podobne efekty spektralne: W niskich temperaturach dominuje mechanizm TH, w temperaturze pokojowej zaś –mechanizm SS. Ponadto, Doktorantka stwierdziła i wyjaśniła, że w formach deuterowanych obu tych związków mechanizmem kształtującym pasmo drgań jest wyłącznie mechanizm SS.

- w związkach 7, 8 i 9, w łańcuchach występujących w kryształach pirazolu, oraz chinolin-2(1H)-onu i 4-tiopyrydonu w niskich temperaturach również dominuje mechanizm TH, który w temperaturze otoczenia zastąpiony zostaje mechanizmem SS.

- cztery diamidy kwasu tereftalowego 10-13, tj. ester metylowy bistereftaloilo-bis-glicyny, ester metylowy bistereftaloilo-bis-b-alaniny, ester metylowy kwasu tereftaloilo-bis-4-aminobutanowego i ester metylowy kwasu tereftaloilo-bis-6-aminoheksanowego, tworzące sieci związane wodorowo posiadają wprowadzone w szkielet zdelokalizowane układy π -elektronowe (tj. grupy 1,4 fenylowe), ale o położeniu nie sprzyjającym mechanizmowi TH. Doktorantka wykazała, że mechanizmem generującym widmo grupy protonodonorowej w tych układach jest mechanizm SS.

4.) Doktorantka zidentyfikowała w licznych przypadkach efekty dichroizmu liniowego „drugiego rodzaju”, towarzyszące mechanizmowi typu TH, np. dla kryształu 1,2,4 – triazolu. Szczególnie silne efekty tego typu zaobserwowano w niskotemperaturowych widmach spolaryzowanych wszystkich izotopomerów pirazolu oraz chinolin-2(1H)-onu

oraz w kryształach 4-tiopyrydonu. Efekty dichroizmu liniowego drugiego rodzaju i efekty rozszczepienia Davydova zanikają w tych kryształach w temperaturze pokojowej.

5.) Doktorantka zauważyła, że szczególnie silne efekty dichroizmu liniowego drugiego rodzaju oraz silne rozszczepienie Davydova występują w spolaryzowanych widmach niskotemperaturowych układów, w których protonodonor (i ew. protonoakceptor) jest częścią zdelokalizowanego układu π -elektronowego i gdy atom donorowy i akceptorowy mają dodatkowo dużą gęstość elektronową. Do układów tego typu należą właśnie kryształy pirazolu, chinolin-2(1H)-onu oraz 4-tiopyrydonu.

6.) Doktorantka przeprowadziła także numeryczną symulację widm protonowych i deuteronowych łańcuchowych asocjatów dla wybranych układów, w oparciu o dwupoziomowy model oddziaływań ekscytonowych pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi, w ramach teorii „silnego sprzężenia”. Obliczenia przeprowadzono dla układów (w wersji zwykłej i deuterowanej):

1 i 2, tj. 1,2,4 – triazol i 3-metylo-2-oksindol, oraz

3 i 4, tj. 4-bromo –3,5-dimetylopirazol i kwas 3,4-dimetoksyfenylooctowy.

Eksperyment numeryczny pozwolił ocenić rolę (tj. statystyczny udział) opisanych mechanizmów SS oraz TH w funkcji temperatury w układach rzeczywistych. W wyniku przeprowadzonych obliczeń Autorka uzyskała potwierdzenie oraz poglądowy obraz roli obu rodzajów wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych w kształtowaniu widm w podczerwieni badanych układów w zakresie drgań protonowych.

Lektura pracy nasuwa następujące uwagi i pytania:

- 1.) Nie podano jaki był stopień czystości poszczególnych badanych związków, ograniczając się do określeń typu „wysoki”, „zadowalający” itp..
- 2.) Nie podano, jak szacowano procent zdeuterowania grup XH w badanych związkach.
- 3.) Dichroizm można było charakteryzować ilościowo jako stosunek całek absorpcyjnych.
- 4.) Komentarza wymagają dane użyte do symulacji widm, przedstawione w Tabelach 10.2.1. i 10.2.2. :
 - a. w żadnym zestawie danych parametry b_H i b_D nie spełniają relacji $b_H = \sqrt{2} \cdot b_D$;
 - b. niejasne są liczbowe wartości parametru F^+ oraz F^- ;
 - c. przy obliczeniach modelowych przyjęto dla wszystkich układów identyczną wartość częstości drgań mostka; zaś w rzeczywistości będą one nieco różne, ponieważ: w 1,2,4

– triazolu występuje wiązanie $\text{NH}\cdots\text{N}$, w 3-metylo-2-oksindolu $\text{NH}\cdots\text{O}$, w 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu $\text{NH}\cdots\text{N}$ zaś w kwasie 3,4-dimetoksyfenylooctowym $\text{OH}\cdots\text{O}$.

Ogólnie rozprawa napisana jest jasno, a opracowanie graficzne pracy jest wręcz wzorowe. Liczba usterek redakcyjnych, stylistycznych i językowych jest umiarkowana. Wymienię tu usterkę w nazwisku Y. Maréchala (brak *l'accent aigu* w nazwisku we wszystkich cytowaniach prac tego autora, np. str. 45, 46, 49, 51, 56, 57). Ponadto błędna jest liczba 6000 w tabeli 2.2.1, błąd zawiera także nazwa tiopirydonu w tabeli 3.2.1. Na str. 166 zamiast „kalkulacje” należało użyć „obliczenia”.

Oceniając całość rozprawy uważam, że mgr Anna Polasz osiągnęła postawione cele. Autorka wykazała umiejętność samodzielnego rozwiązywania problemów naukowych i uzyskała oryginalne wyniki o dużej wartości naukowej. Głównym efektem pracy jest wykazanie istotnej roli wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych w kształtowaniu widm IR kryształów z łańcuchowymi układami wiązań wodorowych i zaproponowanie modelu teoretycznego wyjaśniającego kształt widma drgań protonowych i deuteronowych oraz ich temperaturową zależność. Oceniam wysoko koncepcję pracy i wartość naukową uzyskanych wyników.

Doktorantka jest aktualnie współautorem 6 publikacji oraz 15 prezentacji na krajowych bądź międzynarodowych konferencjach naukowych. Obszerny materiał doświadczalny zebrany w pracy doktorskiej może stanowić podstawę kilku dalszych prac.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Anny Polasz spełnia wszystkie wymogi ustawowe i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim w zakresie nauk chemicznych. Stawiam wniosek o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr **Anny Polasz** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wrocław 2017-04-19


Prof. Jerzy P. Hawranek