Załącznik nr 2



dr Barbara Hachuła Instytut Chemii Uniwersytet Śląski w Katowicach ul. Szkolna 9 40-006 Katowice e-mail: barbara.hachula@us.edu.pl

> Autoreferat przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych w związku z ubieganiem się o nadanie stopnia doktora habilitowanego

Tytuł osiągnięcia naukowego:

Nowe niekonwencjonalne mechanizmy oddziaływań pomiędzy wiązaniami wodorowymi w świetle badań w spektroskopii kryształów molekularnych w zakresie podczerwieni

Spis treści

1.	Imie	ę i Nazw	risko	3	
2.	Pos	iadane o	lyplomy, stopnie naukowe	3	
3.	Info	ormacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych 4			
4.	Wsł o st	kazanie opień do	osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę ubiegania się oktora habilitowanego	4	
	4.1.	Tytuł o	siągnięcia naukowego	4	
	4.2.	Wykaz	publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe	5	
	4.3.	Omówi	ienie celu naukowego prac i osiągniętych wyników	6	
		4.3.1.	Wprowadzenie	6	
		4.3.2.	Wskazanie celu naukowego badań	13	
		4.3.3.	Omówienie wyników badań	14	
			4.3.3.1. Rola wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych w generacji widm kryształów wodorowo związanych	14	
			4.3.3.2. Wpływ struktury elektronowej na sposób oddziaływania wiązań wodorowych pomiędzy sobą w różnych stanach oscylacyjnych protonów	20	
		4.3.4.	Najważniejsze osiągnięcia naukowe	34	
		4.3.5.	Plany naukowo-badawcze	36	
		4.3.6.	Literatura uzupełniająca	38	
5.	0m	ówienie	pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	41	
	5.1.	Wykaz opublil	innych (nie wchodzących w skład tematyki habilitacyjnej) kowanych prac naukowych	41	
	5.2.	Przebieg pracy naukowej 44			
	5.3.	Współpraca i kontakty naukowe 46			
	5.4.	Odbyte	e staże w zagranicznych i krajowych ośrodkach naukowych	47	
	5.5.	Odbyte	e szkolenia i warsztaty	47	
	5.6.	Kierowanie międzynarodowymi i krajowymi projektami badawczymi oraz 48 udział w takich projektach			
	5.7.	Wykłac	dy wygłoszone na zaproszenie	48	
	5.8.	Dorobe	ek publikacyjny wraz z analizą bibliometryczną	48	

1. Imię i nazwisko

Barbara Hachuła (de domo Stachowska)

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

Dyplom doktora nauk chemicznych, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach,
 2009 r.

Tytuł pracy doktorskiej:

"Efekty spektralne dynamicznych oddziaływań kooperatywnych w układach wiązań wodorowych w oparciu o spolaryzowane widma w podczerwieni modelowych kryształów molekularnych"

Promotor pracy doktorskiej: prof. zw. dr hab. Henryk T. Flakus

Recenzenci pracy doktorskiej:

prof. zw. dr hab. Aleksander Koll (Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski) prof. zw. dr hab. Jerzy Zioło (Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski w Katowicach)

Dyplom magistra chemii (jednolite pięcioletnie studia magisterskie, specjalność chemia fizyczna), Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, 2005 r.

Tytuł pracy magisterskiej:

"Modelowe badania mieszanin binarnych zawierających składniki asocjujące" Promotor pracy magisterskiej: dr hab. Monika Geppert-Rybczyńska

■ Wykształcenie uzupełniające:

Studia podyplomowe: "*Zarządzanie jakością w przedsiębiorstwie*" Wydział Organizacji i Zarządzania, Politechnika Śląska, Gliwice, 2007-2008 r. Auditor wewnętrzny systemu zarządzania jakością wg ISO 9001:2000 (Certyfkat nr AZJ-2008-VI-C594), 2008 r. Pełnomocnik ds. Systemu Zarządzania Jakością (Certyfkat nr 52632), 2008 r.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

■ 2012 - nadal	Instytut Chemii, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii,
	Uniwersytet Śląski w Katowicach,
	stanowisko: Adiunkt naukowo-dydaktyczny
■ 2008 - 2012	Instytut Chemii, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii,
	Uniwersytet Śląski w Katowicach, stanowisko: Chemik
■ 2005 - 2009	Instytut Fizyki, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii,
	Uniwersytet Śląski w Katowicach, Studia doktoranckie
■ Urlopy:	Z tytułu urodzenia dwójki dzieci (2011 r., 2014 r.) przebywałam
	na urlopach, macierzyńskich i rodzicielskim, o przysługującej prawnie
	długości.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

Podstawą osiągnięcia habilitacyjnego jest cykl 11 monotematycznych artykułów naukowych (H1-H11), opublikowanych w czasopismach z bazy *Journal Citation Reports* (JCR). We wszystkich pracach (z wyjątkiem H1) jestem jedynym lub jednym z dwóch autorów do korespondencji. Pełne teksty publikacji oraz oświadczenia autorów określające indywidualny wkład w powstanie prac znajdują się w *Załącznikach 6* i 7.

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego:

<u>Nowe niekonwencjonalne mechanizmy oddziaływań</u> <u>pomiędzy wiązaniami wodorowymi w świetle badań w spektroskopii</u> <u>kryształów molekularnych w zakresie podczerwieni</u>

4.2. Wykaz publikacji (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, nazwa wydawnictwa, rok wydania) stanowiących osiągnięcie naukowe:

		IF	MNiSW
[H1]	H. T. Flakus, B. Hachuła , Polarized IR spectra of the hydrogen bond in two different oxindole polymorphs with cyclic dimers in their lattices, <i>J. Phys. Chem. A</i> 2011, <i>115</i> , 12150-12160	2.946	35
[H2]	B. Hachuła ⊠, M. Jabłońska-Czapla, H. T. Flakus, M. Nowak, J. Kusz, H/D isotopic recognition and temperature effects in IR spectra of hydrogen-bonded cyclic dimers in crystals: 3-methylcinnamic acid and 4-phenylbutyric acid, <i>Spectrochim. Acta A</i> 2015, 134, 592-597	2.653	30
[H3]	H. T. Flakus, B. Hachuła , A. Garbacz, H/D isotopic and temperature effects in the polarized IR spectra of hydrogen bond cyclic trimers in the crystal lattices of acetone oxime and 3,5-dimethylpyrazole, <i>J. Phys. Chem. A</i> 2012, 116, 11553-11567	2.771	35
[H4]	H. T. Flakus, B. Hachuła , A. Majchrowska, Temperature effects and H/D isotopic recognition mechanism in hydrogen- bonded tetramers in crystals of 3,5-diphenylpyrazole and 4-methyl-1,2,4-triazole-thione, <i>J. Phys. Chem. A</i> 2012, 116, 7848-7861	2.771	35
[H5]	B. Hachuła , H. T. Flakus, A.Garbacz, A. Stolarczyk, Inter- Hydrogen bond coupling in crystals of 3-phenylpyrazole polymorphs investigated by polarized IR spectroscopy, <i>Spectrochim. Acta A</i> 2014, 123, 151-157	2.353	30
[H6]	B. Hachuła , H. T. Flakus, A. Polasz, Temperature, H/D isotopic and Davydov-splitting effects in the polarized IR spectra of hydrogen bond chain systems: 1,2,4-Triazole and 3-methyl-2-oxindole crystals, <i>Spectrochim. Acta A</i> 2014, 120, 287-296	2.353	30
[H7]	B. Hachuła , H. T. Flakus, A. Polasz, Inter-hydrogen bond coupling in crystals with molecular chains in their lattices investigated by polarized IR spectroscopy: 4-bromo-3,5-dimethylpyrazole and 3,4-dimethoxyphenylacetic acid, <i>Spectrochim. Acta A</i> 2014, 126, 333-338	2.353	30
[H 8]	B. Hachuła , H. T. Flakus, A. Tyl, A. Polasz, Extremely strong temperature-dependent <i>Davydow-splitting</i> effects in the polarized IR spectra of the hydrogen bond: Pyrazole and quinolin- $2(1H)$ -one crystals, <i>Chem. Phys. Lett.</i> 2014, 599, 68-72	1.897	25

[H9]	B. Hachuła , A. Polasz, M. Książek, J. Kusz, V. Kozik, M. Matussek, W. Pisarski, Insight into hydrogen bonding of terephthalamides with amino acids: Synthesis, structural and spectroscopic investigations, <i>Tetrahedron</i> 2017, 73, 2901-2912	2.651	30
[H10]	B. Hachuła , A. Polasz, M. Książek, J. Kusz, O. Starczewska, W. Pisarski, Spectroscopic and thermal studies on 2- and 4-phenyl-1 <i>H</i> -imidazoles, <i>Spectrochim. Acta A</i> 2017, 183, 378-386	2.536	30
[H11]	B. Hachuła , The nature of hydrogen-bonding interactions in nonsteroidal anti-inflammatory drugs revealed by polarized IR spectroscopy, <i>Spectrochim. Acta A</i> 2018, 188, 189-196	2.536	30
	Razem: Symbolem ⊠ oznaczono autora do korespondencji.	27.82	340

Impact Factor (IF) oraz liczbę punktów MNiSW podano zgodnie z rokiem opublikowania dla publikacji **H1-H8**.

Dla publikacji H9-H11 przyjęto Impact Factor oraz punktację MNiSW z roku 2016.

4.3. Omówienie celu naukowego prac i osiągniętych wyników

4.3.1. Wprowadzenie

Wiązanie wodorowe leży u podstaw życia. Jego istnienie warunkuje strukturę cząsteczek i decyduje o wysokim stopniu uporządkowania w ich rozmieszczeniu w układach biologicznych i chemicznych. O kluczowej roli wiązania wodorowego w przyrodzie świadczą właściwości fizykochemiczne najważniejszego rozpuszczalnika na Ziemi - wody, struktura podwójnej helisy DNA, odpowiedzialnej za przechowywanie i przekazywanie informacji genetycznych podczas replikacji, struktura drugorzędowa białek oraz mechanizmy większości procesów biochemicznych. Zatem wiązanie wodorowe determinuje istnienie materii ożywionej. To kierunkowe wiążące oddziaływanie międzycząsteczkowe odgrywa również ogromną rolę w chemii supramolekularnej, gdyż decyduje ono o mechanizmie samoorganizacji cząsteczek czy rozpoznaniu molekularnym, warunkując tym samym właściwości materiałów o potencjalnym znaczeniu medycznym czy przemysłowym.

Zainteresowanie fenomenem wiązania wodorowego trwa nieprzerwanie od ponad stu lat. Zjawisko jego tworzenia zostało po raz pierwszy zaobserwowane w 1891 roku przez *Nernsta*, który zauważył dimeryzację cząsteczek kwasu benzoesowego w benzenie [1]. Pierwsze próby scharakteryzowania tego unikatowego oddziaływania chemicznego pojawiły się w pracach niemieckich chemików *Wernera* (1902) i *Hantzscha* (1910), którzy opisując

Załącznik nr 2 Autoreferat w wersji polskiej

oddziaływania w solach amonowych użyli określenia "Nebenvalenz" (pol. "dodatkowa (uboczna) walencyjność") [2, 3]. Kolejno w 1912 roku Moore i Winmill badając wodorowo związane układy asocjujące użyli wyrażenia "weak union" [4]. Pfeiffer (1914) odkrył strukturę dimerów wiązań wodorowych, badając kwas octowy w fazie gazowej [5]. Uogólniona koncepcja istnienia wiązania wodorowego została przedstawiona w pracy Latimera i Rodebusha w 1920 roku jako "hydrogen nucleus held between two octets constitutes a weak "bond"" [6]. Rok 1931 XX wieku okazał się przełomowy dla problematyki wiązania wodorowego za sprawą pracy Paulinga, w której po raz pierwszy użył on terminu "wiązanie wodorowe" [7]. Pięć lat później, Huggins, jako pierwszy, wprowadził pojęcie "mostek wodorowy" (niem. "Wasserstoffbindung" i "Wasserstoffbrücke") [8]. Nagły wzrost liczby prac poświęconych tej tematyce był imponujący i ciągle trwa ze zmiennym nasileniem. Na przestrzeni ponad 100 lat pojawiły się liczne monografie i artykuły dotyczące własności wiązania wodorowego, początkowo o silnej i średniej mocy, a w ostatnich latach o słabej mocy czy też własności wiązania halogenowego, litowego, wodorkowego czy agostycznego [9-21].

Główną metodą badawczą weryfikującą obecność wiązania wodorowego i dostarczającą informacji o geometrii mostka wodorowego w stanie krystalicznym jest rentgenografia strukturalna, wykorzystująca najczęściej promieniowanie X, rzadziej neutronów. Uzyskane z pomiarów rentgenowskich wartości parametrów geometrycznych wiązania wodorowego, odległości międzyatomowe [d(D-H), $d(H\cdots A)$, $d(D\cdots A)$] i kąt walencyjny [<(D-H\cdots A)], są skorelowane z mocą międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, stanowiąc podstawę ich klasyfikacji.

Spośród bogactwa spektroskopowych technik eksperymentalnych najpopularniejszą metodą weryfikującą obecność wiązania wodorowego w układach molekularnych jest spektroskopia w podczerwieni. Pasmo absorpcyjne drgań rozciągających wiązanie X-H, v_{X-H} , stanowi poniekąd "wskaźnik" powstającego wiązania wodorowego. W wyniku utworzenia wiązania wodorowego następuje wydłużenie protonodonorowego wiązania X-H, przesunięcie częstości jego drgania rozciągającego do niższych wartości (tzw. przesunięcie *czerwone*, z ang. *red-shift*) oraz zwiększenie jego intensywności integralnej i szerokości połówkowej, w porównaniu z odpowiednimi parametrami pasma v_{X-H} cząsteczek niezwiązanych wodorowo. Niezwykle ważnym atrybutem powstałego wiązania wodorowego na widmie w podczerwieni jest także pojawienie się struktury subtelnej pasma v_{X-H} charakterystycznej dla każdego indywiduum chemicznego. Przesunięcie *ku czerwieni* pasma v_{X-H} , typowe dla wodorowo związanych układów molekularnych typu X-H…Y (gdzie Y jest atomem elektroujemnym

z wolną parą elektronową lub układem π -elektronowym), jest unikatowym identyfikatorem spektroskopowym wiązania wodorowego.

Poza "*właściwymi*" (czerwono-przesuniętymi) wiązaniami wodorowymi zaobserwowano również istnienie "*niewłaściwych*" wiązań wodorowych charakteryzujących się *niebieskim* przesunięciem pasma v_{X-H} (ang. *improper*, *blue-shifted hydrogen bond*), czyli w kierunku wyższych częstości [22]. Jedno z kilku alternatywnych podejść teoretycznych, tłumaczących mechanizm powstawania "*niewłaściwych*" wiązań wodorowych postuluje, że tworzeniu tej klasy wiązań sprzyja obecność atomu, nie posiadającego wolnej pary elektronowej, w wiązaniu donorowym, co utrudnia przeniesienie ładunku w obszar wiązania X-H [23].

Wobec ograniczeń eksperymentalnych lub trudności w interpretacji efektów spektralnych każdej z wspomnianych metod badawczych z pomocą przychodzą obliczenia metodami kwantowo-chemicznymi. Poza podstawowymi informacjami dotyczącymi struktury geometrycznej i energii wiązania wodorowego, nowoczesne metody chemii kwantowej umożliwiają otrzymanie takich właściwości charakteryzujących wiązania jak np. gęstości ładunku, jej laplasjanu, gęstości energii wyznaczane w punkcie krytycznym wiązań czy wyodrębnienie efektów związanych z "otoczeniem" badanego kompleksu (np. efekt rozpuszczalnikowy) [20].

Pierwsze modele teoretyczne stosowane do opisu widm w podczerwieni wiązania wodorowego

Intensywne badania wiązań wodorowych, z użyciem szerokiego spektrum różnorodnych metod badawczych oraz metod obliczeniowych *ab initio*, stały się inspiracją do rozwoju kolejnych modeli teoretycznych próbujących wyjaśnić mechanizm generacji efektów spektralnych towarzyszących powstawaniu wiązań wodorowych. Historycznie, jako pierwsze, opracowano jakościowe teorie widm w podczerwieni, tj. *fluktuacyjną Badgera i Bauera* (1937r.) [24], *predysocjacji Stiepanowa* (1945r.) [25], *anharmonizmu Bratoža i Hadžiego* (1957r.) [26] i *podwójnego minimum Hadžiego* (1965r.) [27, 28], opisujące kształt pasma protonowych drgań rozciągających. Najstarszą ilościową teorią widm podczerwonych wiązania wodorowego była tzw. teoria *silnego sprzężenia Marécha*la i *Witkowskiego* (1967r.) [29, 30]. W kolejnych latach pojawiły się teorie *stochastyczne*, tj. *Bratoža* (1975r.) [31, 32], *Romanowskiego* i *Sobczyka* (1977r.) [33], *Robertsona* i *Yarwooda* (1975r.) [34], *Abramczyk* (1985r.) [35] oraz teoria *relaksacyjna* (1999r.) [36, 37], opracowane na fundamencie teorii *silnego sprzężenia*. Starsze modele były rozwijane pierwotnie w celu opisu rozmytych widm

Załącznik nr 2 Autoreferat w wersji polskiej

wiązań wodorowych o słabej lub średniej mocy, zatem nie nadawały się do ilościowego opisu złożonej struktury subtelnej pasm v_{X-H} . Największe sukcesy w ilościowym opisie widm w podczerwieni wiązań wodorowych, począwszy od wiązań monomerycznych do agregatów molekularnych posiadających kilka oddziałujących ze sobą wiązań wodorowych, odniosła teoria *silnego sprzężenia*. Model ten bazował na anharmonicznym sprzężeniu ruchów wibracyjnych wiązania wodorowego o wysokich, v_{X-H} , i niskich częstościach, $v_{X\cdots Y}$. Umożliwiał on także ilościowe odtworzenie efektów izotopowych H/D w widmie w podczerwieni oraz pozwalał na uwzględnienie dodatkowych zjawisk mających potencjalny wpływ na generację widm wiązania wodorowego, m.in. *sprzężenia ekscytonowego* czy też rezonansu *Fermiego*.

Nowe niekonwencjonalne efekty spektralne wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni

Zaprezentowane podejścia teoretyczne opisujące własności spektralne wiązania wodorowego, głównie w fazie gazowej i ciekłej, były inspirowane wynikami prac doświadczalnych. Jakość uzyskanych widm w podczerwieni, stanowiacych zarazem źródło informacji oraz materiał porównawczy dla modeli teoretycznych, zależała od rodzaju zastosowanego spektrometru. Na wczesnym etapie badań spektroskopowych (do końca lat 60tych XX wieku) stosowano wyłącznie spektrometry dyspersyjne, które rejestrowały widma o stosunkowo niskiej jakości. Zatem wyniki obliczeń modelowych opartych na prymitywnym pomiarze eksperymentalnym nie odtwarzały w pełni kształtów konturów analizowanych widm i nie ujmowały pewnych istotnych efektów, które mogły być na granicy wykrywalności oraz precyzji pomiaru spektroskopowego. Pomiar widm w podczerwieni został niewątpliwie zrewolucjonizowany dzięki rozwojowi spektrometrów z transformacją Fouriera i wprowadzeniu komputerów z odpowiednią pamięcią (lata 70-te XX wieku). Poszerzenie możliwości badawczych spektroskopii FT-IR, sprzężone z wprowadzeniem przystawek, umożliwiło wykonanie zaawansowanych pomiarów spektralnych, mianowicie pomiarów widm kryształów z użyciem światła spolaryzowanego.

W Polsce pierwsze pomiary widm w podczerwieni z użyciem światła spolaryzowanego zostały przeprowadzone przez *Ratajczaka* i dotyczyły ferroelektryczności kryształów KH₂PO₄ i NH₄H₂PO₄ (1969r.) [38] oraz KH₂AsO₄ (1972r.) [39]. Pionierem w spektroskopowych pomiarach wodorowo związanych kryształów, m.in. kwasu mrówkowego (1977r.), kwasu adypinowego (1979r.) oraz imidazolu (1980r.), z użyciem światła spolaryzowanego był *Maréchal* i wsp [40-43].

Załącznik nr 2 Autoreferat w wersji polskiej

Trudności eksperymentalne oraz interpretacyjne, dotyczące skorelowania złożonej struktury pasm v_{X-H} i v_{X-D} z efektami polaryzacyjnymi i temperaturowymi, spowodowały wycofanie się *Maréchala* i jego współpracowników z kontynuowania tej tematyki. Wspomniana technika pomiarowa została ponownie, niezwykle trafnie, zastosowana do badania wodorowo związanych układów molekularnych przez *Flakusa* i wsp. (począwszy od lat 90-tych XX wieku), umożliwiając rejestrację efektów spektralnych wykraczających poza zakres formalizmu teorii bazujących na przybliżeniu czysto wibracyjnym. Uwzględnienie sprzężeń *wibronowych*, rozważanych w ramach przybliżenia *Herzberga-Tellera*, obejmujących ruchy oscylacyjne i ruchy elektronowe w obrębie wiązania wodorowego, pozwoliło na wytłumaczenie nowo odkrytych efektów spektralnych, tj. zjawisko łamania oscylacyjnych reguł wyboru, anomalne efekty izotopowe H/D *dalekiego zasięgu* oraz efekty *samoorganizacji izotopowej* H/D [44-48].

Efekt łamania wibracyjnych dipolowych reguł wyboru w widmach podczerwonych centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych, zaprezentowany przez *Flakusa* w 1989r., polegał na aktywacji zabronionych przejść wibracyjnych w wyniku mieszania protonowych drgań normalnych o różnych symetriach. Za promocję zabronionych regułami symetrii pełnosymetrycznych przejść do stanu A_g odpowiedzialne było sprzężenie *wibronowe*, rozważane w ramach przybliżenia *Herzberga-Tellera* [44].

Spektakularne efekty izotopowe H/D w układach z wiązaniem wodorowym wyrażały się "pamięcią" kształtów *szczątkowych* pasm v_{X-H} , przy rosnącym do 100% stopniu podstawienia deuterem w mostkach wodorowych. Przekonującą interpretację tych efektów spektralnych podali *Flakus* i *Bańczyk* w 1999r. przyjmując zjawisko *samoorganizacji izotopowej* H/D, polegające na nielosowym rozkładzie izotopów wodoru między wiązania wodorowe w sieci krystalicznej próbki rozcieńczonej izotopowo deuterem [46]. Jedynym racjonalnym wytłumaczeniem istnienia tego zjawiska było założenie istnienia *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*, odpowiedzialnych za tworzenie symetrycznych par, HH lub DD, posiadających jednakowe izotopy wodoru [48]. Badania *Flakusa* i wsp. pokazały, że nowy rodzaj *oddziaływań kooperatywnych* występuje zarówno w układach cyklicznych, jak i w nieskończonych łańcuchach sprzężonych wiązań wodorowych [49-52]. Nieco subtelniejszy efekt izotopowy H/D *dalekiego zasięgu*, opisany w pracy *Flakusa* i *Machelskiej* w 1998r., związany był z wpływem atomów wodoru lub deuteru, należących do szkieletów zasocjowanych molekuł, na strukturę subtelną pasm v_{X-H} i v_{X-D} oraz ich pozostałe własności spektralne [45].

Implementacja teorii *ekscytonów molekularnych* do teorii *silnego sprzężenia* widm wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni

Wzrost potencjału aparaturowego obejmującego fourierowskie spektrometry w podczerwieni stanowił motywację do opracowania ilościowej teorii widm wiązania wodorowego dla stanu krystalicznego. Niewątpliwie stanowiło to pewną trudność, ponieważ musiał jednocześnie powiazać elementy symetrii kryształu projektowany model, z podstawowymi założeniami teorii widm w podczerwieni. Aby uprościć procedury obliczeniowe należało także zaproponować sposób ograniczenia nieskończonej ilości oddziałujących ze sobą wiązań wodorowych w komórce elementarnej do ich niewielkiej liczby. Jedynym podejściem teoretycznym uwzględniającym związek pomiędzy symetria przestrzenną kryształu i jego własnościami spektralnymi była teoria molekularnych ekscytonów Davydowa (1948r.), pierwotnie rozwinięta do opisu widm elektronowych kryształów wybranych weglowodorów aromatycznych [53]. W latach 60-tych i 70-tych ubiegłego stulecia podjęto próby inkorporacji elementów formalizmu teorii ekscytonowej ciała stałego w ogólne ramy teorii silnego sprzężenia do opisu widm elektronowooscylacyjnych [54-58]. Kolejnym próbom przeniesienia formalizmu teorii ekscytonowej do teorii silnego sprzężenia sprzyjało formalne podobieństwo obydwu teorii, tj. w przypadku widm elektronowych sprzężenie obejmowało szybki ruch elektronowy i wolny ruch jąder atomowych, a w spektroskopii w podczerwieni wiązania wodorowego, poprzez analogię, sprzężenie szybkich drgań protonowych oraz drgań wolnych rozciągających mostek wodorowy. W ramach dipol-dipolowego modelu oddziaływań ekscytonowych założono *a priori*, że o widmie wiązania wodorowego w podczerwieni powinny decydować najbliżej siebie leżące w komórce elementarnej wiązania wodorowe w stanie wibracyjnie wzbudzonym, pomiędzy którymi istnieją najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe. Systematyczne badania absorpcyjnych widm w podczerwieni kryształów molekularnych z użyciem światła spolaryzowanego w zależności temperaturowej zweryfikowały to założenie i pokazały, że było błędne.

Dotychczas w opisie widm w podczerwieni wiązania wodorowego kierowano się wyłącznie relacjami geometrycznymi (wzajemną odległością oddziałujących par wiązań wodorowych) i nie uwzględniano własności elektronowych asocjujących cząsteczek. Taki sposób interpretacji oddziaływań *ekscytonowych*, obejmujących wszystkie translacyjnie nierównocenne wiązania wodorowe w komórce elementarnej, okazał się w świetle zaawansowanych pomiarów spektroskopowych zbyt dalekim uproszczeniem. Bezpośrednim spektroskopowym dowodem na to jest struktura dwugałęziowa pasm v_{X-H} i v_{X-D} , ujawniona

Załącznik nr 2 Autoreferat w wersji polskiej

w efektach polaryzacyjnym i temperaturowym, potwierdzająca jednocześnie, że to mniejsze zasocjowane jednostki strukturalne - dimer bądź trimer wiązań wodorowych - są odpowiedzialne za generowanie widm w podczerwieni wiązań wodorowych. Różnorodność kształtów konturów pasm v_{X-H} i v_{X-D} zasugerowała, że oddziaływania *ekscytonowe* mogą przebiegać w odmienny sposób, tj. obejmują sąsiadujące wiązania wodorowe wzdłuż łańcucha (oddziaływania typu TH, ang. head-to-tail) lub wiązania wodorowe leżące względem siebie bocznie (oddziaływania typu TS, ang. through-space) [49, 50, 59-62]. elementarnych własnościach spektralnych wodorowo związanych Ο agregatów molekularnych decyduje zatem para wiązań wodorowych (dimer liniowy lub dimer o bocznym ułożeniu wiązań wodorowych). Ówczesne badania fragmentarycznie zasugerowały także, że o mechanizmie generowania widm w podczerwieni wiązania wodorowego prawdopodobnie decydują dwa czynniki: struktura elektronowa fragmentów cząsteczek bezpośrednio sąsiadujących z wiązaniami wodorowymi oraz geometria pary wiązań wodorowych najsilniej sprzężonej ekscytonowo [59-62].

Należy wspomnieć, że w dotychczasowych pracach naukowych, poświęconych interpretacji widm oscylacyjnych związanych wodorowo układów molekularnych, w znacznym stopniu marginalizowana była rola oddziaływań *ekscytonowych*, natomiast nadmiernie wyeksponowano rolę rezonansu *Fermiego* jako czynnika współdecydującego o kształcie pasma v_{X-H} [26, 31, 63-66]. Wspomniana koncepcja może jedynie odpowiadać za modyfikacje kształtu widma związane z rozszczepieniem pewnych linii spektralnych, natomiast nie pozwala na odtworzenie i/lub wyjaśnienie kształtu pasm v_{X-H} i v_{X-D} oraz ich ewolucji wraz z temperaturą, kierunkiem polaryzacji promieniowania podczerwonego czy z rozcieńczeniem izotopowym H/D.

Dotychczas przeprowadzone spektroskopowe badania eksperymentalne oraz krytyczna analiza jakościowych oraz ilościowych teorii widm w podczerwieni wiązania wodorowego, prezentowanych w światowej literaturze naukowej, pozwalają na sformułowanie ogólnego wniosku, że kompleksowa charakterystyka własności spektralnych pasm v_{X-H} i v_{X-D} jest możliwa tylko w oparciu o zaawansowane pomiary spektralne, obejmujące pomiary widm w podczerwieni z użyciem światła spolaryzowanego i w zależności temperaturowej, dla kryształów czystych izotopowo i rozcieńczonych izotopowo deuterem. Tego typu pomiary są głównym źródłem informacji o wibracyjnych stanach *ekscytonowych*, o ich symetrii oraz umożliwiają poznanie złożoności struktury pasm v_{X-H} i v_{X-D} . Stan zaprezentowanej wiedzy posłużył mi jako punkt odniesienia do systematycznych badań układów krystalicznych zawierających coraz większe agregaty wiązań wodorowych.

4.3.2. Wskazanie celu naukowego badań

Zaprezentowany stan badań stał się inspiracją dla mojej pracy naukowej, której celem jest określenie wpływu struktury elektronowej grup podstawnikowych sąsiadujących z wiązaniem wodorowym w wybranych związkach organicznych na właściwości spektroskopowe pasma rozciągającego wiązanie X-H w zakresie podczerwieni.

Przedmiotem moich badań są związki organiczne charakteryzujące się szerokim spektrum zmienności struktur elektronowych asocjujących molekuł oraz możliwością utworzenia w stanie krystalicznym różnorodnych motywów strukturalnych za pośrednictwem wiązań wodorowych. Szczegółowej analizie spektroskopowej poddałam układy cykliczne wiązań wodorowych, zaczynając od dimerów, a kończąc na heksamerach, a także polimeryczne łańcuchy wiązań wodorowych.

Wiodącą metodą eksperymentalną wykorzystywaną w moich badaniach jest spektroskopia w podczerwieni z użyciem światła spolaryzowanego w funkcji temperatury. Widma w podczerwieni, realizowane metodą transmisyjną w temperaturach od pokojowej do ciekłego azotu, rejestrowałam dla zorientowanych monokrystalicznych próbek, przygotowanych technika cienkowarstwowa, zarówno czystych izotopowo jak i rozcieńczonych izotopowo deuterem. Deuterowane pochodne wybranych związków otrzymywałam we własnym zakresie. Badania spektroskopowe obejmowały również pomiary widm w podczerwieni próbek polikrystalicznych w funkcji temperatury oraz pomiary widm roztworów w rozpuszczalnikach niepolarnych (np. w CCl₄).

Aby osiągnąć założony cel badań, analizowałam właściwości spektroskopowe, w tym efekt polaryzacyjny, temperaturowy i rozcieńczenia izotopowego H/D, zorientowanych cienkich monokrystalicznych warstw asocjujących związków organicznych. Ponadto przeprowadziłam symulacje komputerowe kształtu konturów pasm drgań rozciągających X-H, w ramach teorii *silnego sprzężenia*, uwzględniając konkurencyjne mechanizmy wibracyjnego sprzężenia *ekscytonowego* w funkcji temperatury.

Źródłem informacji o wiązaniach wodorowych w sieciach krystalicznych wybranych związków były badania rentgenostrukturalne, wykonane przez Prof. dr hab. inż. Joachima Kusza oraz Dr Marię Książek (Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski w Katowicach). W ramach moich badań nawiązałam także współpracę z Dr hab. Magdaleną Jabłońską-Czapla (Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze), Dr inż. Agnieszką Stolarczyk (Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice) oraz Mgr Oliwią Starczewską (Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski w Katowicach).

4.3.3. Omówienie wyników badań

4.3.3.1. Rola wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych w generacji widm IR kryształów wodorowo związanych

[H1] W jakim stopniu oddziaływania *ekscytonowe* są odpowiedzialne za generację widm wiązania wodorowego w podczerwieni?

Unikatowym i bez wątpienia jednym z najważniejszych w mojej pracy naukowej układem molekularnym, który jako jedyny w pełni zweryfikował słuszność zaadaptowania teorii *ekscytonowej* do teorii *silnego sprzężenia* dla opisu widm wiązania wodorowego w podczerwieni jest indolin-2-on (oksindol, Ox). Badania eksperymentalne Ox obejmowały pomiary strukturalne oraz spektralne, przy czym podstawową metodą eksperymentalną stosowaną w mojej pracy naukowej był pomiar widm w podczerwieni w świetle spolaryzowanym, w funkcji temperatury, monokrystalicznych próbek czystych izotopowo oraz rozcieńczonych izotopowo deuterem.

W cząsteczce Ox można wyróżnić pierścień benzenowy skondensowany z 5-członowym pierścieniem zawierającym azot. Pierścień heterocykliczny jest podstawiony w pozycji 2 grupą karbonylową. Warto nadmienić, że grupa indolowa stanowi szkielet wielu substancji występujących w ludzkim ciele (tryptofan, serotonina) oraz alkaloidów indolowych o wysoce zróżnicowanych właściwościach farmakologicznych, tj. przeciwbólowych, przeciwgorączkowych, przeciwzapalnych [67]. Przegląd ówczesnej wersji krystalograficznej bazy danych *CSD (Cambridge Structural Database)* wykazał istnienie tylko jednej formy krystalicznej Ox, posiadającej w sieci cykliczne dimery, oznaczonej dalej jako forma *alfa* (α) [H1]. W trakcie czynności eksperymentalnych, związanych z przygotowaniem cienkich monokrystalicznych warstw (tzw. filmów) Ox przez topienie substancji komercyjnej między dwoma okienkami z CaF₂, zauważyłam krystalizację Ox ze stopu w dwóch odmianach polimorficznych. Bezsprzecznym potwierdzeniem ich istnienia były znaczące różnice spektralne w widmach w podczerwieni w ciele stałym.

Aby skorelować uzyskane własności spektralne z własnościami strukturalnymi podjęłam próbę otrzymania pojedynczych kryształów nowej odmiany polimorficznej (zwanej dalej jako forma *beta* (β)) przez krystalizację komercyjnej substancji z roztworów w różnych rozpuszczalnikach. Wielokrotne próby krystalizacji Ox ujawniły istnienie czterech form polimorficznych. Ich otrzymanie w czystej formie do dalszych badań strukturalnych, spektroskopowych i termochemicznych było wyzwaniem eksperymentalnym.

Załącznik nr 2 Autoreferat w wersji polskiej

badań spektroskopowych kierunkowych oddziaływań Punktem wyjścia do międzycząsteczkowych w strukturze Ox było wykonanie rentgenowskich badań strukturalnych [H1, 68]. Badania rentgenostrukturalne przedstawione w pracy [H1] potwierdziły polimorfizm Ox. Na Rysunku 1 przedstawiono cztery formy polimorficzne Ox. Ze względu na to, że cząsteczka Ox posiada silne ugrupowanie donorowe, N-H, oraz grupę protonoakceptorowa, C=O, w sieci krystalicznej mogą tworzyć się dwa najczęściej spotykane motywy strukturalne, tj. cykliczne dimery (forma *alfa* (α); forma *beta* (β)) oraz łańcuchy wiązań wodorowych (forma gamma (y); forma delta (δ)). Spośród czterech form polimorficznych Ox, dwie z nich - forma α i forma β - wzbudziły moje szczególne zainteresowanie. W sieciach krystalicznych obydwu odmian polimorficznych występuje podobny motyw ułożenia cząsteczek, czyli supramolekularny synton wg terminologii Etter [69] oznaczany jako $R_2^2(8)$ z udziałem oddziaływań N-H···O (Rysunek 1). Wiązania wodorowe w dimerze formy α (zwanym dimerem niesymetrycznym) są nierównocenne, mają odpowiednio długości 2,797 Å i 2,979 Å ($\Delta R_{\rm N=0} = 0,182$ Å). W najgeściej upakowanej strukturze krystalicznej Ox - formie β - dimery są utworzone przez parę równocennych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych (2,857 Å i 2,834 Å; $\Delta R_{N\cdots O} = 0,023$ Å) pomiędzy atomem wodoru grupy amidowej jednej cząsteczki a atomem tlenu grupy karbonylowej drugiej cząsteczki. Subtelne różnice w długościach wiązań wodorowych tworzących cykliczny motyw strukturalny znalazły swoje odzwierciedlenie w położeniu i kształcie pasm protonowych, v_{N-H} , i deuteronowych, v_{N-D} , drgań rozciągających (Rysunek 2).

Kryształy formy β wykazywały w zakresie pasma v_{N-H} kształt i intensywność gałęzi spektralnych typową dla centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych, tj. składową wysokoenergetyczną (3300-3000 cm⁻¹) o wyższej intensywności i składową nisko-



Rysunek 1. Rzuty komórek elementarnych polimorficznych form Ox przedstawiające rozmieszczenie agregatów wiązań wodorowych wg [H1]. Dla przejrzystości rysunku wszystkie atomy wodoru przyłączone do atomów węgla ominięto.

Załącznik nr 2 Autoreferat w wersji polskiej

energetyczną (3000-2500 cm⁻¹) o niższej intensywności. Bardzo podobną charakterystykę spektralną wykazywało widmo w podczerwieni roztworu, otrzymanego poprzez rozpuszczenie Ox w CCl₄, w którym również istnieją cykliczne dimery wiązań wodorowych. Niespodziewanie pasmo protonowych drgań rozciągających w widmie w podczerwieni wiązania wodorowego formy α objęło znacznie szerszy zakres częstości (3400-2500 cm⁻¹) i składało się z większej liczby linii widmowych, przy czym jego charakterystyka dotycząca rozkładu i intensywności gałęzi widmowych pozostała taka sama jak w formie β .

Badania spektroskopowe polimorficznych form Ox rozcieńczonych izotopowo deuterem pokazały dramatyczny wpływ podstawienia wodoru deuterem w mostku wodorowym na widma IR wiązania wodorowego (Rysunek 2).

Zadziwiające jest, że w widmie IR częściowo deuterowanej formy α , pasmo v_{N-D} wykazywało kształt dubletu tj. składało się z dwóch linii widmowych o porównywalnych intensywnościach, występujących przy częstościach 2362 cm⁻¹ i 2256 cm⁻¹. Pasmo v_{N-D} formy β miało wyraźnie "*uboższą*" charakterystykę spektralną w postaci pojedynczego piku



Rysunek 2. Widma w podczerwieni polimorficznych form Ox, (niebieskie) formy α i (czerwone) formy β , w pastylkach KBr, zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasm (górne) v_{N-H} i (dolne) v_{N-D} według [H1]. W wewnętrznych "*oknach*" pokazano widma IR, (górne) czystego izotopowo i (dolne) rozcieńczonego izotopowo deuterem, Ox w roztworze CCl₄.

o częstości 2312 cm⁻¹ (leżącego w centralnej części pasma v_{N-D} formy α). Ten spektakularny wynik eksperymentalny skłonił mnie do głębszej analizy nad słusznością przyjęcia koncepcji *ekscytonowej* do opisu własności spektralnych pasm v_{X-H} i v_{X-D} .

Zjawisko sprzężenia *ekscytonowego* wynika bezpośrednio z zaburzenia (np. oddziaływań międzycząsteczkowych), które prowadzi do migracji (delokalizacji) obojętnego elementarnego stanu wzbudzenia (*ekscytonu*) zlokalizowanego w jednym miejscu sieci krystalicznej na cząsteczki w sąsiednich położeniach. W wyniku zaburzenia następuje *rozszczepienie Davydowa* wzbudzonych poziomów energetycznych pojedynczych molekuł wchodzących w skład asocjatów na *k* stanów *ekscytonowych* (*k* – liczba cząsteczek wchodzących w skład agregatu wiązań wodorowych) [53, 70].

Aby wyjaśnić różnicę we własnościach spektralnych pasm v_{N-H} i v_{N-D} dwóch dimerowych form polimorficznych Ox należy uwzględnić wzajemną "grę" dwóch czynników, mianowicie:

(a) wielkość energii oddziaływań *ekscytonowych* (*dipol-dipolowych*) obejmujących wiązania wodorowe w stanie wibracyjnie wzbudzonym, mierzoną *rozszczepieniem ekscytonowym* poziomów wzbudzonych, oznaczoną jako $C_{\rm HH}$ dla wodorowo związanych dimerów Ox oraz $C_{\rm DD}$ dla deuterowo związanych dimerów Ox;

(b) odstępstwo od degeneracji poziomów energetycznych dla stanów wzbudzonych szybkich protonowych drgań rozciągających, związane z asymetrią wiązań wodorowych w ramach pojedynczego dimeru Ox, w sieci krystalicznej każdej z odmian polimorficznych. Parametr $\Delta_{\rm HH}$ dla wodorowo związanych molekuł Ox oraz $\Delta_{\rm DD}$ dla deuterowo związanych molekuł Ox, oznacza różnicę energii kwantów wzbudzenia drgań protonowych (lub deuterowych) w obydwu indywidualnych wiązaniach wodorowych (lub deuterowych) dimerów Ox.

Dla dużych wartości parametru $\Delta_{\rm HH}$ względem $C_{\rm HH}$ ($\Delta_{\rm HH}$ > $C_{\rm HH}$) następuje lokalizacja wzbudzenia na jednym indywidualnym wiązaniu wodorowym wchodzącym w skład dimeru (słabe sprzężenie *ekscytonowe*). Wiązania wodorowe zachowują się w tym przypadku niezależnie. Jeśli $\Delta_{\rm HH}$ ~ $C_{\rm HH}$ to następuje częściowe rozmycie wzbudzenia na wiązania wodorowe dimeru (*"stan pośredni*"). Te dwa typy sprzężenia *ekscytonowego* w widmach absorpcyjnych przejawiają się w postaci poszerzenia pasma ($\Delta_{\rm HH}$ ~ $C_{\rm HH}$) lub w przypadku granicznym ($\Delta_{\rm HH}$ > $C_{\rm HH}$) jego rozszczepienia. Dla małych wartości parametru $\Delta_{\rm HH}$ względem $C_{\rm HH}$ ($\Delta_{\rm HH}$ < $C_{\rm HH}$), wzbudzenie jest silniej zdelokalizowane na obydwu wiązaniach wodorowych dimeru. W tym przypadku energia oddziaływania *Davydowa*, związana z prawdopodobieństwem migracji wzbudzenia z jednej połówki dimeru wiązań wodorowych na

drugą, jest największa, a widmo absorpcyjne jest generalnie węższe i składa się z mniejszej liczby linii w porównaniu z widmem odpowiadającym słabemu sprzężeniu *ekscytonowemu*. Omawiane widmo ma charakter typowo dimerowy, bardzo zbliżony kształtem do widma wynikającego z modelu *silnego sprzężenia Witkowskiego* i *Maréchala* dla dimerów wiązań wodorowych [29, 30].

Zamiana atomów wodoru na atomy deuteru w mostkach wodorowym wiąże się z obniżeniem częstości deuteronowego drgania rozciągającego (względem pasma v_{X-H}) o ok. $\sqrt{2}$. W efekcie wartość parametru Δ_{HH} po wymianie izotopowej H/D również maleje $\sqrt{2}$ razy. Wielkość energii oddziaływania *ekscytonowego*, C_{HH} , oraz teoretyczna intensywność integralna pasma, \bar{I}_{teor} , zależą wprost od kwadratu dipolowego momentu przejścia w agregacie wiązań wodorowych, $|\mu_{nw}|^2$. Wielkość ta zależy natomiast, w przybliżeniu harmonicznym, od masy zredukowanej atomu wodoru w mostku wodorowym [71]. Zatem C_{HH} , podobnie jak \bar{I}_{teor} , maleje dwukrotnie po podstawieniu wodoru deuterem w mostku wodorowym. W rezultacie występuje dysproporcja w spadku wartości dwóch parametrów sprzężenia, C_{HH} i Δ_{HH} , a mianowicie C_{HH} maleje bardziej niż Δ_{HH} . Zachodzi to zgodnie z relacjami:

 $C_{\rm HH}/C_{\rm DD}\approx 2, \quad \varDelta_{\rm HH}/\varDelta_{\rm DD}\approx \sqrt{2}.$

[H1] Wpływ wymiany izotopowej H/D w mostku wodorowym na wzajemne relacje parametrów Δ i *C*?

Na podstawie powyższych zależności można wytłumaczyć odmienną charakterystykę spektralną widm IR wiązania wodorowego dla dwóch polimorficznych form Ox. Warunek $\Delta_{DD}>C_{DD}$ jest spełniony w przypadku deuterowanego niesymetrycznego dimeru wiązań wodorowych, gdzie $\Delta R_{N\cdots O} = 0.182$ Å. Ten typ sprzężenia *ekscytonowego* prowadzi do spektakularnego rozszczepienia pasma v_{N-D} na dwie linie widmowe. Każda z tych linii przypisana jest do konkretnego wiązania deuteronowego, tj. linia występująca przy niższej częstości odpowiada krótszemu wiązaniu N-D···O, natomiast linia przy częstości wyższej dłuższemu wiązaniu N-D···O. W rezultacie każde wiązanie deuteronowe dimeru formy *a* zachowuje indywidulane własności spektralne. Po wymianie izotopowej H/D różnica energii wzbudzonych poziomów energetycznych, Δ_{HH} , maleje w mniejszym stopniu niż energia oddziaływań *ekscytonowych*, C_{HH} .

Do interpretacji pasm v_{N-H} i v_{N-D} dimeru o prawie równocennych wiązaniach wodorowych spełniony jest warunek $\Delta_{HH} < C_{HH}$ (oraz $\Delta_{DD} < C_{DD}$ dla deuterowo związanych molekuł Ox). W tej sytuacji występuje najmniejsze odstępstwo od degeneracji wzbudzonych

poziomów energetycznych ze względu na zaniedbywalnie małą różnicę długości wiązań wodorowych w ramach pojedynczego dimeru ($\Delta R_{N\cdots O} = 0.02$ Å). Oddziaływania *ekscytonowe* są na tyle silne, że następuje delokalizacja wzbudzenia na cały dimer wiązań wodorowych. Pasmo v_{N-H} składa się z kilku wzajemnie nakładających się linii widmowych, tworzących zdeformowaną dwugałęziową strukturę subtelną, podczas gdy pasmo v_{N-D} ma postać pojedynczego piku znajdującego się w "*oknie*" pomiędzy dwoma liniami pasma v_{N-D} dimeru formy *α*.

Pasmo v_{N-H} formy α można opisać stosując analogiczny formalizm, tzn. w oparciu o przybliżenie Δ_{HH} - C_{HH} . Ten przypadek sprzężenia *ekscytonowego* przejawia się pojawieniem dodatkowych pasm absorpcji, które wiążą się z poszerzeniem konturu pasma v_{N-H} formy α w porównaniu z kształtem pasma v_{N-H} formy β . W rezultacie pasmo v_{N-H} formy α jest superpozycją (złożeniem) linii widmowych pochodzących od dwóch wiązań wodorowych różniących się długością.

Zaprezentowane podejście teoretyczne pozwala w sposób ciągły przejść od silnego sprzężenia *ekscytonowego*, poprzez pośrednie, do słabego. Spektralną konsekwencją wpływu zmiany wielkości energii oddziaływania *ekscytonowego*, towarzyszącej ewolucji geometrii dimeru (z symetrycznego do niesymetrycznego), jest dekonwolucja złożonych pasm absorpcji v_{N-H} i v_{N-D} na pasma składowe. Obserwowany efekt związany jest z zanikiem efektywności sprzężenia *ekscytonowego* obejmującego wiązania wodorowe w jednym cyklu dimerowym. Uzyskany wynik eksperymentalny stanowi niepodważalny dowód na to, że zachowanie się symetrycznych i asymetrycznych dimerów wiązań wodorowych stosuje się do teorii *ekscytonowej* oraz poddaje w wątpliwość wiarygodność innych koncepcji teoretycznych, np. modeli opartych na mechanizmie *rezonansu Fermiego* [26, 31, 63-66]. Zaprezentowany przykład Ox został także zacytowany w pracy *Merz & Kupka* jako układ ilustrujący wpływ wymiany izotopowej H/D w mostkach wodorowych na sposób rozmieszczenia molekuł w sieci krystalicznej [72].

Kolejnym etapem badań była analiza kształtów konturów pasm v_{N-H} i v_{N-D} polimorficznych form Ox pod kątem sposobu zachodzenia oddziaływań *ekscytonowych*. Podobieństwo rozkładu i intensywności gałęzi spektralnych pasm v_{N-H} i v_{N-D} dimerów Ox do pasm v_{N-H} i v_{N-D} dimerów innych układów charakteryzujących się "*ubogą*" strukturą elektronową (brak elektronów π w bezpośrednim sąsiedztwie wiązania wodorowego), tj. kwasu fenylooctowego [73], kwasu glutarowego [74] czy kwasu pimelinowego [75], wskazywało na ten sam sposób zachodzenia oddziaływań *ekscytonowych*. W tego typu układach najprawdopodobniej uprzywilejowane są oddziaływania *ekscytonowe* zachodzące

bocznie, czyli obejmujące pary wiązań wodorowych oddziałujących ze sobą *poprzez przestrzeń* (typu *TS*).

Badania spektralne z użyciem światła spolaryzowanego pokazały, że obydwie formy polimorficzne Ox wykazują klasyczne efekty *dichroizmu liniowego* związane z czynnikami geometrycznymi, a więc z orientacją wektora pola elektrycznego *E* wiązki światła podczerwonego względem przestrzennie zorientowanych agregatów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej w warunkach eksperymentalnych. Efekt polaryzacyjny *pierwszego rodzaju* był źródłem różnic w intensywności składowych polaryzacyjne w całym konturze, tj. Pasma v_{N-H} i v_{N-D} wykazywały jednorodne własności polaryzacyjne w całym konturze, tj. w części krótko- i długofalowej (brak efektu polaryzacyjnego *drugiego rodzaju*). Obniżenie temperatury z 293K do 77K powodowało proporcjonalny wzrost intensywności obydwu gałęzi spektralnych pasm v_{N-H} i v_{N-D}, przesunięcie pasm v_{N-H} i v_{N-D} w kierunku niższych częstości (*przesunięcie ku czerwieni*) oraz zmniejszenie szerokości połówkowej i wyostrzenie linii spektralnych. W badanym zakresie temperatur najbardziej intensywną komponentą pasma v_{N-H} dimerów *formy* α i β była składowa krótkofalowa.

Spektroskopową konsekwencją wymiany izotopowej H/D w mostkach wodorowych dimerów *formy* α i β było pojawienie się pasma deuteronowych drgań rozciągających, v_{N-D}, w zakresie niższych częstości oraz *szczątkowego* pasma v_{N-H}, potwierdzającego nielosowy rozkład izotopów wodoru w sieci krystalicznej. *Dynamiczne oddziaływania kooperatywne* były odpowiedzialne za specyficzne "*przyciąganie*" się jednakowych izotopów wodoru, a następnie ich grupowanie się w symetryczne dimery typu HH lub DD w podstawowym stanie elektronowym i w podstawowym stanie wibracyjnym protonowych drgań rozciągających.

4.3.3.2. Wpływ struktury elektronowej na sposób oddziaływania wiązań wodorowych pomiędzy sobą w różnych stanach oscylacyjnych protonów

[H2] Cykliczne Dimery Wiązań Wodorowych

Kolejnym przedmiotem moich badań spektroskopowych były wiązania wodorowe typu O-H···O w dwóch kwasach karboksylowych, tj. w kwasie 3-metylocynamonowym (3MCA) oraz kwasie 4-fenylobutanowym (4PBA) [H2]. W pierwszej kolejności dokonałam analizy rentgenostrukturalnej kwasów, która potwierdziła dimeryzację cząsteczek za pomocą wiązań O-H···O w stanie krystalicznym. Następnie przeprowadziłam szczegółową

Załącznik nr 2 Autoreferat w wersji polskiej

charakterystykę właściwości spektroskopowych w fazie ciekłej (w roztworze CCl₄) i stałej (w pastylkach KBr) oraz w zorientowanych monokrystalicznych filmach wybranych kwasów.

Pasmo v_{O-H} 3MCA charakteryzowało się dwugałęziową strukturą subtelną, przy czym w temperaturze pokojowej obydwie gałęzie cechowały się zbliżoną intensywnością, a w niższej temperaturze (77K) rosła znacznie intensywność składowej długofalowej w odniesieniu do części krótkofalowej. Pasmo 4PBA wykazywało znikomą podatność na zmianę temperatury i w obydwu temperaturach (293K i 77K) dominowała składowa krótkofalowa (Rysunek 3).

Efekt temperaturowy, różnicujący pasma v_{O-H} i v_{O-D} obydwu rozważanych układów, w pełni potwierdził, że energię oddziaływania *ekscytonowego* należy przedstawić w postaci dwóch addytywnych składowych: składowej *elektronowej* oraz składowej *van der Waalsowskiej.* Pierwsza składowa odpowiada oddziaływaniom *ekscytonowym* typu *TH* (ang. *tail-to-head*) czyli migracja *ekscytonu* następuje wzdłuż łańcucha wiązań wodorowych poprzez elektrony typu π wchodzące w skład szkieletu asocjujących cząsteczek. Składowa *van der Waalsowska* jest odpowiedzialna za oddziaływania *ekscytonowe* zachodzące *bocznie*, tj. *poprzez przestrzeń* (ang. *through-space*; typu *TS*). Względna waga statystyczna obydwu oddziaływań zależy od temperatury, przy czym sprzężenie *ekscytonowe* typu *TH* jest silnie temperaturowo zależne, a sprzężenie typu *TS* jest bardzo słabo zależne od temperatury. W rezultacie, obydwa mechanizmy, *TH* i *TS*, konkurują ze sobą w zależności od struktury elektronowej oraz temperatury i wnoszą indywidualny wkład w kształtowanie struktury subtelnej pasm v_{X-H} i v_{X-D}.

Elektrony π wiązania podwójnego 3MCA, łatwo ulegające polaryzacji przez drgające



Rysunek. 3. Porównanie widm w podczerwieni (niebieskie) 3MCA i (czerwone) 4PBA, w pastylkach KBr, zmierzonych w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma v_{O-H} według [**H2**].

Załącznik nr 2 Autoreferat w wersji polskiej

protony, sprzęgają pośrednio wiązania wodorowe z dużym fragmentem aromatycznym (π -elektronowym). Widma w podczerwieni 3MCA indukowane temperaturą ujawniły, że w temperaturze pokojowej równocześnie konkurują ze sobą obydwa mechanizmy, *TH* i *TS*. Spadek temperatury powoduje obniżenie amplitudy drgań atomów, wzmacniając równocześnie efekt prądu elektronowego wokół pierścienia, stąd w 77K główną rolę odgrywa mechanizm oddziaływań *wzdłuż łańcucha* (wokół pierścienia). Wiązania wodorowe wchodzące w skład cyklicznego dimeru 4PBA są odseparowane od pierścienia aromatycznego przez grupy metylenowe. Ta "niekorzystna" struktura elektronowa 4PBA sprzyja dominacji tylko jednego rodzaju oddziaływań *ekscytonowych*, typu *TS, czyli poprzez przestrzeń*, w szerokim zakresie temperatur.

Uzyskane eksperymentalne efekty temperaturowe zostały odzwierciedlone na podstawie obliczeń modelowych opartych na teorii *silnego sprzężenia*, która uwzględnia udział dwóch indywidualnych mechanizmów oddziaływań *ekscytonowych*, *TH* i *TS*, w kształcie konturów pasm v_{O-H} i v_{O-D} 3MCA i 4PBA [H2].

Obydwa kwasy wykazywały typowe, dla układów dimerowych, efekty polaryzacyjne, tj. efekt *pierwszego rodzaju* oraz efekt *drugiego rodzaju*, nie różnicujący pasm v_{O-H} i v_{O-D} na dwie gałęzie spektralne, generowane przez dwa drgania normalne pojedynczego dimeru.

Wymiana izotopowa H/D w sieciach krystalicznych omawianych dimerów wiązań wodorowych prowadziła do grupowania się identycznych izotopów wodoru, HH i DD, w pojedynczym cyklu dimerowym. Spektralnym dowodem występowania *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*, odpowiedzialnych za proces *samoorganizacji izotopowej* H/D, było *szczątkowe* pasmo v_{O-H} wykazujące identyczne własności temperaturowe i polaryzacyjne jak pasmo v_{O-H} czystych izotopowo kryształów 3MCA i 4PBA. Własności spektralne *szczątkowego* pasma v_{O-H} bezsprzecznie potwierdziły istnienie wibracyjnych oddziaływań *ekscytonowych* między wiązaniami wodorowymi w podstawowym stanie wibracyjnym w rozcieńczonych izotopowo deuterem krystalicznych próbkach układów dimerowych.

Podobne efekty spektralne skorelowane ze strukturą elektronową dimerów wiązań wodorowych zostały zauważone w przypadku kwasów: cynamonowego [76] i styrylooctowego [77], tiofenooctowych i tiofenoakrylowych [78] oraz furanooctowych i furanoakrylowych [79]. Nietypowe dla widm w podczerwieni cyklicznych dimerów wiązań wodorowych, na ówczesny stan wiedzy (2007r.), kształty pasm v_{O-H} i v_{O-D} wykazywał 3-hydroksy-4-metylo-2(3*H*)-tiazolotion (3H4MTT) [80]. Zmianę kolejności występowania gałęzi spektralnych pasm v_{O-H} i v_{O-D} tłumaczono zmianą energii dipolowych momentów przejść drgań pełnosymetrycznych i niepełnosymetrycznych, co związane było

z odwróceniem znaku oddziaływania *ekscytonowego* w dimerze wiązań wodorowych [80]. W świetle badań przeprowadzonych w ostatnich latach to odwrócenie kolejności występowania gałęzi spektralnych, dozwolonej i zabronionej, tłumaczyć należy także znacznym udziałem składowej *elektronowej* względem składowej *van der Waalsowskiej*, wynikającej z wpływu grupy tiokarbonylowej zaangażowanej w tworzenie wiązania wodorowego typu O-H···S.

[H3] Cykliczne Trimery Wiązań Wodorowych

Podobne jakościowo rezultaty badań spektralnych otrzymałam poddając badaniom spektroskopowym układy molekularne zawierające w sieci krystalicznej cykliczne trimery wiązań wodorowych. Ich przedstawicielami były oksym acetonu (AceOxm) i 3,5-dimetylopirazol (3,5-Met₂Pz) [**H3**]. Porównanie widm zmierzonych dla poli- oraz monokrystalicznych próbek wybranych związków w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu w zakresie pasm v_{X-H} i v_{X-D} wskazało na złożoną naturę ich generowania. W temperaturze pokojowej widmo AceOxm składało się z dwóch gałęzi o prawie porównywalnej intensywności integralnej i zwartej strukturze. Wzajemny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych rósł proporcjonalnie wraz z obniżaniem temperatury. W wysoko-temperaturowych widmach 3,5-Met₂Pz gałąź długofalowa pasm v_{N-H} i v_{N-D} była bardziej intensywna niż gałąź krótkofalowa. Temperatura różnicowała pasma v_{N-H} i v_{N-D} 3,5-Met₂Pz na dwie składowe, tj. obniżaniu temperatury towarzyszył wyraźny wzrost intensywności gałęzi długofalowej oraz niewielkie obniżenie intensywności gałęzi krótkofalowej (Rysunek 4).

Zarejestrowane efekty temperaturowe były skorelowane ze strukturą elektronową



Rysunek 4. Porównanie widm w podczerwieni (niebieskie) 3,5-Met₂Pz i (czerwone) AceOxm, w pastylkach KBr, zmierzonych w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma v_{X-H} według [H3].

Załącznik nr 2 Autoreferat w wersji polskiej

badanych trimerów wiązań wodorowych. W 3,5-Met₂Pz występowała efektywna delokalizacja elektronów π , wchodzących w skład pierścienia aromatycznego pirazolu, która indukowała dodatkowy prąd elektronowy wokół pierścienia trimerowego. To przełożyło się na dominację mechanizmu oddziaływania *ekscytonowego* typu *TH* w obydwu temperaturach. Jakościowo podobne efekty spektralne wykazywał 4-bromopirazol [81] oraz 3,5-dibromo-1,2,4-triazol [82]. AceOxm posiada charakter alifatyczny, co umożliwia tylko częściową aktywację mechanizmu oddziaływań z udziałem elektronów π grupy karbonylowej. Z tego względu w widmach nisko- i wysokotemperaturowych AceOxm występowała wzajemna konkurencja między obydwoma rodzajami oddziaływania *ekscytonowego, TH* i *TS*, odzwierciedlona w podobnej intensywności obydwu składowych pasma v_{O-H}.

Przewidywania modelu teoretycznego, wykonane w ramach teorii *silnego sprzężenia*, odtwarzające kształty konturów pasm v_{X-H} i v_{X-D} obserwowanych w widmach IR AceOxm i 3,5-Met₂Pz wykazywały bardzo dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi, co potwierdziło, że koncepcja sprzężenia *ekscytonowego* ma zastosowanie nie tylko do układu dwóch wiązań wodorowych, ale i większych agregatów wiązań wodorowych, tj. cykliczne trimery.

Trimery połączone oddziaływaniami typu wiązania wodorowego charakteryzowały się silnymi *dynamicznymi oddziaływaniami kooperatywnymi* obejmującymi trzy wiązania wodorowe. W próbkach krystalicznych rozcieńczonych izotopowo deuterem tworzyły się jedynie symetryczne układy typu HHH lub DDD, zawierające w jednym cyklu trimerowym jeden rodzaj izotopów wodoru. W rezultacie *szczątkowe* pasmo v_{X-H} nie ewoluowało wraz z rosnącym stopniem wymiany izotopowej H/D w mostkach wodorowych w kierunku widm charakterystycznych dla form pośrednich (typu HHD lub DDH) lub dla monomerycznego wiązania wodorowego, a charakteryzowało się podobnymi własnościami spektralnymi do pasm v_{X-H} niedeuterowanych układów krystalicznych. Wobec powyższego należy uznać, że sprzężenia *ekscytonowe* w podstawowym stanie wibracyjnym (*dynamiczne oddziaływania kooperatywne*) były odpowiedzialne za generowanie widm w podczerwieni rozcieńczonych izotopowo deuterem trimerów wiązań wodorowych.

[H4] Cykliczne Tetramery Wiązań Wodorowych

Celem kolejnego etapu podjętych badań była analiza wpływu struktury elektronowej na stopień aktywacji konkurujących mechanizmów sprzężenia *ekscytonowego*, typu *TH* lub *TS*, w funkcji temperatury w układach, w których podstawowym motywem strukturalnym był cykliczny, tetrameryczny synton $[N-H\cdots N]_4$ [H4]. Reprezentantami tej grupy asocjatów były

4-metylo-1,2,4-triazol-3-tion (4-MeTAS) i 3,5-difenylopirazol (3,5-Ph₂Pz). Badania spektroskopowe objęły pomiary widm w podczerwieni w roztworze CCl₄, polikrystalicznych próbek w pastylkach KBr oraz pomiary monokrystalicznych zorientowanych warstw 4-MeTAS i 3,5-Ph₂Pz.

Z przeprowadzonych badań spektroskopowych wynika, że odaromatyzowanie pierścienia triazolowego (forma tionowa 4-MeTAS) powoduje utworzenie "*nieciągłości*" w przestrzennym rozmieszczeniu chmury π -elektronowej wewnątrz cyklicznego pierścienia, co uniemożliwia efektywną delokalizację elektronów π . W przypadku słabego sprzężenia π -elektronowego w stosunku do znacznej wartości energii składowej van der Waalsowskiej wiązania wodorowe oddziałują ze sobą jedynie *poprzez przestrzeń*. To znalazło odzwierciedlenie w kształcie konturów pasm v_{N-H} i v_{N-D} 4-MeTAS rejestrowanych w zależności temperaturowej, tj. obydwie gałęzie spektralne pasm v_{N-H} i v_{N-D} identycznie ewoluowały z temperaturą, przy czym intensywność składowej krótkofalowej była większa niż długofalowej w obydwu temperaturach (293K i 77K) (Rysunek. 5). Efekty spektralne zbliżone do tych występujących w 4-MeTAS zostały zauważone w widmach IR 7-azaindolu [83].

Temperaturowo indukowana zmienność widmowa 3,5-Ph₂Pz polegała na nieproporcjonalnie silnym wzroście składowej długofalowej pasm v_{N-H} i v_{N-D} względem krótkofalowej podczas obniżania temperatury, co świadczyło o dominacji mechanizmu sprzężenia *ekscytonowego* zachodzącego za pośrednictwem elektronów π pierścienia pirazolowego. W rezultacie, zmiana temperatury w zakresie 293K-77K była integralnie związana ze strukturą elektronową asocjujących, dużych cyklicznych, agregatów wiązań



Rysunek 5. Porównanie widm w podczerwieni (niebieskie) 3,5-Ph₂Pz i (czerwone) 4-MeTAS, w pastylkach KBr, zmierzonych w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma v_{N-H} według [H4].

Załącznik nr 2 Autoreferat w wersji polskiej

wodorowych. Widma w podczerwieni wodorowo związanych układów tetramerowych charakteryzowały się strukturą dwugałęziową pasm v_{N-H} i v_{N-D} , związaną z dwoma przejściami do różnych stanów energetycznych układu wiązań wodorowych, wykazując daleko idące jakościowe podobieństwo do widm układów łańcuchowych.

Obliczenia teoretyczne także potwierdziły, że najsilniejsze oddziaływania *ekscytonowe*, odpowiadające za generowanie widm w podczerwieni tetramerów wiązań wodorowych, obejmują tylko dwa wiązania wodorowe. Do odtworzenia kształtów konturów pasm, w ramach modelu *silnego sprzężenia*, dla wybranych tetramerów wiązań wodorowych wybrano "uprzywilejowany" mechanizm sprzężenia *ekscytonowego*, tj. *poprzez przestrzeń* dla 4-MeTAS oraz *wzdłuż łańcucha* (wokół pierścienia) dla 3,5-Ph₂Pz.

Tetramery wiązań wodorowych, po podstawieniu wodoru deuterem w mostkach wodorowych, zachowywały stałe własności spektralne. *Szczątkowe* pasma v_{N-H} 4-MeTAS i 3,5-Ph₂Pz wykazywały podobny kształt do pasm v_{N-H} próbek czystych izotopowo, co stanowiło potwierdzenie zachodzenia tych samych oddziaływań w obydwu odmianach krystalicznych, zdeuterowanych i niezdeuterowanych. W obydwu stanach wibracyjnych, podstawowym i wzbudzonym, istniały analogiczne oddziaływania *ekscytonowe* decydujące o kształcie pasma v_{N-H} .

[H5] Cykliczne Heksamery Wiązań Wodorowych

Istotnym dopełnieniem badań eksperymentalnych dotyczących wodorowo związanych układów cyklicznych były pomiary widm w podczerwieni 3-fenylopirazolu (3PhPz) zaprezentowane w pracy [H5]. Reprezentatywnym przykładem związku okazał się 3PhPz występujący w dwóch formach polimorficznych, *alfa* (α) i *beta* (β). Cząsteczki α -3PhPz tworzą w krysztale, poprzez wiązania wodorowe NH····N, cykliczne heksamery, natomiast w sieci krystalicznej β -3PhPz powstają cykliczne tetramery. Kryształy 3PhPz otrzymałam w temperaturze pokojowej z nasyconych roztworów, w których rozpuszczalnikiem był chloroform (α -3PhPz) lub metanol (β -3PhPz). Następnie zmierzyłam widma w podczerwieni monokryształów obydwu form celem identyfikacji pasm diagnostycznych każdego z polimorfów. Podczas topienia substancji komercyjnej, między dwoma równolegle zorientowanymi okienkami z CaF₂, a następnie jej krystalizacji ze stopu, otrzymałam selektywnie monokrystaliczne warstwy obydwu form polimorficznych 3PhPz.

Serie temperaturowych badań spektroskopowych poli- oraz monokrystalicznych próbek obydwu faz polimorficznych 3PhPz (293K-77K) pokazały odmienną charakterystykę ich kształtów pasm v_{N-H} i v_{N-D} , pomimo identycznej struktury elektronowej asocjującej

Załącznik nr 2 Autoreferat w wersji polskiej

cząsteczki. Było to zastanawiające, że wspomniane pasma obydwu form 3PhPz w znacznej części stanowią swoje odbicia lustrzane, tj. gałąź krótkofalowa pasm v_{N-H} i $v_{N-D} \alpha$ -3PhPz była bardziej intensywna niż gałąź długofalowa, natomiast w przypadku β -3PhPz gałęzie te występowały w odwrotnej kolejności (Rysunek 6). Ponadto widmo IR α -3PhPz wykazywało proporcjonalny wzrost intensywności całego pasma v_{N-H} oraz pasma v_{N-D} podczas obniżania temperatury, a w widmie β -3PhPz intensywność składowej długofalowej pasm v_{N-H} i v_{N-D} rosła bardziej niż składowej krótkofalowej.

Zaprezentowane wyniki spektralne stanowiły kolejne eksperymentalne potwierdzenie wzajemnej współzależności składowych energii oddziaływań *ekscytonowych* decydujących o generacji widm w podczerwieni wiązania wodorowego. Istotne znaczenie dla właściwości spektroskopowych β -3PhPz miała składowa *elektronowa* energii oddziaływań *ekscytonowych*. Podobnie jak w 3,5-Met₂Pz i 3,5-Ph₂Pz, zdelokalizowane elektrony π decydowały o uaktywnieniu oddziaływań *ekscytonowych* zachodzących wokół pierścienia tetramerowego (*wzdłuż łańcucha*, *TH*).

Odmienny typ sprzężenia *ekscytonowego*, odzwierciedlony w charakterystyce spektralnej widm w podczerwieni, towarzyszył powiększeniu pierścienia od tetrameru do heksameru. Wiązania wodorowe heksameru w α-3PhPz nie leżą w jednej płaszczyźnie, lecz tworzą pofałdowaną pierścieniową strukturę. W efekcie heksamer wiązań wodorowych wykazuje cechy "*uproszczonego*" układu łańcuchowego. W tym przypadku dominującą rolę odgrywa mechanizm sprzężenia *ekscytonowego* uwzględniający głównie czynnik *van der Waalsowski* (wzajemna geometria oddziałujących par wiązań wodorowych) a nie czynnik *elektronowy*. Z tego względu o widmie w podczerwieni wiązania wodorowego α-3PhPz



Rysunek 6. Porównanie widm w podczerwieni (niebieskie) β -3PhPz i (czerwone) α -3PhPz, w pastylkach KBr, zmierzonych w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma v_{N-H} według [H5].

decyduje sprzężenie ekscytonowe *poprzez przestrzeń*, które obejmuje przeciwlegle położone wiązania wodorowe w pojedynczym cyklu heksamerowym.

Zastosowanie symulacji komputerowej, opartej na teorii *silnego sprzężenia*, pozwoliło w prosty sposób odtworzyć kształt widm w podczerwieni wiązania wodorowego dwóch form polimorficznych 3PhPz w temperaturze 293K i 77K. Istotny wpływ na wiarygodne odtworzenie kształtów konturów pasm v_{N-H} i v_{N-D} miał wybór właściwego mechanizmu sprzężenia *ekscytonowego*, typu *TH* (β -3PhPz) lub *TS* (α -3PhPz).

Obydwie formy polimorficzne 3PhPz wykazywały *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* obejmujące te same pary wiązań wodorowych, które są najsilniej sprzężone *ekscytonowo*. To znalazło odzwierciedlenie w zaskakującym podobieństwie własności spektralnych pasm v_{N-H} kryształów odmiany niezdeuterowanej i zdeuterowanej. Można zatem uznać, że oddziaływania *ekscytonowe* nie zależą od wielkości pierścienia w obydwu stanach oscylacyjnych protonów.

[H6-H11] Nieskończenie Długie Łańcuchy Wiązań Wodorowych

Koncepcja oddziaływań *ekscytonowych*, w ramach teorii *silnego sprzężenia*, była w kolejnym etapie moich badań testowana na modelowych układach wodorowo związanych łańcuchów [**H6-H11**]. Właściwości spektroskopowe zaprezentowanych dotychczas wodorowo związanych układów cyklicznych były niezależne od wielkości ich pierścienia. Przeprowadzone badania spektroskopowe cząsteczek tworzących cykliczne agregaty wykazały, że energia oddziaływań *ekscytonowych* oraz energia *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* jest ściśle związana ze strukturą elektronową. Ta hipoteza uzyskała dodatkowe uwiarygodnienie w świetle badań kryształów o łańcuchowym układzie wiązań wodorowych, w przypadku których występuje dodatkowy efekt spektralny, dostarczający argumentów na rzecz koncepcji oddziaływań *ekscytonowych*, a wynikający z efektu *dichroizmu liniowego* zależnego od temperatury.

W realizowanych badaniach spektroskopowych niezwykle ważnym zagadnieniem był dobór odpowiednich układów, które umożliwią zweryfikowanie słuszności stosowania teorii *ekscytonowej* do interpretacji widm w podczerwieni wiązania wodorowego. Prace [H6-H7] poświęcone były dwóm parom układów molekularnych, różniących się strukturą elektronową, przy czym pierwszy zawierał wiązanie wodorowe utworzone w bezpośrednim sąsiedztwie układu π -elektronowego, a w drugim wiązanie wodorowe było odseparowane od układu π -elektronowego, najczęściej poprzez grupy metylenowe. Pierwsza z prac przedstawia badania spektroskopowe 1,2,4-triazolu (124Tzl) i 3-metylo-2-oksindolu (3MetOx) [H6], a drugie

opracowanie dotyczy widm w podczerwieni 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu (4Br35DMPz) i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego (34DMPAA) [H7]. W pracy [H8] rozważa się temperaturową zależność efektów *rozszczepienia Davydowa* na przykładzie pirazolu (Pzl) i chinolin-2(1*H*)-onu (2HQ). Praca [H9] poświęcona jest badaniom strukturalnym i spektroskopowym czterech diamidów kwasu tereftalowego i estrów metylowych następujących aminokwasów: glicyny (TPA-Gly), β-alaniny (TPA-β-Ala), kwasu 4-aminobutanowego (TPA-GABA) i kwasu 6-aminoheksanowego (TPA-EACA). W pracy [H10] podjęto tematykę oddziaływań *ekscytonowych* w 2- i 4-fenylo-1*H*-imidazolu (2PI, 4PI). Tematem ostatniej pracy był wpływ wiązania wodorowego na strukturę subtelną pasm v_{O-H} i v_{O-D} wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ), tj. (*S*)-naproxenu ((*S*)-NPX), (*R*)-flurbiprofenu ((*R*)-FBP), (*RS*)-flurbiprofenu ((*RS*)-FBP) i (*RS*)-ketoprofenu ((*RS*)-KTP) [H11].

Charakterystykę spektroskopową układów łańcuchowych rozpoczęto od rejestracji ich widm w podczerwieni w ciele stałym, wykonanych techniką pastylek KBr, w zależności temperaturowej, a następnie próbek po rozcieńczeniu izotopowym deuterem. W kolejnym etapie badań otrzymano monokrystaliczne próbki, przygotowane techniką cienkowarstwową (poprzez krystalizację ze stopu), które zorientowano i poddano badaniom spektroskopowym w zależności temperaturowej, w świetle spolaryzowanym oraz w rozcieńczeniu izotopowym H/D.

[**H6-H11**] (a) Łańcuchy wiązań wodorowych molekuł posiadających duże układy π -elektronowe

Widma w podczerwieni układów heterocyklicznych (tj. Pzl [H8], 124Tzl [H6], 4Br35DMPz [H7], 2PI [H10], 4PI [H10]), 2HQ [H8], oraz imidazolu (Iml) i 2-metyloimidazolu (2MIm) są dalece podobne do siebie. Pasma v_{N-H} heterocykli w zakresie wysokoenergetycznym (powyżej 3000 cm⁻¹) są znacznie mniej intensywne niż w niżej energetycznej części widma wiązania wodorowego (poniżej 3000 cm⁻¹), co ilustruje Rysunek 7. Pasma v_{N-H} podobnie reagują na zmiany temperatury, tj. podczas obniżania temperatury rośnie intensywność komponenty długofalowej pasma v_{N-H} , natomiast intensywność komponenty krótkofalowej maleje.

Dwugałęziowa struktura subtelna pasm v_{X-H} i v_{X-D} wynika z *zygzakowatej* geometrii wiązań wodorowych, dla której model *silnego sprzężenia* przewiduje dwa drgania aktywne: pełnosymetryczne protonowe drganie rozciągające, tzw. *zgodne w fazie*, oraz niepełnosymetryczne protonowe drganie rozciągające, tzw. *w przeciw fazie*. Dla takiej



Rysunek 7. Widma w podczerwieni (po lewej) Pzl, Iml, 124Tzl, 2HQ oraz (po prawej) 2Mim, 2PI, t-4PI,4Br35DMPz, w pastylkach KBr, zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma v_{X-H} według [**H6-H8, H10**].

geometrii wiązań wodorowych dozwolone są obie gałęzie spektralne, które różnią się kierunkami momentów przejść, co znajduje odzwierciedlenie w ich odmiennych własnościach polaryzacyjnych. Na szczególną uwagę zasługuje efekt *dichroizmu liniowego drugiego rodzaju*, związany z silnie nieproporcjonalnym rozkładem intensywności składowych pasm v_{X-H} i v_{X-D} , mierzonych dla dwóch wzajemnie prostopadłych orientacji wektora *E*.

Najbardziej spektakularnym efektem polaryzacyjnym *drugiego rodzaju* oraz efektem *rozszczepienia Davydowa*, charakteryzowały się pirazol i chinolin-2(1*H*)-on [**H8**]. W niskotemperaturowych widmach tych układów część pasm v_{X-H} i v_{X-D} o największej intensywności uległa rozszczepieniu na multiplety. Tej prawidłowości nie obserwowano w widmach wysokotemperaturowych. Temperaturową zależność *rozszczepienia Davydowa* tłumaczył odmienny mechanizm wibracyjnych oddziaływań *ekscytonowych* w 293K i 77K, odpowiedzialny za generowanie widm tych kryształów. W temperaturze ciekłego azotu dominowała składowa *elektronowa* odpowiedzialna za sprzężenie *ekscytonowe* typu *TH*, które preferuje oddziaływania sąsiadujących wiązań wodorowych danego łańcucha. Ze wzrostem temperatury mechanizm ten stawał się coraz mniej uprzywilejowany, ponieważ

Załącznik nr 2 Autoreferat w wersji polskiej

wzrastała średnia amplituda termicznie wzbudzanych ruchów oscylacyjnych W rezultacie prąd elektronowy oscylujący wzdłuż łańcuchów wiązań wodorowych stopniowo zanikał, a względny udział mechanizmu *TH* malał względem mechanizmu oddziaływań *ekscytonowych* typu *TS*. Indukowana temperaturą zmiana udziału danego mechanizmu sprzężenia *ekscytonowego* znalazła swoje odbicie w zmianie efektów *dichroizmu liniowego*. Mechanizm sprzężenia ekscytonowego typu *TH* obejmował sąsiadujące wiązania wodorowe w pojedynczym *zygzakowatym* łańcuchu, natomiast sprzężenie ekscytonowe typu *TS* występowało pomiędzy równoległymi lub *quasi*–równoległymi wiązaniami wodorowymi należącymi do sąsiadujących łańcuchów w sieci krystalicznej.

[**H6-H11**] (b) Łańcuchy wiązań wodorowych molekuł nie posiadających dużych układów π -elektronowych

Układy zawierające szkielet heterocykliczny posłużyły jako punkt odniesienia do badań spektroskopowych układów łańcuchowych z deficytem *elektronów* π w molekułach, mianowicie 3MetOx [H6], 34DMPAA [H7], *bis*-tereftalamidów estrów metylowych aminokwasów [H9] oraz chiralnych pochodnych kwasu 2-arylopropanowego (2APAs) [H11].

Wymienione układy wykazywały charakterystyczny układ gałęzi widmowych, występujący w odwrotnej sekwencji względem tych w widmach związków heterocyklicznych (Rysunek 8). Badania spektroskopowe w funkcji temperatury wykazały proporcjonalny wzrost obydwu składowych pasm v_{X-H} i v_{X-D} wraz ze spadkiem temperatury. Zmiana kierunku polaryzacji światła względem łańcuchów wiązań wodorowych nie prowadziła do wyraźnego zróżnicowania pasm v_{X-H} i v_{X-D} na gałęzie spektralne. W rezultacie wyniki spektralne wskazały na dominującą rolę oddziaływań *ekscytonowych* typu *TS*, podobnie jak to zaobserwowano w widmach IR 3- i 4-hydroksybenzaldehydu [59], pochodnych indolu (indol-3-karboksyaldehyd; 3-acetyloindol) [60], oraz 3- i 4-metyloacetanilidach [84].

Efekt temperaturowy w widmach w podczerwieni wiązania wodorowego 124Tzl i 3MetOx [**H6**] oraz 4Br35DMPz i 34DMPAA [**H7**] interpretowałam na podstawie teoretycznie obliczonych kształtów konturów pasm v_{X-H} i v_{X-D} , w oparciu o teorię *silnego sprzężenia*. Zgodność przewidywanego teoretycznie charakteru zależności kształtu pasm v_{X-H} i v_{X-D} , w danej temperaturze od typu mechanizmu sprzężenia *ekscytonowego*, z danymi doświadczalnymi, uzasadniła słuszność zastosowanego podejścia.

Punktem wyjścia do badania spektroskopowego oddziaływań międzycząsteczkowych w strukturach czterech diamidów kwasu tereftalowego i estrów metylowych aminokwasów



Rysunek 8. Widma w podczerwieni (po lewej) 3MetOx, TPA-Gly, TPA- β -Ala, TPA-GABA, TPA-EACA oraz (po prawej) 34DMPAA, (*S*)-NPX, (*R*)-FBP, (*RS*)-FBP, (*RS*)-KTP, w pastylkach KBr, zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma v_{X-H} według [**H6**, **H7**, **H9**, **H11**].

było wykonanie badań rentgenostrukturalnych [H9]. W strukturach krystalicznych *bis*-tereftalamidów stwierdzono obecność międzycząsteczkowych wiązań wodorowych typu N-H···O, tworzących motywy łańcuchowe. Asocjacja tereftalamidów TPA-Gly, TPA- β -Ala i TPA-EACA prowadziła do powstania motywu *drabinki*, w którym "ramionami" *drabiny* były wiązania wodorowe N-H···O, utworzone pomiędzy ugrupowaniami amidowymi sąsiadujących cząsteczek, a "szczeblami" *drabiny* były 1,4-para-podstawione pierścienie benzenowe. Tereftalamid TPA-GABA asocjował w odmienny sposób, tzn. każda cząsteczka TPA-GABA była związana wodorowo z czterema różnymi cząsteczkami, generując dwuwymiarową strukturę przestrzenną. W omawianej pracy przeanalizowano charakter zmian sprzężenia *ekscytonowego* w zależności od długości bocznego łańcucha węglowego cząsteczki *bis*-tereftalamidu. Zaobserwowano, że ze wzrostem długości bocznego łańcucha węglowego sprzężenie *ekscytonowe* typu *TS* ulega osłabieniu, czego spektralnym dowodem

Załącznik nr 2 Autoreferat w wersji polskiej

była coraz mniejsza intensywność gałęzi pasma v_{N-H} o niskiej częstości (3100-2800 cm⁻¹). W pracy została także przeprowadzona analiza powierzchni *Hirshfelda* cząsteczek czterech *bis*-tereftalamidów, z wykorzystaniem programu *CrystalExplorer* [85], w celu identyfikacji międzycząsteczkowych interakcji w indywidualnym krysztale i ich graficznej interpretacji. Zaprezentowano powierzchnie *Hirshfelda* dla czterech pochodnych *bis*-tereftalamidów, z naniesionym znormalizowanym parametrem geometrycznym d_{norm} , będącym funkcją odległości punktów na powierzchni *Hirshfelda* względem najbliższego atomu wewnątrz, d_i , oraz na zewnątrz, d_e , powierzchni. Poprzez kombinację wartości d_i oraz d_e otrzymano dwuwymiarowe histogramy, zwane "*odciskami palca*", umożliwiające oszacowanie udziałów procentowych poszczególnych typów oddziaływań.

Obok badań spektroskopowych, w pracy [H10] zaprezentowano struktury krystalograficzne, potwierdzone rentgenograficznie, dwóch polimorficznych form 4PI, a także badania termochemiczne 2PI i 4PI. Badania kalorymetryczne ujawniły, że obydwie formy polimorficzne 4PI wykazują silne przechłodzenie podczas obniżania temperatury oraz tzw. *zimną krystalizację* podczas ogrzewania. Formy te związane są monotropowo, tj. forma jednoskośna 4PI jest metastabilna względem formy trójskośnej 4PI (forma dostępna komercyjnie). 2PI jest stabilny w warunkach eksperymentalnych i nie wykazuje innych efektów cieplnych poza topnieniem i krystalizacją.

Praca [H11] ukazała ścisłą korelację pomiędzy strukturą subtelną pasm v_{X-H} i v_{X-D} a sposobem asocjacji wodorowo związanych 2APAs, tj. (S)-NPX, (R)-FBP, (RS)-FBP i (RS)-KTP, należących do grupy związków o potwierdzonej aktywności medycznej (właściwościach przeciwzapalnych, przeciwbólowych i przeciwgorączkowych). Widma w podczerwieni form enancjomerycznych 2APAs charakteryzowały się ubogą strukturą subtelną pasma v_{X-H} (pojedynczy, rozmyty pik występujący w zakresie częstości 3400-2800 cm^{-1}), natomiast formy racemiczne 2APAs wykazywały strukturę dwugałęziowa pasma v_{X-H} , tj. gałąź wysokoenergetyczna miała wyższą intensywność, a gałąź niskoenergetyczna miała niższą intensywność. Widma w podczerwieni 2APAs były czułe na zmiany temperatury, wymianę izotopowa H/D oraz na kierunek światła spolaryzowanego względem agregatów wiązań wodorowych. Struktura elektronowa 2APAs była czynnikiem determinującym kształt pasm v_{X-H} i v_{X-D} , wpływającym bezpośrednio na uprzywilejowanie mechanizmu oddziaływania ekscytonowego typu bocznego (TS). Te same pary wiązań wodorowych, najsilniej sprzężone ekscytonowo, były odpowiedzialne za nielosowy rozkład izotopów wodoru w sieciach krystalicznych 2APAs o mieszanym składzie izotopowym. Zaprezentowana analiza widm w podczerwieni 2APAs i sposób ich interpretacji, w oparciu o

teorię *ekscytonową*, pozwala w wiarygodny sposób na przewidywanie natury wiązań wodorowych w 2APAs, których struktury krystalograficzne dotychczas nie zostały wyznaczone. Zatem proponowane podejście może stanowić narzędzie diagnostyczne, wspomagające metody rentgenowskie, w identyfikacji wiązań wodorowych w sieci krystalicznej.

Wybrane do mojej pracy naukowej układy łańcuchowe wiązań wodorowych, niezależnie od struktury elektronowej asocjujących cząsteczek i geometrii wiązań wodorowych w agregatach, wykazywały zjawisko *samoorganizacji izotopowej* H/D, występujące dzięki istnieniu niekonwencjonalnych oddziaływań, *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*, w podstawowym stanie wibracyjnym protonowych drgań rozciągających. Szczątkowe pasma v_{X-H} odmian zdeuterowanych stanowiły "*kalkę*" pasm v_{X-H} odmian niezdeuterowanych, co niezaprzeczalnie dowodzi, że za generowanie widm wiązania wodorowego w podczerwieni odpowiadają te same pary wiązań wodorowych, niezależnie od składu izotopowego próbek krystalicznych.

4.3.4. NAJWAŻNIEJSZE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE

Wyniki badań zaprezentowane w publikacjach [H1-H11], stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego, odnoszą się do eksperymentalnego i teoretycznego badania właściwości spektroskopowych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Cześć eksperymentalna dotyczy badań spektralnych 24 związków, czystych izotopowo jak i rozcieńczonych izotopowo deuterem, opartych zasadniczo na pomiarach widm wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni, w świetle spolaryzowanym w zależności temperaturowej. Część teoretyczna jest daleka od standardowego podejścia, w którym rutynowo oblicza się częstości drgań harmonicznych molekuł oraz ich intensywności, stosując metody obliczeniowe chemii kwantowej. Oparta jest ona na zmodyfikowanej teorii *ekscytonowej*, która w pełni pozwala na interpretację, odtworzenie a także przewidywanie kształtu pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających oraz ich ewolucji pod wpływem temperatury. Przedstawione w niniejszej pracy badania umożliwiły:

 Otrzymanie obszernych, oryginalnych wyników badań spektroskopowych, w szczególności widm w podczerwieni w świetle spolaryzowanym w zależności temperaturowej, dla wodorowo i deuterowo związanych układów krystalicznych charakteryzujących się różnorodnością motywów strukturalnych, powstających wskutek procesu asocjacji;

Załącznik nr 2 Autoreferat w wersji polskiej

 Po raz pierwszy w literaturze przedmiotu, potwierdzenie słuszności przyjętego modelu oddziaływań *ekscytonowych*, kształtujących widma w podczerwieni wodorowo związanych agregatów molekularnych, w oparciu o widma w podczerwieni dwóch form polimorficznych oksindolu, charakteryzujących się dimerami niesymetrycznymi (*forma alfa*) i symetrycznymi (forma *beta*) w sieci krystalicznej;

* Unikatowy przykład oksindolu dostarczył wyjątkowo precyzyjne argumenty, pokazujące, w jaki sposób widma ewoluują wraz ze zmianą geometrii wiązań wodorowych, zgodnie z przewidywaniami teorii *ekscytonowej*, co wzmocniło argumentację na rzecz proponowanego modelu oddziaływań *ekscytonowych* i zminimalizowało rolę sprzężeń anharmonicznych typu rezonansu *Fermiego*,

* Na podstawie badań rentgenograficznych potwierdzono istnienie czterech form polimorficznych oksindolu a następnie przeprowadzono charakterystykę wiązań wodorowych w ich sieciach krystalicznych,

- Zbadanie wpływu temperatury na ewolucję składowych *ekscytonowych* pasm v_{X-H} i v_{X-D} świadczących o istnieniu dwóch, konkurujących mechanizmów wibracyjnych oddziaływań *ekscytonowych*, decydujących w odmienny sposób o kształcie konturów pasm v_{X-H} i v_{X-D} ;
- Udowodnienie, że istnieje w naturze, wspólny mechanizm sprzężeń *ekscytonowych*, poprzez "*przestrzeń*" oraz poprzez elektrony, dla różnego typu asocjatów wiązań wodorowych (dimery, trimery, tetramery, heksamery, łańcuchy wiązań wodorowych);
- Potwierdzenie konkurencyjności mechanizmów oddziaływań *ekscytonowych* typu *TH* i *TS*, w zależności od struktury elektronowej asocjujących molekuł. Stwierdzono, że mechanizm typu *TH*, *wzdłuż lańcucha*, dominuje w przypadku układów, w których grupa protonodonorowa X-H jest częścią układu π -elektronowego. W przypadku braku grup funkcyjnych "bogatych" w elektrony π uprzywilejowany jest mechanizm typu *TS*, *poprzez przestrzeń*;
- Potwierdzenie korelacji pomiędzy udziałem poszczególnych składowych energii oddziaływań *ekscytonowych*, w mechanizmie generacji widm w podczerwieni wiązania wodorowego, a strukturą elektronową i temperaturą;
- Opracowanie racjonalnych kryteriów spektroskopowych pozwalających na określenie typu sprzężenia *ekscytonowego* w agregatach wiązań wodorowych;

Realizacja wyżej wymienionych osiągnięć wymagała także:

- analizy struktur krystalicznych wybranych związków, otrzymanych dzięki współpracy z krystalografami bądź przeprowadzonej na podstawie danych strukturalnych zdeponowanych w krystalograficznej bazie danych CSD (ang. Cambridge Structural Database);
- przeprowadzenia obliczeń modelowych, wspomagających interpretację danych eksperymentalnych, opartych na modelu oddziaływań *ekscytonowych*.

Niniejsze opracowanie przedstawia aktualizujące i weryfikujące spojrzenie na wyniki badań uzyskane w grupie badawczej prof. *H. T. Flakusa.* Pozwala ono także na uporządkowanie faktów eksperymentalnych oraz idei pojawiających się na przestrzeni ostatnich 60-ciu lat oraz na eliminację idei nieprzydatnych czy też błędnych. Przegląd wyników eksperymentalnych, dokonany w celu weryfikacji teorii *ekscytonowej*, pokazuje spójny i przekonujący obraz mechanizmów odpowiadających za generację widm w podczerwieni wiązania wodorowego w kryształach molekularnych.

Opracowany model oddziaływań *ekscytonowych* pozwala obecnie na przewidywanie szeroko rozumianych własności spektralnych wiązania wodorowego w podczerwieni, włącznie z efektami polaryzacyjnymi, temperaturowymi i rozcieńczenia izotopowego H/D, w oparciu o strukturę elektronową asocjujących cząsteczek. Stanowi więc on narzędzie do diagnostyki natury wiązań wodorowych, ukazując jednocześnie duży postęp w stosunku do stanu wiedzy kilkanaście lat temu.

4.3.5. Plany naukowo-badawcze

Moje dalsze plany naukowe będą dotyczyły:

- badań nad nierozwiązanymi dotychczas problemami dotyczącymi efektów izotopowych H/D *dalekiego zasięgu*, związanymi z wpływem atomów wodoru lub deuteru, należących do szkieletów zasocjowanych molekuł, na strukturę subtelną pasm v_{X-H} i v_{X-D} oraz ich pozostałe własności spektralne;
- problemu dynamicznych oddziaływań kooperatywnych dalekiego zasięgu decydujących o podstawowych własnościach fizykochemicznych związanych wodorowo układów polimerowych;

- zagadnienia interpretacji widm w podczerwieni układów polimerowych, m.in. *Kevlaru*, poprzez przeniesienie idei opracowanych dla prostych związków organicznych na związki chemiczne o bardzo dużej masie cząsteczkowej;
- roli *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* w układach biologicznych.

Moje najbliższe cele badawcze obejmują także m.in.:

- badania strukturalne, spektroskopowe i termochemiczne nowych tereftalamidów estrów metylowych aminokwasów pod kątem wpływu stopnia rozgałęzienia bocznego łańcucha węglowego cząsteczki *bis*-tereftalamidu oraz własności elektronowych grup podstawnikowych na mechanizm oddziaływań *ekscytonowych*;
- badanie przemian fazowych w wybranych *bis*-tereftalamidach estrów metylowych aminokwasów metodą spektroskopii w podczerwieni i skaningowej kalorymetrii różnicowej;
- badania spektroskopowe i termochemiczne substancji dodatkowych do żywności;
- badanie polimorfizmu wybranych pochodnych kwasów karboksylowych metodami rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej, spektroskopowymi oraz termochemicznymi.

4.3.6. Literatura uzupełniająca

- [1] W. Nernst, Z. Phys. Chem. 1891, 8, 110-139.
- [2] A. Werner, Liebigs Ann. Chem. 1902, 322, 261-297.
- [3] A. Hantzsch, Chemische Berichte 1910, 43, 3049-3076.
- [4] T. S. Moore, T. F. Winmill, J. Chem. Soc. 1912, 101, 1635-1676.
- [5] P. Pfeiffer, Berichte 1914, 47, 1580-1595.
- [6] W. M. Latimer, W. H. Rodebush, J. Am. Chem. Soc. 1920, 42, 1419-1433.
- [7] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 1931, 53, 1367-1400.
- [8] M. L. Huggins, J. Org. Chem. 1936, 1, 407-456.
- [9] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, Cornell University Press, Ithaca New York, 1939.
- [10] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1960.
- [11] P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Eds.), *The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiments*, North-Holland, Amsterdam, 1976.
- [12] G. A. Jeffrey, W. Saenger, Hydrogen Bonding in Biological Structures, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [13] G. A. Jeffrey, An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, New York, 1997.
- [14] S. Scheiner: Hydrogen Bonding. A Theoretical Perpective, Oxford University Press, New York, 1997.
- [15] D. Hadži (Ed.): Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1997.
- [16] G. R. Desiraju, T Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, New York, 1999.
- [17] G. Gilli, P. Gilli, The Nature of the Hydrogen Bond. Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory, Oxford University Press, New York, 2009.
- [18] L. Sobczyk, Wiadomości chemiczne 2001, 55, 7-8.
- [19] S. J. Grabowski, Wiadomości chemiczne 2011, 65, 11-12.
- [20] T. M. Krygowski, H. Szatyłowicz, Wiadomości chemiczne 2011, 65, 11-12.
- [21] R. Kruszyński, Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, 2011, Nr 1086, Chemia, z. 50, 5-47.
- [22] P. Hobza, Z. Havlas, Chem. Rev. 2000, 100, 4253-4264.
- [23] J. Joseph, E. D. Jemmis, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 4620-4632.
- [24] R. M. Badger, S. H. Bauer, J. Chem. Phys. 1937, 5, 839-851.
- [25] A. Coulson, G. N. Robertson, Proc. R. Soc. Lond. 1974, A337, 167-197.
- [26] S. Bratož, D. Hadži, J. Chem. Phys. 1957, 27, 991-997.
- [27] D. Hadži, Pure Appl. Chem. 1965, 11, 435-454.
- [28] D. Hadži, Chimia 1972, 26, 7-13.

- [29] A. Witkowski, J. Chem. Phys. 1967, 47, 3645-3648.
- [30] Y. Marechal, A. Witkowski, J. Chem. Phys. 1968, 48, 3697-3705.
- [31] S. Bratož, J. Chem. Phys. 1975, 63, 3499-3509.
- [32] S. Bratož, H. Ratajczak, J. Chem. Phys. 1982, 76, 77-85.
- [33] H. Romanowski, L. Sobczyk, Chem. Phys. 1977, 19, 361-370.
- [34] G. N. Robertson, J. Yarwood, Nature 1975, 257, 41-43.
- [35] H. Abramczyk, Chem. Phys. 1985, 94, 91-98.
- [36] O. Henri-Rousseau, D. Chamma, Chem. Phys. 1998, 1, 37-50.
- [37] D. Chamma, O. Henri-Rousseau, Chem. Phys. 1998, 229, 51-73.
- [38] H. Ratajczak, J. Mol. Struct. 1969, 3, 27-41.
- [39] H. Ratajczak, J. Mol. Struct. 1972, 11, 267-274.
- [40] H. R. Zelsmann, Y.Marechal, Chem. Phys. 1977, 20, 445-458.
- [41] G. Auvert, Y. Marechal, Chem. Phys. 1979, 40, 51-59.
- [42] G. Auvert, Y. Marechal, Chem. Phys. 1979, 40, 61-68.
- [43] P. Excoffon, Y. Marechal, Chem. Phys. 1980, 52, 237-243.
- [44] H. T. Flakus, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 1989, 187, 35-53.
- [45] H. T. Flakus, A. Machelska, J. Mol. Struct. 1998, 447, 97-109.
- [46] H. T. Flakus, A. Bańczyk, J. Mol. Struct. 1999, 476, 57-68.
- [47] H. T. Flakus, Polish J. Chem. 2003, 77, 489-517.
- [48] H. T. Flakus, J. Mol. Struct. 2003, 646, 15-23.
- [49] H. T. Flakus, B. Stachowska, Chem. Phys. 2006, 330, 231-244.
- [50] H. T. Flakus, A. Tyl, Chem. Phys. 2007, 336, 36-50.
- [51] H. T. Flakus, A. Tyl, Vibrat. Spectrosc. 2008, 47, 129-138.
- [52] H. T. Flakus, N. Rekik, A. Jarczyk, J. Phys. Chem. 2012, A116, 2117 2130.
- [53] A. S. Davydow, *Theory of molecular excitons*, translated by M. Kasha and J. Oppenheimer, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1963.
- [54] A. Witkowski, A. Moffitt, J. Chem. Phys. 1960, 33, 872-875.
- [55] M. Wójcik, Int. J. Quant. Chem. 1976, 10, 747-760.
- [56] M. Wójcik, Int. J. Quant. Chem. 1978, 14, 219-231.
- [57] H. T. Flakus, J. Mol. Struct. 1983, 102, 55-61.
- [58] H. T. Flakus, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 1989, 187, 35-53.
- [59] H. T. Flakus, B. Hachuła, Chem. Phys. 2010, 368, 133-145.
- [60] H. T. Flakus, B. Hachuła, A. Pyzik, Chem. Phys. 2011, 379, 73-82.
- [61] H. T. Flakus, W. Lindert-Śmiszek, B. Hachuła, J. Phys. Chem. 2011, A115, 7511-7520.
- [62] H. T. Flakus, B. Hachuła, A. Stolarczyk, Spectrochim. Acta 2012, A85, 7-16.
- [63] A. Witkowski, M. Wójcik, Chem. Phys. 1973, 1, 9-16.
- [64] M. Wójcik, Mol. Phys. 1978, 36, 1757-1767.

- [65] H. Ratajczak, A. M. Yaremko, Chem. Phys. Lett. 1999, 314, 122-131.
- [66] O. Henri-Rousseau, D. Chamma, Chem. Phys. 1998, 229, 37-50.
- [67] M. Turek, E. Łodyga-Chruciska, Scientific Bulletin of the Technical University of Lodz, No. 1029 Food Chemistry And Biotechnology, 2008, 72, 73-88.
- [68] (a) CCDC: 817385-817390 and 1526388-1526389 contain the crystallographic data for the structural analysis of four polymorphic form of oxindole. These data can be obtained from the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), 12 Union Road, Cambridge, England; (b) F. R. Allen, *Acta Cryst.* 2002, *B58*, 380-388.
- [69] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, Acta Cryst. 1990, B46, 256-262.
- [70] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, Pure Appl. Chem. 1965, 11, 371-392.
- [71] Z. Kęcki, Podstawy spektroskopii molekularnej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1992.
- [72] K. Merz, A. Kupka, Cryst. Growth Des. 2015, 15, 1553-1558.
- [73] H. T. Flakus, M. Chełmecki, Spectrochim. Acta 2002, A58, 1867-1880.
- [74] H. T. Flakus, A. Miros, J. Mol. Struct. 1999, 484, 103-115.
- [75] H. T. Flakus, A. Miros, Spectrochim. Acta 2001, A57, 2391 -2401.
- [76] H. T. Flakus, Magdalena Jabłońska, "Study of hydrogen bond polarized IR spectra of cinnamic acid crystals", J. Mol. Struct. 2004, 707, 97-108.
- [77] H. T. Flakus, M. Jabłońska, P. G. Jones, Spectrochim. Acta 2006, A65, 481-489.
- [78] H. T. Flakus, N. Rekik, A. Jarczyk, J. Phys. Chem. 2012, A116, 2117-2130.
- [79]H. T. Flakus, A. Jarczyk, J. At. Mol. Opt. Phys. Vol. 2012, Article ID 125471, Doi: 10.1155/2012/125471.
- [80] H. T. Flakus, A. Pyzik, A. Michta, J. Kusz, Vibrat. Spectrosc. 2007, 44, 108-120.
- [81] H. T. Flakus, A. Pyzik, Chem. Phys. 2006, 323, 479-489.
- [82] A. Pyzik, "Niekonwencjonalne efekty w widmach podczerwonych wiązania wodorowego w kryształach molekularnych", Praca doktorska, Uniwersytet Śląski, Katowice 2007.
- [83] H. T. Flakus, A. Pyzik, Vibrat. Spectrosc., 2006, 41, 28-36.
- [84] H. T. Flakus, W. Śmiszek-Lindert, B. Hachuła, A. Michta, Spectrochim. Acta 2012, A97, 263-273.
- [85] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Kinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystalExplorer* 3.1, University of Western Australia, 2012.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

Symbole P1-P27 nadano pracom naukowym, nie wchodzącym w skład tematyki habilitacyjnej, które znajdują się w bazie *Journal Citation Reports*. Symbole R1 i R2 nadano pracom spoza tej bazy. Oznaczenia H1-H11 odnoszą się do publikacji wchodzących w skład cyklu habilitacyjnego.

5.1. Wykaz innych (nie wchodzących w skład tematyki habilitacyjnej) opublikowanych prac naukowych

A) Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports* (JRC):

	Publikacja	IF	MNiSW
[P1]	H. T. Flakus, B. Stachowska , A systematic study of polarized IR spectra of the hydrogen bond in formic acid crystals, <i>Chem. Phys.</i> 2006, 330, 231-244	1.984	24
[P2]	M. Gepert, B. Stachowska , Experimental and theoretical description of binary mixtures containing monohydric alcohols, <i>J. Solution Chem.</i> 2006, 35, 425-454	1.026	15
[P3]	M. Gepert, B. Hachuła , Thermodynamic properties of binary mixtures of two alcohols. An application of the SERAS model to the description of very small excess molar functions, <i>J. Mol. Liq.</i> 2007, 135, 196-206	0.982	15
[P4]	B. Hachula, M. Jabłońska, M. Nowak, J. Kusz, Redetermination of β -trans-hydromuconic acid, <i>Acta Cryst. C</i> 2008, 64, 0459-0462	0.561	15
[P5]	B. Hachuła , A. Pyzik, M. Nowak, J. Kusz, The low-temperature study of 3-acetyl-indole at 110K, <i>Acta Cryst. C</i> 2008, 64, o398-o401	0.561	15
[P6]	B. Hachuła ⊠, M. Nowak, J. Kusz, Hydrogen-bonding interactions in (3,4-dimethoxyphenyl)acetic acid monohydrate, <i>Acta Cryst. C</i> 2008, 64, o357-o360	0.561	15
[P7]	M. Geppert-Rybczyńska, B. Hachuła, M. Bucek, Theoretical description of excess molar functions in case of very small	1.241	15

excess values. Investigation of excess molar volumes of propan-2-ol + alkanol mixtures, *J. Solution Chem.* 2008, 37, 1747-1773

- [P8] H. T. Flakus, B. Hachuła, Effects of "excessive" exciton 1.961 20 interactions in polarized IR spectra of the hydrogen bond in 2butynoic acid crystals: Proton transfer induced by dynamical cooperative interactions involving hydrogen bonds, *Chem. Phys.* 2008, 345, 49-64
- [P9] B. Hachuła⊠, M. Pędras, D. Pentak, M. Nowak, J. Kusz, 0.782 15
 J. Borek, Diaqua-dichloridobis(1H-imidazole)manganese(II) at 100K, *Acta Cryst. C* 2009, 65, m215-m218
- [P10] B. Hachuła⊠, M. Nowak, J. Kusz, Crystal and molecular 0.666 13 structure analysis of 2-methylimidazole, J. Chem. Crystallogr. 2010, 3, 201-206
- [P11] B. Hachuła⊠, M. Pędras, M. Nowak, J. Kusz, D. Skrzypek, 1.932 20 J. Borek, D. Pentak, Synthesis, crystal structure, spectroscopic and magnetic properties of a manganese(II) methoxyacetate complex [Mn(C₆H₆O₁₁)(H₂O)]_n, J. Coord. Chem. 2010, 63, 67-78
- [P12] H. T. Flakus, B. Hachuła, Effects of dynamical couplings in 2.017 27 hydrogen bond systems in the polarized IR spectra of 3-hydroxybenzaldehyde and 4-hydroxybenzaldehyde crystals, *Chem. Phys.* 2010, 368, 133-145
- [P13] B. Hachuła⊠, M. Pędras, M. Nowak, J. Kusz, D. Pentak, 0.879 20 J. Borek, Crystal structure and spectroscopic properties of catena-(2-methylimidazolium bis(µ₂-chloro)-aqua-chloro-manganese(II)), J. Serbian Chem. Soc. 2011, 7, 235-247
- [P14] B. Hachuła⊠, P. Zerzucha, M. Zubko, J. Kusz, 6-Chloro-2- 0.518 20 oxindole: X-ray and DFT-calculated study, Acta Cryst. C 2011, 67, 0413-0416
- [P15] H. T. Flakus, B. Hachuła, Effect of the resonance of the C-H 2.098 25 and O-H bond stretching vibrations on the IR spectra of the hydrogen bond in formic and acetic acid, *Spectrochim. Acta A* 2011, 79, 1276-1284
- [P16] H. T. Flakus, B. Hachula, A. Pyzik, The hydrogen bond IR 1.896 25 spectra of indole-3- carboxaldehyde and 3-acetylindole crystals -The reason behind their similarity, *Chem. Phys.* 2011, 379, 73-82
- [P17] H. T. Flakus, B. Hachuła, The source of similarity of the IR 1.650 25 spectra of acetic acid in the liquid and solid-state phases, *Vibr. Spectrosc.* 2011, 56, 170-176

- [P18] H. T. Flakus, W. Śmiszek-Lindert, B. Hachuła, H/D isotopic 2.946 35 recognition in hydrogen-bonded systems: Strong dynamical coupling effects in the polarized IR spectra of 3methylthioacetanilide and 4-methylthioacetanilide crystals, J. Phys. Chem. A 2011, 115, 7511-7520
- [P19] H. T. Flakus, W. Śmiszek-Lindert, B. Hachuła, A. Michta, 1.977 25
 H/D isotopic recognition mechanism in hydrogen-bonded crystals of 3-methylacetanilide and 4-methylacetanilide, *Spectrochim. Acta A* 2012, 97, 263-273
- [P20] H. T. Flakus, B. Hachuła, A. Stolarczyk, H/D isotopic 1.977 25 recognition in hydrogen bonded systems: H/D isotopic selforganization effects in the IR spectra of the hydrogen bond in 2methylimidazole crystals, *Spectrochim. Acta A* 2012, 85, 7-16
- [P21] J. Kołodziejczak⊠, A. Adamczyk-Woźniak, B. Hachuła, 4.689 40
 M. Barys, H. T. Flakus, A. Sporzyński, A. Koll, Intermolecular interactions in the solid state of ionic secondary Mannich bases, *Crystal Growth & Design* 2012, 12, 589-598
- [P22] H. T. Flakus, B. Hachuła, E. Turek, A. Michta, W. Śmiszek-Lindert, P. Lodowski, The source of the differences in the IR spectral properties of the hydrogen bond in two isomeric thioamide crystals: Thioacetanilide and N-methylthiobenzamide, *Chem. Phys. Lett.* 2015, 634, 113-117
- [P23] H. T. Flakus, B. Hachuła, J. T. Hołaj-Krzak, Long-distance 2.653 30 inter-hydrogen bond coupling in the polarized IR spectra of succinic acid crystals, *Spectrochim. Acta A* 2015, 142, 126-134
- [P24] K. Pytlakowska⊠, V. Kozik M. Matussek, M. Pilch, B. Hachuła, 3.108 30 K. Kocot, Glycine modified graphene oxide as a novel sorbent for preconcentration of chromium, copper, and zinc ions from water samples prior to energy dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination, *RSC Adv.* 2016, 6, 42836-42844
- [P25] H. T. Flakus, B. Hachuła, J. Hołaj-Krzak, F. A. Al-Agel, 2.536 30 N. Rekik⊠, "Long-distance" H/D isotopic self-organization phenomena in scope of the infrared spectra of hydrogen-bonded terephthalic acid and phthalic acid crystals, Spectrochim. Acta A 2017, 173, 65-74

Symbolem 🖾 oznaczono autora/autorów do korespondencji.

Razem: 43.061 564

- B) Publikacje naukowe w czasopismach międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujące się w bazie *Journal Citation Reports* (JRC):
- [R1] B. Hachuła, A. Polasz, M. Nowak, J. Kusz, 2013, Anti-Ethyl acetohydroximate, Acta Cryst.E 2013, 69: 01418
- [R2] B. Hachuła⊠, A. Polasz, M. Dzida, M. Nowak, J. Kusz, Levulinic acid, Acta Cryst. E 2013, 69, 01406

5.2. Przebieg pracy naukowej

Badania naukowe prowadzone przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

Pracę naukowo-badawczą rozpoczęłam w trakcie wykonywania pracy magisterskiej pt. "*Modelowe badania mieszanin binarnych zawierających składniki asocjujące*" pod kierunkiem dr hab. Moniki Geppert-Rybczyńskiej. Przedmiotem pracy magisterskiej był opis właściwości termodynamicznych (nadmiarowej entalpii molowej, H^E , nadmiarowej objętości molowej, V^E) binarnych mieszanin alkoholi (m.in. pentan-1-ol + metanol, + etanol, + propan-1-ol, + heptan-1-ol, + oktan-1-ol, + nonan-1-ol, + dekan-1-ol oraz oktan-1-ol + metanol, + etanol, + etanol, + propan-1-ol, + butan-1-ol, + pentan-1-ol, + heksan-1-ol, + dekan-1-ol) poprzez zastosowanie zmodyfikowanego modelu *ERAS (Extended Real Associated Solution Model)*. Na podstawie wyników obliczeń modelowych zaprezentowanych w pracy magisterskiej powstały **3 publikacje** znajdujące się w bazie *JCR* ([P2], [P3], [P7]).

Po ukończeniu studiów magisterskich (2005 r.) rozpoczęłam studia doktoranckie w *Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego* w Katowicach. Rozprawę doktorską realizowałam w *Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego* pod kierunkiem prof. zw. dr hab. Henryka T. Flakusa. Studia doktoranckie sfinalizowałam złożeniem w lipcu 2009 r. pracy doktorskiej pt.: "*Efekty spektralne dynamicznych oddziaływań kooperatywnych w układach wiązań wodorowych w oparciu o spolaryzowane widma w podczerwieni modelowych kryształów molekularnych"*. Praca ta została bardzo wysoko oceniona przez Recenzentów. Obydwaj Recenzenci (prof. dr hab. Aleksander Koll z *Wydziału Chemii Uniwersytetu Śląskiego* w Katowicach) w swoich recenzjach wnioskowali o jej wyróżnienie.

Centralnym wątkiem mojej pracy doktorskiej było poznanie nowych, nieodkrytych dotychczas mechanizmów rządzących procesem *samoorganizacji izotopowej* H/D w układach

Załącznik nr 2 Autoreferat w wersji polskiej

o łańcuchowym ułożeniu wiązań wodorowych. Szczególnym osiągnięciem wspomnianej dysertacji był pomiar widm, trudnego eksperymentalnie, kwasu mrówkowego i interpretacja efektów spektralnych obserwowanych w spolaryzowanych widmach w podczerwieni monokrystalicznych próbek pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego, tj. HCOOH, DCOOH, HCOOD i DCOOD, w zależności temperaturowej i przy użyciu światła spolaryzowanego. Jak dotąd w literaturze znane były jedynie widma w podczerwieni monokryształów pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego zmierzone przy użyciu metody transmisyjnej, przy użyciu światła niespolaryzowanego, w zakresie temperatur tj. od temperatury pokojowej do temperatury ciekłego helu. W oparciu o wyniki spektralne sześciu układów molekularnych o łańcuchowym ułożeniu wiązań wykazałam, że o własnościach spektralnych pasm v_{O-H} i v_{O-D} układów molekularnych o łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych decyduje najsilniej sprzężona ekscytonowo para wiązań wodorowych, o liniowym lub *bocznym, quasi*-równoległym bądź *quasi*-antyrównoległym, układzie wiązań wodorowych.

Wyniki uzyskane podczas realizacji pracy doktorskiej zostały przedstawione w **6 pracach** opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych, tj.: *Chemical Physics, Vibrational Spectroscopy, Spectrochimica Acta A* ([P1], [P8], [P12], [P15], [P16], [P20]). Pracę [P1] opublikowaną w czasopiśmie *Chemical Physics* cytowano dotąd 28 razy (wg. *WoS*). Wyniki badań strukturalnych zostały zaprezentowane na konferencjach krajowych w formie 3 prezentacji plakatowych (*Załącznik 3*).

Badania naukowe prowadzone po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych, jako członek grupy badawczej prowadzonej przez prof. dr hab. Henryka Flakusa, kontynuowałam badania nad mechanizmami generowania widm w podczerwieni wiązania wodorowego. Wykonując pomiary widm w podczerwieni kryształów molekularnych charakteryzujących się różnorodnością struktur elektronowych oraz motywów strukturalnych powstających wskutek asocjacji zaobserwowałam istotne zależności pomiędzy strukturą subtelną pasm v_{X-H} a wymienionymi powyżej czynnikami. Wyniki uzyskane w tych badaniach umożliwiły podjęcie dyskusji nad wpływem struktury elektronowej molekuł na sposób ewolucji temperaturowej widm w podczerwieni wiązania wodorowego w kryształach molekularnych oraz zainicjowały dalsze badania będące podstawą osiągnięcia przedstawionego do oceny.

Wyniki badań prowadzonych po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych przedstawiłam w **29 artykułach** znajdujących się w bazie *JCR*, a także zaprezentowałam na konferencjach krajowych i zagranicznych w formie 48 posterów.

5.3. Współpraca i kontakty naukowe

W roku 2008 nawiązałam współpracę z prof. dr. hab. inż. Joachimem Kuszem z *Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego* w Katowicach, która zaowocowała badaniami rentgenostrukturalnymi wodorowo związanych układów krystalicznych wybranych do badań spektroskopowych. Wynikiem tej współpracy jest **11** publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie *JCR* ([P4-6], [P9-11], [P13-14], [H2], [H9], [H10]) i **2** raporty strukturalne [R1, R2] opublikowane w *Acta Crystallographica* E. Pracę [P10] opublikowaną w czasopiśmie *Journal of Chemical Crystallography* cytowano dotąd 26 razy (wg *WoS*).

W ramach współpracy ze środowiskiem naukowym *Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego* zajmowałam się również innymi badaniami. We współpracy z dr Moniką Pędras powstały **3** publikacje, które dotyczyły właściwości strukturalnych i spektroskopowych związków koordynacyjnych manganu(II) z różnymi ligandami ([P9], [P11], [P13]). Badania spektroskopowe nowych sorbentów opartych na modyfikowanym chemicznie tlenku grafenu, prowadzone we współpracy z dr hab. Katarzyną Pytlakowską, zaowocowały powstaniem **1** publikacji i są kontynuowane ([P24]). W ramach współpracy z dr Violettą Kozik przeprowadziłam charakterystykę spektroskopową nowych pochodnych tlenku grafenu. Uzyskane wyniki były przedstawione w formie 4 plakatów na międzynarodowych konferencjach naukowych (*Załącznik 3*).

Moje doświadczenie w pomiarach widm w podczerwieni próbek monokrystalicznych (czystych i rozcieńczonych izotopowo deuterem) w zależności temperaturowej było przydatne we współpracy z dr Jerzym Kołodziejczakiem i prof. Aleksandrem Kollem z *Uniwersytetu Wrocławskiego* podczas badania natury oddziaływań międzycząsteczkowych w drugorzędowych zasadach *Mannicha* [P21].

W 2016 roku nawiązałam współpracę z dr Najeh Rekikiem z University of Alberta, Department of Physics w Edmonton, Kanada. Wynikiem tej współpracy jest 1 publikacja w Spectrochimica Acta A [P25].

W ramach prowadzonych badań spektroskopowych, nawiązałam współpracę z mgr Oliwią Starczewską z *Instytutu Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego* dotyczącą analizy termicznej wodorowo związanych układów molekularnych wykazujących przemiany fazowe [H10]. Badania te stanowią uzupełnienie moich badań spektroskopowych pod kątem

przemian cieplnych obserwowanych podczas otrzymywania monokrystalicznych warstw związków organicznych (metodą krystalizacji ze stopu) czy też podczas obniżania temperatury próbek z 293K do 77K.

Aby w pełni poznać naturę oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach stosuję obecnie różne techniki instrumentalne, tj. spektroskopię w podczerwieni, spektroskopię rozproszenia Ramanowskiego, analizę rentgenostrukturalną oraz analizę termiczną (różnicową kalorymetrię skaningową). Pomiary spektroskopowe wykonuję samodzielnie, wykorzystując aparaturę naukowo-badawczą dostępną w Śląskim Międzyuczelnianym Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnym w Chorzowie. Jestem ponadto inicjatorem badań rentgenostrukturalnych i termochemicznych. Uzyskaną wiedzę i doświadczenie związane w tymi technikami chcę wykorzystać w swojej dalszej pracy naukowej i dydaktycznej.

5.4. Odbyte staże w zagranicznych i krajowych ośrodkach naukowych

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, trzymiesięczny staż naukowy (2017 r.)

5.5. Odbyte szkolenia i warsztaty

- Seminarium "Trendy analityczne i nowe rozwiązania w analizach wielopierwiastkowych i przygotowaniu próbek" zorganizowane przez Spectro-Lab, Katowice, 01.06.2016
- II Warsztaty Konfokalnej Mikroskopii Ramanowskiej, SERS, AFM, SNOM: Laboratorium Laserowej Spektroskopii Molekularnej, Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej, Łódź, 03-04.06.2016
- Seminarium "Obrazowanie FTIR w mikro- i nanoskali: Struktura molekularna a jej dystrybucja przestrzenna", Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 16-17.06.2016
- 4. Seminarium "Samoorganizacja, mikroskopia, spektroskopia", Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 6-7.10.2016
- 5. "Jesienne Warsztaty Mikroskopowe 2016 Teoria Praktyka Warsztaty" zorganizowane przez firmę Delta Optical, Warszawa, 25-26.11.2016
- 6. Seminarium "Badania fizyko-chemiczne w analizie dzieł sztuki i procesów ich degradacji", Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 16-17.02.2017

 Warsztaty: "Ultrafast, Automated and High-resolution confocal Raman imaging and cameras and spectrographs for modular spectroscopy and imaging" przeprowadzone podczas XIVth International Conference on Molecular Spectroscopy, Białka Tatrzańska, 3-7.09.2017

5.6. Kierowanie międzynarodowymi i krajowymi projektami badawczymi oraz udział w takich projektach

"Synteza i spektroskopia optyczna szkieł i układów typu szkło-ceramika na bazie metali ciężkich aktywowanych jonami lantanowców"; czas trwania: 2009-2012; Projekt badawczy MNiSW (Nr N N204 313937); wykonawca (2010 r.)

5.7. Wykłady wygłoszone na zaproszenie

Posiedzenie Komisji Nauk Chemicznych przy Oddziale PAN w Katowicach, *Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*, 31 styczeń 2017 r.:

"Wewnętrzne życie" wiązań wodorowych w świetle spektroskopii w podczerwieni kryształów molekularnych

5.8. Dorobek publikacyjny wraz z analizą bibliometryczną

Liczba publikacji w czasopismach z bazy Journal Citation Reports	36
Liczba publikacji w czasopismach z bazy <i>Journal Citation Reports</i> (po uzyskaniu stopnia doktora)	27
Liczba publikacji innych niż znajdujące się w bazie Journal Citation Reports	2
Liczba cytowań publikacji według bazy WoS (21 wrzesień 2017 r.)	181
Liczba cytowań publikacji z wyłączeniem autocytowań według bazy <i>WoS</i> (21 wrzesień 2017 r.)	98
Sumaryczny Impact Factor	70.881
Suma punktów MNiSW	904
Indeks Hirscha według bazy <i>WoS</i> (21 wrzesień 2017 r.)	7
Sumaryczny Impact Factor prac do cyklu habilitacyjnego	27.82
Sumaryczna liczba punktów MNiSW prac do cyklu habilitacyjnego	340



Rys. 1. Liczba opublikowanych artykułów w poszczególnych latach według bazy WoS (21.09.2017 r.)



Rys. 2. Liczba cytowań artykułów w poszczególnych latach według bazy WoS (21.09.2017 r.)

Barbara Hachula