

Warszawa, 15.11.2016 r.

prof. dr hab. inż. Jerzy Choma  
Instytut Chemii  
Wydział Nowych Technologii i Chemii  
Wojskowa Akademia Techniczna  
ul. Kaliskiego 2  
00-908 Warszawa  
e-mail: [jerzy.choma@wat.edu.pl](mailto:jerzy.choma@wat.edu.pl)

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra Karola OLANA

**pt. „Wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych w roztworach na zmiany momentu dipolowego i stałej Kerra wybranych związków chemicznych” wykonanej na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach.**

Oddziaływania międzycząsteczkowe, jak słusznie zauważa Doktorant, we wstępie swojej rozprawy, odgrywają niezwykle istotną rolę w przyrodzie, przemyśle, a także życiu codziennym. Ważnymi skutkami działania tych sił jest np. występowanie substancji w stanie ciekłym i stałym, kohezja i adhezja, adsorpcja i kataliza, napięcie powierzchniowe i solwatacja. Ponadto oddziaływania międzycząsteczkowe odgrywają niezwykle istotną rolę w układach biologicznych kształtując konformacje trójwymiarowe biocząsteczek oraz wpływając na istnienie układów supramolekularnych. Dlatego w pełni uzasadnione jest podjęcie przez mgra Karola Olana badań wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych wybranych związków chemicznych znajdujących się w roztworach na zmiany momentu dipolowego i stałej Kerra tych związków. Porównanie wartości obu tych wielkości z wartościami otrzymanymi dla tych związków występujących w postaci gazowej dostarcza ważnych informacji na temat wpływu rozpuszczalnika na substancję rozpuszczoną. Dodatkowo różnice te są przydatne również do analizy struktury przestrzennej i elektronowej cząsteczek.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra Karola Olana stanowi kontynuację badań dotyczących anizotropii polaryzowalności cząsteczek w roztworach z wykorzystaniem elektrooptycznego zjawiska Kerra. Badania te były prowadzone od kilku lat w Zakładzie Technologii Chemicznej UJK jeszcze pod kierunkiem prof. Wiktora Preżdo. Warto podkre-

ślić, że oddziaływaniami międzycząsteczkowymi zajmują się badacze specjalizujący się w chemii fizycznej w celu kompletnego poznania natury oddziaływań cząsteczek ze sobą. Wykorzystują oni w tym celu najróżniejsze, nowoczesne techniki badawcze.

Przedłożona do oceny dysertacja stanowi obszerne, zwarte opracowanie składające się z 203 stron podzielone na kilka rozdziałów, wśród których znajdzie czytelnik wstęp, część literaturową, cel pracy, część doświadczalną, wyniki i ich dyskusję, podsumowanie, listę skrótów i symboli używanych w części doświadczalnej i omówieniu wyników, spis tabel, spis rysunków i literaturę. Całość pracy zamyka streszczenie w języku angielskim na trzech stronach oraz spis osiągnięć Doktoranta w postaci wykazu jego artykułów naukowych i udziału w konferencjach.

Oceniana rozprawa doktorska jest bogato dokumentowana rysunkami (42) i tabelami (65). Wykaz literatury jest bardzo rozbudowany, bo obejmuje aż 219 pozycji. W przeważającej części są to prace aktualne, opublikowane w ostatnim dwudziestoleciu, choć nie brakuje cytatów prac historycznych, jak chociażby pracy doktorskiej J. D. van der Waalsa z 1873 r.

Ze względu na układ i formę prezentacji, niniejsze opracowanie odpowiada przyjętym normom, zwyczajom i wymaganiom. Nie wnoszę więc w tym względzie zastrzeżeń. Tym bardziej, że zarówno tabele, rysunki jak i równania są przejrzyste i czytelne. Moja formalna ocena pracy jest więc jak najbardziej pozytywna.

W części literaturowej stanowiącej przegląd piśmiennictwa Autor opisał historię badań oddziaływań międzycząsteczkowych, klasyfikację oddziaływań międzycząsteczkowych, przedstawił przegląd najważniejszych modeli stosowanych do obliczeń potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych, omówił moment dipolowy i polaryzowalność jako molekularne charakterystyki substancji oraz przenikalność dielektryczną i molową stałą Kerra jako makroskopowe charakterystyki substancji. Moją bardzo pozytywną ocenę części literaturowej nieznacznie obniża brak podsumowania, w którym Doktorant przedstawiłby ocenę modeli stosowanych do obliczeń potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych. Może w trakcie publicznej obrony pracy przedstawi Pan taką ocenę?

W części doświadczalnej Doktorant szczegółowo opisał handlowe odczynniki użyte do badań, w tym opis rozpuszczalników niepolarnych i polarnych oraz substancje użyte do badań wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na moment dipolowy oraz na stałą Kerra w roztworach. Na szczególnie podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorant posługiwał się w swoich badaniach nie tylko substancjami handlowymi, ale na potrzeby swojej pracy zsyntezował sześć związków 4-arylo-1,3,5,7-tetrametylo-bis-pirazolo[3,4-b;4',3'-e]pirydyn zawierających rozbudowany układ  $\pi$ -elektronowy. Syntezy były trudne i wieloetapowe. Poszczególne

półprodukty i produkty zostały dokładnie scharakteryzowane. Przedstawiono szczegółowy sposób oczyszczania związków, ocenę stopnia czystości wykonując analizę metodą chromatografii cienkowarstwowej (TLC) oraz opisano sposób identyfikacji półproduktów i produktów za pomocą spektroskopii protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego ( $^1\text{H}$  NMR) oraz spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Dalej Doktorant bardzo szczegółowo opisał wyznaczanie momentu dipolowego substancji, wyznaczanie molowej stałej Kerra oraz określenie elipsoidy polaryzowalności cząsteczek. Przedstawił metody obliczeń kwantowo-chemicznych, które realizował za pomocą programu Gaussian 09W.

Podobał mi się sposób w jaki Autor wprowadza czytelnika w zagadnienia wcale nie oczywiste i nie proste nawet dla wytrawnego fizykochemika, specjalisty od współczesnej budowy materii. Ta część rozprawy w sposób nieomal automatyczny i naturalny wprowadza czytelnika w zagadnienia przedstawione w kolejnej części pracy, a mianowicie w części zatytułowanej wyniki i ich dyskusja.

Wytyczony przez Promotorów i Doktoranta cel pracy, jakim było określenie zależności pomiędzy elektrycznymi właściwościami cząsteczek – momentem dipolowym i molową stałą Kerra, a parametrami charakteryzującymi międzycząsteczkowe oddziaływania w roztworach dwuskładnikowych, według mojej opinii został osiągnięty. Wykorzystana do jego realizacji aparatura pomiarowa i metody obliczeniowe uważam za wystarczające, poprawne i trafne.

Za najcenniejsze i najważniejsze osiągnięcia Doktoranta należy uznać:

1. Zaproponowanie nowej, prostej metody wyznaczania momentów dipolowych izolowanych cząsteczek na podstawie pomiarów z rozcieńczonych roztworów. Metoda polega na ekstrapolacji wartości momentu dipolowego wyznaczonych dla serii wybranych rozpuszczalników o podobnych właściwościach do zerowej wartości parametru oddziaływań międzycząsteczkowych. Warto podkreślić, że metoda ta pozwala na wyznaczenie momentów dipolowych nawet trudno lotnych związków.
2. Zsyntezowanie sześciu związków 4-arylo-1,3,5,7-tetrametylo-bis-pirazolo[3,4-b;4',3'-e]pirydyn zawierających rozbudowany układ  $\pi$ -elektronowy. Warto podkreślić, że cztery związki najprawdopodobniej zostały otrzymane po raz pierwszy.
3. Wyznaczenie wartości momentów dipolowych dla dwudziestu sześciu związków chemicznych w siedmiu rozpuszczalnikach niepolarnych o podobnym potencjale jonizacji i podobnych wymiarach cząsteczek. Wykazanie korelacji pomiędzy wartością momentów dipolowych a potencjałem oddziaływań międzycząsteczkowych.

4. Zaproponowanie i sprawdzenie nowej, prostej metody wyznaczania wartości molowej stałej Kerra w fazie gazowej na podstawie pomiarów w rozcieńczonych roztworach. Metoda ta polega na ekstrapolacji wartości molowych stałych Kerra wyznaczonych dla serii wybranych rozpuszczalników, do zerowej wartości parametru oddziaływań międzycząsteczkowych. Podobnie jak w przypadku momentów dipolowych metoda ta pozwala na wyznaczenie molowych stałych Kerra również trudno lotnych związków.
5. Wyznaczenie za pomocą zaproponowanej metody wartości molowych stałych Kerra dwudziestu jeden związków chemicznych w siedmiu rozpuszczalnikach niepolarnych o podobnym potencjale jonizacji i podobnych wymiarach cząsteczek. Wykazanie korelacji pomiędzy wyznaczonymi wartościami molowych stałych Kerra a potencjałem oddziaływań międzycząsteczkowych.
6. Stwierdzenie występowania silnych oddziaływań atomów zarówno wewnątrz grupy imidowej jak i grupy imidowej z innymi fragmentami cząsteczki, co potwierdza występowanie różnic między wartościami półosi elipsoidy polaryzowalności uzyskanych na podstawie schematu tensorowo-addytywnego Le Fevre'a a danymi doświadczalnymi.

Niezwykle ważne jest również i to, że większość wyników uzyskanych w pracy została już opublikowana w trzech artykułach zamieszczonych w dobrym czasopiśmie *Journal of Molecular Structure* (IF = 1,780) wydawnictwa Elsevier, których mgr Karol Olan jest współautorem. Jest on również współautorem ciekawego artykułu przeglądowego pt. „Elektroptyczny efekt Kerra w chemii”, ściśle związanego z tematem rozprawy, opublikowanego w czasopiśmie *Wiadomości Chemiczne*.

Jak w większości prac doktorskich, również i w pracy mgra Karola Olana, można doszukać się pewnych uchybień, nieścisłości i niejasności, a także pewnych braków. Zadaniem recenzenta jest je znaleźć, poddać krytycznej ocenie, a może i wywołać dyskusję. Wywiązując się z tego obowiązku stwierdzam, że tekst został napisany poprawnie, choć zawiera pewne błędy językowe, literowe i interpunkcyjne. W kilku przypadkach zauważyłem, że posługiwał się Pan językiem żargonowym. Dla przykładu na str. 50 cyt. „Zależność wartości molowej Kerra od oddziaływań międzycząsteczkowych starałem się przebadać .....”. Lepiej byłoby napisać: starałem się wyznaczyć. Na str. 56 cyt. „Następnie, zawartość kolby mieszałem energicznie na mieszadle magnetycznym przez około minutę”. Lepiej byłoby użyć „za pomocą mieszadła magnetycznego”. Str. 72 cyt. „Widma IR wykonywałem na spektrofotometrze FT-IR Nicolet iS10 .....”. Tu także lepiej byłoby napisać „Widma IR wyznaczałem za pomocą spektrofotometru”. W kilku miejscach zauważyłem, że niepoprawnie używa Pan

wyrażenia przy pomocy, np. przy pomocy stałej magnetycznej na str. 82, zamiast za pomocą stałej magnetycznej. Także kompleks pomiarowy na str. 88 brzmi nieco dziwnie, może lepiej byłoby użyć określenia zestaw pomiarowy.

Mam jeszcze kilka uwag i pytań dotyczących rozdziału wyniki i ich dyskusja:

1. Szkoda, że nie przeprowadził Pan analizy błędów wyznaczonych wartości momentu dipolowego oraz wartości molowych stałych Kerra zważywszy, że w odpowiednich tabelach podaje Pan różną liczbę cyfr znaczących opisujących daną wielkość. Ponadto posłużył się Pan nowymi metodami do wyznaczania tych wielkości, więc warto by wiedzieć jakimi błędami są one obciążone. Proszę o ustosunkowanie się do tej uwagi podczas obrony.
2. Na rys. 38 na str. 146 pokazano zależność molowej stałej Kerra acetonitrylu i acetonu od parametru oddziaływań międzycząsteczkowych w niepolarnych rozpuszczalnikach. Liniowych korelacji nie spełnia tetrachlorometan. Tłumaczy Pan to dużym błędem. Skąd ten błąd i czy nie można by uzyskać bardziej dokładnych wartości?
3. Podobna uwaga dotyczy rys. 42 na str. 157. Na tym rysunku przedstawiono zależność odchylen momentu dipolowego i molowej stałej Kerra od sumy elektronów  $\pi$  i elektronów niewiązanych  $n$  w cząsteczce. Potrzebny byłby pełniejszy komentarz dlaczego związki (2), (3), (8) i (9), a szczególnie dramatyczne związek (7) nie spełniają tej zależności. Z tekstu pracy wiadomo, że związek (2) nie zawiera elektronów  $n$  i  $\pi$ , a w związkach (3) i (7) elektrony  $\pi$  nie są sprzężone z grupą imidową, to może lepiej byłoby nie pokazywać tych związków na tym rysunku, w zestawieniu ze związkami (1), (4), (5) i (6)?
4. Na wielu rysunkach, na których wykorzystywał Pan podwójne skale osi rzędnych i odciętych można było wykorzystać oś po prawej stronie i oś górną w celu pokazania różnych jednostek.
5. Gdyby Pan ponumerował związki w Tabeli 6 na str. 53 wtedy podpis pod rys. 7 byłby zdecydowanie krótszy.
6. W przysłanym do mnie egzemplarzu rozprawy strona 163 została błędnie umieszczona pomiędzy stronami 165 a 166.

Powyższe uwagi nie mają wpływu na merytoryczną wartość pracy, a część z nich można uznać za dyskusyjne.

Pracę oceniam jako bardzo dobrą, na wysokim poziomie naukowym. W związku z tym uważam, że w świetle obowiązujących przepisów (Ustawa z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z uzupełnieniami) przedstawiona rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę do Rady Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach o dopuszczenie mgra Karola Olana do dalszych etapów postępowania doktorskiego w celu nadania mu stopnia doktora nauk chemicznych.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'K. Olan', is centered on the page. The signature is fluid and cursive, with a large initial 'K' and a long horizontal stroke extending to the right.