

Zabrze 24.11.2016

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr KAROLA OLANA pt.

Wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych w roztworach na zmiany momentu dipolowego i stałej Kerra wybranych związków chemicznych

Podstawowym celem rozprawy doktorskiej było określenie zależności między elektrycznymi właściwościami cząsteczek tj. momentem dipolowym i molową stałą Kerra wybranych związków węglowodorów alifatycznych i aromatycznych oraz ich pochodnych, a parametrami charakteryzującymi międzycząsteczkowe oddziaływania w roztworach dwuskładnikowych.

Zakres części doświadczalnej obejmował:

- ✓ analizę porównawczą doświadczalnie wyznaczonych wartości momentów dipolowych i molowych stałych Kerra z wartościami obliczonymi z zastosowaniem metod chemii kwantowej i schematów addytywnych;
- ✓ opracowanie nowej metody szacowania molowej stałej Kerra w fazie gazowej na podstawie pomiarów prowadzonych w rozcieńczonych roztworach;
- ✓ dostosowaniu i wykorzystaniu w pracy dyskretno-kontynualnego modelu będącego modyfikacją modelu ciągłego Onsagera do opisu oddziaływań zachodzących w badanych układach;
- ✓ określenie, na przykładzie pięcioczłonowych imidów cyklicznych, korelacji między obliczonymi i wyznaczonymi doświadczalnie wartościami momentu dipolowego, a molową stałą Kerra w zależności od elektronowych właściwości związków.

Badania wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych zachodzących w roztworach na zmianę momentów dipolowych wykonano dla ponad dwudziestu związków organicznych będących pochodnymi węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, w

tym między innymi acetonu, aniliny, benzaldehydu, bromobenzenu, chlorobenzenu, fenolu, tiofenu i innych. Jednym z kryterium doboru badanych związków było wyeliminowanie ich oddziaływań specyficznych z rozpuszczalnikiem.

Ponadto dla dziesięciu pięcioczłonowych cyklicznych imidów wykonano badania anizotropii polaryzowalności, w oparciu o metodykę wyznaczania momentu dipolowego i molowej stałej Kerra. Mgr Olan w ramach wykonanych doświadczeń podjął próbę oceny wpływu podstawnika w dużym układzie π -elektronowym na zmianę oddziaływań międzycząsteczkowych zachodzących w roztworach. Badania w tym obszarze Doktorant wykonał dla roztworów sześciu 4-arylo-1,3,5,7-tetrametylo-bis-pirazolo-[3,4-b;4',3'-e]pirydyn zsyntetyzowanych na potrzeby niniejszej pracy.

Metody analityczne stosowane w pracy do określenia struktury **syntezowanych** związków, to głównie spektroskopia w podczerwieni oraz protonowy, magnetyczny rezonans jądrowy. Natomiast moment dipolowy badanych związków Doktorant wyznaczał metodą Hedestranda, będącą zmodyfikowaną wersją metody rozcieńczonych roztworów Debye'a. Z kolei do określenia molowej stałej Kerra badanych substancji (mK_2) wykorzystał metodę ekstrapolacyjną Le Fevre'a

Praca zawiera również obliczenia teoretyczne badanych wielkości fizycznych wykonane w oparciu o: (i) metodę Hartree-Focka (HF) zwaną też inaczej metodą pola samouzgodnionego (*self consistent field*, SCF), (ii) poprawkę drugiego rzędu w metodzie rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta (MP2) oraz (iii) teorię funkcjonału gęstości z zastosowaniem hybrydowego funkcjonału gęstości B3LYP.

Molowe stałe Kerra mK_{obl} dla badanych pięcioczłonowych imidów cyklicznych zostały obliczone na podstawie tensorów polaryzowalności uzyskanych z obliczeń kwantowo-chemicznych.

Do wyznaczania momentów dipolowych badanych substancji wykorzystano sumowanie wektorowe momentów dipolowych przypisanych poszczególnym wiązaniom, natomiast do obliczeń momentów dipolowych pięcioczłonowych imidów cyklicznych zastosowano schemat wektorowo-addytywny.

Przeprowadzenie założonego przez Doktoranta cyklu badawczego stało się podstawą zaproponowania przez niego metody wyznaczania momentów dipolowych izolowanych cząsteczek opartej na ekstrapolacji wartości momentu dipolowego mierzonego w serii wybranych rozpuszczalników o podobnych właściwościach do zerowej wartości parametru oddziaływań międzycząsteczkowych. Metoda ta pozwala na wyznaczenie

momentów dipolowych również trudno lotnych związków. Opracowaną metodę Doktorant zastosował do wyznaczania wartości momentów dipolowych dla dwudziestu sześciu związków organicznych, będących pochodnymi węglowodorów, w siedmiu rozpuszczalnikach niepolarnych o podobnym potencjale jonizacji i podobnych rozmiarach cząsteczek. Uzyskane przez mgr Olana wyniki wskazały na istnienie korelacji pomiędzy wartością momentów dipolowych, a potencjałem oddziaływań międzycząsteczkowych φ_{α} . Wykazał on między innymi, że wartości odchylenia doświadczalnej wartości momentu dipolowego od wartości w fazie gazowej parametru (μ_{exp}) maleją liniowo w szeregu rozpuszczalników niepolarnych wraz ze wzrostem potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych. Ponadto, w przypadku 1-metoksy-4-nitrobenzenu, 4-nitro-N,N-dimetyloaniliny, 2-nitrofenolu, 2-hydroksybenzaldehydu, chlorobenzenu, nitrobenzenu i benzonitrylu wykazał korelację pomiędzy tymi wartościami, a potencjałem oddziaływań międzycząsteczkowych φ_{μ} w rozpuszczalnikach polarnych. Stwierdził, że wartości odchylenia doświadczalnej wartości momentu dipolowego od wartości w fazie gazowej parametru zmieniają się w szeregu rozpuszczalników polarnych wraz ze wzrostem potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych.

Należy podkreślić, że badania prowadził dla dziewięciu rozpuszczalników polarnych o podobnym potencjale jonizacji, polaryzowalnościach i rozmiarach cząsteczek.

Wyniki badań wykonanych przez mgr Olana wskazały, że istnieje zależność między momentem dipolowym otrzymanych bis-pirazolopirydyn, a oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Natomiast nie stwierdził on wpływu charakteru podstawnika (aktywujący lub dezaktywujący) na zależność momentu dipolowego w funkcji potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych. W ramach prowadzonych badań Doktorant zaproponował metodę potwierdzenia obecności oddziaływań specyficznych wykorzystującą ekstrapolację do zerowej wartości potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych oraz dowiódł, że obecność oddziaływań specyficznych powoduje odchylenia mierzonych wartości momentu dipolowego od prostoliniowej korelacji pomiędzy tymi wartościami, a potencjałem oddziaływań międzycząsteczkowych. Zaproponował również i potwierdził w warunkach doświadczalnych przydatność nowej metody szacowania wartości molowej stałej Kerra w fazie gazowej na podstawie pomiarów w rozcieńczonych roztworach, która oparta jest na ekstrapolacji wartości

molowych stałych Kerra wyznaczanych w serii wybranych rozpuszczalników, do zerowej wartości parametru oddziaływań międzycząsteczkowych.

Tematyka podjęta przez Doktoranta wpisuje się w prowadzone aktualnie badania anizotropii polaryzowalności cząsteczek w roztworach z wykorzystaniem elektrooptycznego zjawiska Kerra. Rozprawa doktorska stanowi spójny obejmujący obszerny wstęp, dobrze udokumentowaną część doświadczalną oraz dyskusję otrzymanych wyników. Należy podkreślić, że Doktorant w sposób logiczny uzasadnił warunki prowadzonych przez niego doświadczeń.

Niemniej jednak Doktorant nie ustrzegł się błędów edycyjnych i językowych, zwłaszcza w obszarze interpunkcji. Spostrzeżenie to jest o tyle istotne, że w przypadku niektórych zdań złożonych umyka sens opisywanych zdarzeń lub wniosków, co powoduje pewne trudności w ich zrozumieniu. Elementem, który w mojej opinii nie wpływa na jakość rozprawy, a jedynie zwiększa jej objętość jest rys historyczny opisujący metody badań nad oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Ponadto informacje dodatkowe o badanych związkach np. N-Podstawione pochodne imidu kwasu bursztynowego wykazują różnorodne właściwości biologiczne w tym: przeciwepileptyczne [156], przeciwkonwulsyjne [156-157] i grzybobójcze [158]. str 52. nie wnoszą istotnych informacji z punktu widzenia celu pracy.

Reasumując przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska przygotowana przez mgr Karola Olana posiada istotne walory poznawcze, a Doktorant wykazał umiejętność planowania, prowadzenia prac badawczych i wnioskowania. Opracowana przez niego nowa metoda szacowania molowej stałej Kerra w fazie gazowej na podstawie pomiarów prowadzonych w rozcieńczonych roztworach może stanowić dobre narzędzie w badaniach oddziaływań międzycząsteczkowych. Ponadto zastosowanie analizy porównawczej doświadczalnie wyznaczonych wartości momentów dipolowych i molowych stałych Kerra z wartościami obliczonymi z zastosowaniem metod chemii kwantowej i schematów addytywnych znacznie podnosi jej wartość naukową.

Uważam, że praca wykonana przez mgr Karola Olana spełnia wymagania stawiane pracom przy ubieganiu się o stopień naukowy doktora i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

