

Prof. dr hab. Maciej J. Nowak
Instytut Fizyki
Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Warszawa, dnia 15 września 2021 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Wioletty Gul pt.

„Struktura i fotochemia karboksylowych pochodnych związków N-heterocyklicznych.

Badania FTIR i teoretyczne”

Praca doktorska Mgr Wioletty Gul została wykonana pod opieką Prof. dr hab. Marii Wierzejewskiej i Dr Magdaleny Pagacz-Kostrzewy w „Zespole Spektroskopii Molekularnej i Fotochemii” na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Zespół ten specjalizuje się w badaniach spektroskopowych cząsteczek izolowanych w matrycach niskotemperaturowych, a w szczególności w badaniach izomerii i przemian fotochemicznych. Dzięki izolacji cząsteczek w stałych zimnych i biernych chemicznie warstwach możliwa jest identyfikacja struktury cząsteczek izolowanych w matrycy zarówno przed jak i po naświetleniu promieniowaniem UV lub NIR. Metoda badawcza stosowana w Zespole świetnie nadaje się do badań przebiegu procesów fotochemicznych.

Rozprawa doktorska Mgr Wioletty Gul jest obszerna, zawiera 226 stron i opatrzona jest bogatą bibliografią (283 pozycji) oraz uzupełniona jest dyskiem zawierającym materiały dodatkowe. Większa część wyników tej pracy została już opublikowana w czterech artykułach, których Doktorantka jest współautorką. Założone cele pracy zostały podane w rozdziale II.

Część wstępną rozprawy stanowią rozdziały I i III. Uważam, że są one bardzo ładnie i dość zwięźle napisane, a tekst ten może być polecany do lektury przyszłym studentom, aby mogli szybko zapoznać się z metodami doświadczalnymi i teoretycznymi stosowanymi w Zespole Prof. Wierzejewskiej. W tej części podany jest też przegląd literatury dotyczącej cząsteczek, które były obiektem badań przedstawionych w rozprawie.

Są to heterocykliczne cząsteczki zawierające grupę karboksylową (czyli kwasy):

kwasy 1,2,4-triazolo-3-karboksylowe, stosowany skrót - **TC**,

benzimidazolo-2-karboksylowe – **BC**,

kwasy indazolo-3-karboksylowe – **IC**,

kwasy 2-(tetrazol-5-yl)benzoesowe - **TB**

oraz dwa związki zawierające grupę karboksylową i aminową (czyli aminokwasy):

kwasy 2-aminopirydyno-3-karboksylowe – **ANA**,

kwasy 3-aminopirazyno-2-karboksylowe – **APA**.

Podane wyżej skróty będę stosował w dalszej części recenzji.

Wyniki pracy omawiane są w kolejności zagadnień, które były rozważane. Rozdział IV dotyczy teoretycznej analizy strukturalnej, czyli określenia form izomerycznych, których obecności można oczekiwać w matrycy po jej napyleniu, oraz analizy doświadczalnych widm IR uzyskanych w matrycach Ar lub N₂. Główny cel to identyfikacja izomerów obecnych w matrycy po jej utworzeniu oraz poznanie „krajobrazu” powierzchni energii potencjalnej stanu podstawowego. Przedstawione w tym rozdziale wyniki dotyczą: **TB**, **TC**, **ANA** i **APA**.

Najważniejszą częścią rozprawy jest rozdział IV dotyczący opisu przemian strukturalnych monomerycznych cząsteczek pod wpływem promieniowania UV. Przedstawione wyniki pokazują różnorodność zachowań fotochemicznych oraz są przykładem tego, że trudno jest przewidzieć *a priori* jakie skutki wywoła promieniowanie UV.

Dla cząsteczek **TB** obserwowano przemianę *cis* → *trans* polegającą na obrocie wokół wiązania OH w grupie karboksylowej. Przemiana ta jest odwracalna, a jej kierunek zależy od długości fali promieniowania UV użytej do wzbudzenia cząsteczki.

W przypadku matryc zawierających monomery **IC** efekty naświetlania UV są bardziej złożone, gdyż cząsteczka ta występuje w matrycy jako mieszanina trzech izomerów. Najważniejszym fotoprocessem jest fotoprzeniesienie atomu wodoru z grupy N-H do sąsiedniego atomu azotu. Towarzyszą temu przemiany konformacyjne oraz fotoliza, która dodatkowo komplikuje obraz. Bardzo efektywnym doświadczeniem było naświetlanie matrycy zawierającej **IC** promieniowaniem w obszarze NIR, czyli wzbudzenie nadtonów drgań grupy OH tej cząsteczki. Prowadziło to do fotoodwracalnych przemian konformacyjnych *cis* → *trans*.

Efekty naświetlania UV cząsteczek **ANA** zależą od długości fali UV użytej w doświadczeniu. Naświetlanie światłem UV dostrojonym do długości fali 350 nm powodowało obrót całej grupy karboksylowej wokół wiązania C-C. Zastosowanie promieniowania o większej energii (310 nm) prowadzi do fototautomerii amino → iminowej. Bardzo ciekawym i ważnym wynikiem jest pokazanie, że ten proces jest fotoodwracalny i naświetlenie form iminowych bardziej długofalowym promieniowaniem prowadzi do reakcji imino → aminowej.

Najbardziej złożone i najciekawsze wyniki dotyczą naświetlania UV matryc zawierających monomery **APA**. W zależności od zastosowanej do naświetlania długości fali zaobserwowano: procesy izomerii *cis* – *trans* w grupie karboksylowej; transformację konformacyjną polegającą na obrocie grupy karboksylowej; a także reakcję fototautomerii amino – iminowej. Doktorantka, zwróciła też uwagę na wpływ zmiany środowiska czyli zmiany matrycy Ar – N₂ na przebieg fotoprocessów. Również dla **APA** pokazano, że wzbudzenie promieniowaniem NIR może prowadzić do obrotu grupy hydroksylowej.

Opisane w tym rozdziale badania prowadzone były bardzo starannie. Identyfikacja fotoproduktów opierała się na dopasowaniu doświadczalnych widm IR do widm symulowanych dla wszystkich możliwych fotoproduktów. Jest to chyba obecnie najlepsza metoda określania formy izomerycznej izolowanych cząsteczek. Pokazano przebiegi kinetyczne w funkcji czasu naświetlania dla procesów indukowanych różnymi długościami fal, co dostarcza informacji na temat przebiegu fotoreakcji. Uważam, że podane w rozprawie wnioski są dobrze uzasadnione.

W trakcie badań przemian fotochemicznych indukowanych promieniowaniem UV Doktorantka zaobserwowała pojawienie się pasm w widmie IR o częstościach typowych dla produktów fotolizy i podjęła się trudów opisu procesów fotolitycznych zachodzących w związkach **TB**, **IC**, **ANA** i **APA**. Rozdział VI poświęcony jest temu zagadnieniu. Najważniejszymi procesami indukowanymi promieniowaniem UV, a prowadzącymi do fotolizy, są dekarboksylacja, rozerwanie pierścienia oraz izomeryzacje produktów rozpadu. Doktorantka zdaje sobie sprawę jak trudna jest prawidłowa identyfikacja produktów dekompozycji i jak trudne jest podanie opisu przebiegu procesów fotolizy, o czym świadczy jej uwaga na str. 153. Nie mniej jednak dyskusję i zaproponowany opis ścieżek fotolizy uważam za prawidłowy i wiarygodny.

O determinacji Doktorantki w dążeniu do uzyskania publikowalnych wyników świadczy rozdział VII. Nie udało się spułapkować w matrycach cząsteczek dwóch związków **TC** i **BC**, gdyż w trakcie sublimacji ulegały rozkładowi termicznemu. Mimo to Mgr Gul postanowiła jednak wykorzystać poświęconą tym związkom pracę i przebadać procesy rozkładu termicznego. Zbadała teoretycznie względne stabilności form izomerycznych obu związków i uzyskała teoretyczne widma IR najbardziej stabilnych form **TC** i **BC**, dzięki czemu mogła stwierdzić, że w uzyskanej matrycy nie ma tych cząsteczek, a pułapkowane są tylko produkty rozkładu termicznego tych związków. Następnie zidentyfikowała produkty rozkładu jako wynik dekarboksylacji cząsteczek. Na podstawie widm IR stwierdziła obecność w matrycy nie tylko monomerycznych cząsteczek produktów rozpadu, ale i obecność kompleksów molekularnych pomiędzy cząsteczkami wytworzonymi w wyniku dekarboksylacji (kompleksy z udziałem CO_2). Wnioski podane w tym rozdziale kosztowały dużo pracy, ale są ciekawe i dają wkład do wiedzy na temat dekompozycji cząsteczek zawierających grupę karboksylową.

Powyższy opis zawartości rozprawy doktorskiej Mgr Gul traktuję jako argument świadczący o tym, że praca ta zawiera dużo wartościowych wyników doświadczalnych, a ich interpretacja została dokonana na podstawie starannie przeprowadzonych obliczeń teoretycznych. Wyniki na temat własności badanych cząsteczek i procesów zachodzących po ich naświetleniu są cenne i istotnie poszerzają wiedzę w dziedzinie fizykochemii. Dlatego całą rozprawę oceniam bardzo dobrze. Większa jej część została już opublikowana w dobrych czasopismach, pozostały materiał na pewno wejdzie w skład następnych artykułów naukowych. Nie mam poważniejszych zarzutów co do treści rozprawy, a poniżej zamieszczam tylko drobne uwagi, które nie mają znaczenia do mojej pozytywnej oceny rozprawy wyrażonej powyżej, ponieważ nie podważają ani toku rozumowania Doktorantki ani wyciągniętych przez nią wniosków.

Mam uwagę dotyczącą niefortunnego sformułowania zdania na str. 13 „..... *proces tunelowania następuje pomiędzy konformerami oddzielonymi zazwyczaj wysokimi barierami energetycznymi, w których przemieszczeniu ulega najczęściej atom wodoru. ...*” Zdanie to sugeruje, że w układach, gdzie atom wodoru pokonuje niską barierę energetyczną, tunelowanie następuje rzadziej niż w układach z wysoką barierą. Tak oczywiście nie jest.

Następna uwaga dotyczy części eksperymentalnej. W opisie procesu otrzymywania matryc brakuje informacji na temat temperatury do której ogrzewano piecyk zawierający

badane substancje w trakcie ich napyłania. Wiem, że tej temperatury nie można było bezpośrednio zmierzyć, ale znając prąd płynący w piecyku i przyłożone napięcie w trakcie napyłania danego związku, można było ocenić w sposób względny, które związki wymagały wyższej temperatury napyłania. Dwa związki **TC** i **BC** ulegały rozkładowi termicznemu i ciekawe byłoby wiedzieć w jakiej temperaturze.

Uważam też, że powinny być podane parametry impulsu światła laserowego, którym były naświetlane matryce. Chodzi mi o czas trwania, energię impulsu i repetycję. Czy można wykluczyć indukowanie laserem procesów dwufotonowych?

Mam też pytanie: co Autorka miała na myśli pisząc na stronie 142 że „*matryca azotowa jest lepsza do obserwacji procesów wywołanych promieniowaniem NIR*”?

Znalazłem dosłownie kilka błędów edycyjnych, ale ich nie wymieniam, gdyż są to sprawy drobne i nie mają żadnego znaczenia dla oceny pracy doktorskiej.

Podsumowując:

Pracę doktorską Mgr Wioletty Gul oceniam bardzo dobrze ponieważ uzyskane wyniki mają dużą wartość poznawczą, a część z nich została już opublikowana w czasopiśmie w: Journal of Photochemistry and Photobiology część A-Chemistry, Journal of Molecular Structure, Journal of Physical Chemistry A. Badania, których wyniki zawiera dysertacja, były wykonane bardzo skrupulatnie, a wnioski są dobrze umotywowane. Przeprowadzone eksperymenty stanowią spójną całość, a obserwowane efekty są bardzo ciekawe. Rozprawa doktorska jest bardzo dobra, zawiera wiele wartościowych wyników, wnioski są dobrze uzasadnione, a założone cele pracy zrealizowane. Pozytywnie oceniając rozprawę doktorską Mgr Wioletty Gul stwierdzam, że spełnia ona wymagania stawiane pracom doktorskim w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym. Wnoszę więc o przyjęcie rozprawy przez Radę Dyscypliny Naukowej – Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego i o dopuszczenie Mgr Wioletty Gul do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie recenzowanej rozprawy.