



Prof. dr hab. Joanna Sadlej

Warszawa, 08.03.2009

Pracownia Oddziaływań Międzymolekularnych

Wydział Chemii UW

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Artura Makarewicza

pt. Struktura, widma elektronowe i fotofizyka N-tlenków 2-alkiloamino-4-nitropyridyny.

Badania metodami chemii kwantowej

Doświadczalne i teoretyczne badania widma związków organicznych cieszą się znacznym zainteresowaniem. Przyczyną tego są nie tylko niewątpliwe walory poznawcze tych badań; istotnym czynnikiem sprzyjającym ich rozwojowi jest również możliwość praktycznego wykorzystywanie rezultatów. Doświadczalne badania fotofizyki substancji związków nitroaromatycznych były od szeregu lat przedmiotem licznych prac prowadzonych w Zespole Fotochemii Molekularnej pod kierunkiem prof. Bolesława Kozankiewicza i doc. Ireny Deperasińskiej. Z zadowoleniem więc należy powitać rozprawę doktorską, nawiązującą do prowadzonych w Zespole badań doświadczalnych.

Rozprawa doktorska pana Makarewicza stanowi próbę teoretyczną interpretacji procesu wzbudzenia i fluorescencji związków organicznych należących do klasy układów π -elektronowych. W porównaniu z dotychczasowymi opublikowanymi pracami w Zespole, istotną nowością jest wprowadzenie do rozważań modelowych obliczeń. *Oceniam zatem pozytywnie podstawową ideę rozprawy.*

Molekuły, które zostały wybrane do badania należą do grupy N-tlenków pirydyny. Molekuły te mają grupę aminową, wykazującą właściwości donora elektronu i jednocześnie mają grupę charakteryzującą się właściwościami akceptorowymi, a jest nią grupa nitrowa w położeniu *meta*. W molekułce tej można zatem mówić o wewnątrzmolekularnym wiązaniu wodorowym N-O...H-N i ewentualnym przeniesieniu protonu pomiędzy tautomerycznymi formami. Związki chemiczne z tej grupy budzą zainteresowanie jako potencjalne materiały o nieliniowych właściwościach optycznych oraz jako związki wykorzystywane w terapii przeciwnowotworowej. Ale nie tylko te fakty były powodem wyboru 6 związków z grupy N-tlenków pirydyny, jako obiektów badań. Ze względu na dopuszczalność licznych uproszczeń

w metodologii obliczeń pożądana jest weryfikacja doświadczalna hipotez teoretycznych wynikających z obliczeń. Rzadkim przypadkiem wśród związków nitro-aromatycznych jest zaobserwowanie ich widm fluorescencji. A tak właśnie jest w przypadku najlepiej dotychczas zbadanego doświadczalnie związku o symbolu 2B6M. Zaistniało więc bardzo szczęśliwe połączenie: z jednej strony szereg cech obserwowanej doświadczalnie fluorescencji domagało się objaśnienia, z drugiej - zarejestrowane widma mogły dawać potwierdzenie wniosków uzyskanych na drodze modelowania komputerowego. Dlatego *w pełni doceniam celowość prac podjętych w tym zakresie, i jednocześnie uważam za w pełni uzasadniony podstawowy cel Autora rozprawy.*

W rozdziale wstępnym Autor dokonuje przeglądu najważniejszych danych strukturalnych i spektroskopowych o N-tlenkach w fazie ciekłej i stałej. Szereg omawianych faktów doświadczalnych wskazuje na skomplikowany i nietypowy charakter procesów dezaktywacji, co w konsekwencji prowadzi do wniosku o konieczności zastosowania do badań metod obliczeniowych chemii kwantowej w celu objaśnienia widm absorpcji i fluorescencji N-tlenków. Aby tego dokonać, należało poznać kształt powierzchni energii potencjalnej w stanie elektronowym podstawowym i wzbudzonych i znaleźć możliwe drogi dezaktywacji stanów wzbudzonych, łącznie z przejściami intersystemowymi.

W rozdziale II i III Autor omawia metodykę pracy, czyli: 1) stosowane praktycznie metody chemii kwantowej począwszy od metody Hartree-Focka, poprzez DFT do metody sprzężonych klasterów, w sformułowaniu CC2, a także 2) stosowane najczęściej bazy funkcyjne.

Rozdział IV poświęcony jest przedstawieniu wyników własnych obliczeń dla molekuly oznaczanej skrótem 2B6M, czyli molekuly N-tlenku z umieszczonym w pozycji 2 łańcuchem butylowym C₄H₉. Ze względu na ten łańcuch wyróżnić można trzy konformery tej molekuly, oznaczone N, R i T. Podobne obliczenia Autor wykonał dla pierwszego stanu elektronowego wzbudzonego dla konformerów N*, R* i T* – to są wszystkie stany wzbudzone typu $\pi\pi^*$. Autor znalazł jeszcze jeden konformer K* nie mający odpowiednika w stanie podstawowym, a będący stanem $n\pi^*$, przy czym orbital n można przypisać orbitalowi zlokalizowanemu na grupie nitrowej. Na podstawie powyższych informacji Autor skonstruował diagram energetyczny dla poszczególnych konformerów. Znajomość takiego diagramu łączącego wyniki obliczeń dla stanu podstawowego i wzbudzonego trzech konformerów pozwala na przewidzenie teoretycznego widma fluorescencji. Celem Autora jest porównanie widma obliczonego z doświadczalnym; ponieważ w próbce mierzonej jest duże prawdopodobieństwo

istnienia dimerów N-tlenku, Autor wykonał dodatkowo również obliczenia struktury i widma odpowiedniego dimer.

Podobny schemat obliczeniowy został przez Autora wykonany dla molekuł różniących się podstawnikiem w pozycji 2: 2M6M, 2M3M, 2M5M, choć już nie tak obszernie, jak dla 2B6M.

Wyniki rozprawy doktorskiej mgr Makarewicza zostały zawarte w 3 pracach już opublikowanych oraz prezentacja ich będzie kontynuowana w dwóch następnych, obecnie w przygotowaniu. Rezultaty opisane w powyższych publikacjach stanowią treść rozdziału IV.

Za najistotniejsze osiągnięcia mgr Makarewicza uważam:

1. Dla molekuly 2B6M jako modelowego N-tlenku opracowany został diagram elektronowych poziomów energetycznych uwzględniający zarówno dla stanu podstawowego jak i wzbudzonego szereg minimów odpowiadających różnym konformerom. Z tego schematu wynika, że po wzbudzeniu ze stanu N do stanu wzbudzonego $N^*(FC)$ może nastąpić dezaktywacja dzięki fluorescencji. Może również układ przejść do innych minimów na powierzchni energii potencjalnej opisującej stan wzbudzony, a mianowicie do form T^* z przeniesionym protonem w wewnątrz-molekularnym wiązaniu wodorowym lub formy K^* stabilna tylko w stanie wzbudzonym.
2. W przypadku niepolarnego rozpuszczalnika wniosek stąd ważny wynika: konformer K^* może odgrywać dużą rolę; zatem, aby zrozumieć kinetykę procesu dezaktywacji stanu elektronowego wzbudzonego należy rozważać schemat trójstanowy (N^* , T^* , K^*), a nie jak dotąd w literaturze – dwustanowy (N^* , T^*).
3. W przypadku rozpuszczalnika polarnego doświadczalnie notuje się znaczny wzrost natężenia emisji T^* względem N^* . Po przedyskutowaniu różnych możliwości Autor przedstawia hipotezę udziału innych form izomerycznych N-tlenków, nie omówionych w rozprawie. Hipoteza ta jest ciekawa. Obecnie ta myśl nie była rozważana przez Autora; czeka zatem na dalsze rozważania.

Czas na moje zapytania i uwagi:

1. uwaga metodyczna - ważną właściwością obliczaną w rozprawie dla konformerów N-tlenków jest moment dipolowy. Wartość liczbowa tego parametru molekularnego zależy w bardzo dużym stopniu od jakości bazy funkcyjnej wykorzystywanej w obliczeniach. Metodzie DFT towarzyszy baza 6-31G(d,p) lub 6-31++G(d,p). Wiadomo, że opis gęstości elektronowej zależy od metody obliczeń i wybranej bazy. Może warto byłoby

sprawdzić czy relacje pomiędzy momentami dipolowymi różnych konformerów są odtworzone przy pomocy innych, lepiej dostosowanych do tego celu baz funkcyjnych?

2. względnym wartościom energii różnych konformerów w tabelach mogłyby towarzyszyć oszacowane wartości populacji boltzmanowskich. One bowiem dopełniają diagram energetyczny w przypadku istnienia różnych konformerów.

3. dimer 2B6M jest ciekawą strukturą, jednakże na pewno nie jest to jedyna możliwa konfiguracja.

4. nie jest dla mnie jasne, na jakiej podstawie można było stwierdzić, że dezaktywacja form N^* i T^* może zachodzić także na drodze przejść bezpromienistych?

Rozprawa bardzo mi się podoba i oceniam ją pozytywnie pod względem wartości naukowej. Temat podjęty ciekawy, wymagający wielu starannie przeprowadzonych obliczeń, co w przypadku stanów wzbudzonych nie jest trywialne. Interpretacja zaś wymagała wnikliwych i subtelnych rozważań. Autor, posługując się metodami obliczeniowymi uzyskał szereg oryginalnych wyników, stanowiących wartościowy wkład do wiedzy o strukturze elektronowej ważnych molekuł. Wkład Autora do badań istotnych z poznawczego punktu widzenia metodami modelowania komputerowego nie budzi wątpliwości. Wykonując te badania Autor wykazał samodzielność, skuteczność i bardzo dobre opanowanie kwantowych technik obliczeniowych.

Rozprawa Pana Makarewicza napisana jest starannie i poprawnie, logicznie i zarazem zwięźle, ma ładną formę graficzną, sprawiającą, że czyta się ją z dużą przyjemnością. Istotną zaletą tekstu rozprawy i zarazem zasługą Autora jest umiejętne i wyraźne rozdzielenie własnego dorobku oraz analizy prac innych autorów. Zauważyłam parę niezręczności stylistycznych. Zauważone także w maszynopisie błędy edytorskie w sposób oczywisty wynikają z ich przeoczenia w trakcie korekty.

Podsumowując, Autor wykazał w swojej rozprawie umiejętność prowadzenia badań naukowych, stawiania problemów i ich rozwiązywania. Otrzymana do recenzji rozprawa doktorska mgr A. Makarewicza spełnia, moim zdaniem, warunki stawiane rozprawom doktorskim i świadczy o dobrym opanowaniu metod stosowanych we współczesnej spektroskopii. Wnoszę przeto o dopuszczenie mgr Makarewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Joanna Sadlej