

Opinia

o rozprawie doktorskiej mgr Magdaleny Sikory

pod tytułem : „Przekształcenia wiązań wodorowych N-H..N i O-H..O w kryształach molekularnych”

Zadania jakie zostały postawione przez Autorkę można sformułować następująco :

- 1) Wybór odpowiednich związków, które asocjują poprzez mostki N-H..N i O-H..O
- 2) Opanowanie techniki wysokich ciśnień sporządzania próbek monokrystalicznych
- 3) Opanowanie techniki pomiarów dyfrakcyjnych
- 4) Zastosowanie dodatkowych (wybranych) metod fizycznych, a mianowicie przenikalności dielektrycznej, widm ramanowskich i NMR

Związkami, które Autorka badała były pirazol oraz jego pochodne 3,5-dimetylo, 4-bromo-3,5-dimetylo i 2-fenyloimidazol oddziaływujące w sieci krystalicznej głównie poprzez mostki N-H..N i na koniec kwas krokonowy, który w sieci tworzy mostki O-H..O= analogicznie do kwasu kwadratowego.

Z przeprowadzonych badań można wyciągnąć (co uczyniła Autorka) kilka ważnych wniosków. W przypadku pirazolu związek wykazuje przemianę fazową przy wysokich ciśnieniach. Przejście fazowe jest pierwszym znanym przypadkiem przemiany kryształu molekularnego w częściowo jonowy ($\alpha \rightarrow \beta$). Mamy do czynienia ze specyfiką dynamiki protonu w mostku N-H..N \rightleftharpoons N..H-N. W przypadku 3,5-dimetylopirazolu w strukturze występują trimery, które są zorientowane wokół 3-krotnej osi kryształu, natomiast oś 2-krotna wymusza nieporządek atomów wodoru w wiązaniach wodorowych N-H..N.

Faza trygonalna kryształów 3,5-dimetylopirazolu jest stabilna do ciśnienia 3.2 GPa. W warunkach atmosferycznych wiązania wodorowe N-H..N są znacznie dłuższe niż te w samym pirazolu.

Równie interesująca jest sytuacja w 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu. Otrzymane wyniki badań wysokociśnieniowych pokazały nieznaną dotychczas przemianę strukturalną agregatów tworzonych przez mostki N-H..N. W fazie β występują trimery, w których długości niezależnych mostków są zbliżone do wartości mostka przy praktycznie tym samym ciśnieniu dla fazy α .

Bardzo interesująca jest sytuacja w 2-fenyloimidazolu, którego struktura krystaliczna zawiera molekuly powiązane mostkami N-H..N w łańcuchy, a atomy wodoru są nieuporządkowane pomiędzy atomami azotu.

Statyczny charakter nieuporządkowania atomów wodoru został potwierdzony badaniami NMR ciała stałego. Jak pisze Autorka rozprawy, obliczenia teoretyczne oraz wyniki badań dyfrakcyjnych, dielektrycznych i NMR pozwoliły stwierdzić, że w 2-fenylimidazolu występuje statyczny nieporządek.

Dalsze badania wykazały, że 2-fenylimidazol charakteryzuje się rzadko spotykaną, negatywną termiczną rozszerzalnością wzdłuż osi (010). Wszystkie wyniki zdają się potwierdzać, że w badanym kryształ, w warunkach przeprowadzonych nie występuje przemiana fazowa.

W przypadku kwasu krokonowego mamy do czynienia z ferroelektrykiem, który - zgodnie z własnościami dielektrycznymi i dyfraktometrycznymi, aż do temperatury jego rozkładu – nie wykazuje przemiany do fazy paraelektrycznej. Potwierdziły to również przeprowadzone badania przy wysokich ciśnieniach. Ciekawe, że własności kwasu krokonowego różnią się w sposób istotny od własności kwasu kwadratowego.

Można na koniec sformułować wniosek, że wprowadzenie do pierścienia pirazolu podstawników wywołuje zmiany w upakowaniu i w konsekwencji w długości mostków wodorowych NHN i dynamice protonów.

Rozprawę doktorską Pani mgr Magdaleny Sikory oceniam bardzo pozytywnie. Fakt, że jest współautorką (wydaje się być głównym autorem) 3 bardzo dobrych publikacji w J.Phys.Chem. świadczy o wadze i jakości otrzymanych wyników.

Wnoszę więc o uznanie rozprawy jako podstawy do uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych i wyróżnienie jej nagrodą.

Wrocław, 14.04.2014 r.


Prof. Lucjan Sobczyk