

Prof. dr hab. Jerzy P. Hawranek
Wydział Chemii
Uniwersytetu Wrocławskiego

RECENZJA

pracy doktorskiej magistra **Jakuba Hołaja-Krzaka**
Dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” pomiędzy wiązaniami
wodorowymi w sieciach modelowych kryształów kwasów dikarboksylowych,
w świetle badań spektralnych w zakresie podczerwieni

Mgr **Jakub Hołaj-Krzak** wykonał swoją pracę doktorską pod kierunkiem Prof. dr hab. **Henryka Flakusa** w Zakładzie Fizyki Chemicznej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Doktorant zajmuje się w swojej pracy badaniem widm oscylacyjnych obszernej grupy kwasów dikarboksylowych w fazie stałej.

W ubiegłych latach w zespole naukowym Prof. Henryka Flakusa poświęcono wiele wysiłku na wyjaśnienie cech spektralnych kryształów molekularnych zawierających wiązanie wodorowe, m.in. kryształów tworzonych przez kwasy monokarboksylowe. Związki te tworzą cykliczne dimery związane wiązaniem wodorowym, bądź też struktury łańcuchowe, stabilizowane pojedynczymi mostkami. W uprzednich badaniach odkryto, że układy takie wykazują nieznane dotąd cechy spektralne, objawiające się w widmach w zakresie drgań rozciągających grupy protonodonorowej.

W swojej pracy doktorskiej mgr J. Hołaj-Krzak podjął badania kryształów kwasów dikarboksylowych, z zamiarem wyjaśnienia natury obserwowanych efektów spektralnych, zwłaszcza roli dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu” pomiędzy wiązaniami wodorowymi. Wybór takiego przedmiotu pracy doktorskiej uważam za bardzo celowy. Tematyka stanowi zwieńczenie badań spektroskopowych obszernej klasy kryształów zawierających jako czynnik stabilizujący motywy strukturalne z wiązaniem wodorowym.

Układ pracy jest typowy, z podziałem na część teoretyczną (literaturową), obejmującą ok. 25% 250–stronicowego tekstu oraz badania własne.

W części literaturowej Autor przedstawia najpierw klasyfikację i charakterystykę układów z wiązaniem wodorowym. Autor interesująco opisuje zasadnicze cechy i przejawy tego niezwykle ważnego w przyrodzie oddziaływania oraz przedstawia typowe motywy strukturalne, charakterystyczne zwłaszcza dla kwasów karboksylowych w kryształach. Następnie Doktorant opisuje metody badania wiązania wodorowego, ze szczególnym uwzględnieniem spektroskopii w podczerwieni, zwłaszcza kryształów molekularnych oraz przedstawia zarys zasadniczych teorii usiłujących opisać te widma. Najwięcej uwagi poświęca teoriom ilościowym, zwłaszcza teorii „silnego sprzężenia” Maréchala – Witkowskiego. Sporó uwagi poświęca Doktorant oddziaływaniom ekscytonowym w wiązaniach wodorowych oraz zjawiskom, które zostały odkryte i wyjaśnione przez Prof. H. Flakusa i Jego Zespół, takich jak „łamanie oscylacyjnych reguł wyboru”, „dynamiczne oddziaływania kooperatywne”, „samoorganizacja izotopowa H/D” oraz „efekty izotopowe H/D dalekiego zasięgu”. Oddziaływania te odgrywają także ważną rolę w kształtowaniu widm układów badanych przez Autora.

W części doświadczalnej swojej pracy Doktorant przedstawił wyniki systematycznych badań spektralnych starannie zaplanowanej serii 19 kwasów dikarboksylowych, obejmującej 44 związki (łącznie w formie protonowej lub selektywnie zdeuterowanych bądź to w szkielecie węglowym (związki komercyjne) lub w grupie karboksylowej (otrzymane na ogół we własnym zakresie, często z dużymi trudnościami)). Główną metodą badawczą stosowaną przez Doktoranta były pomiary widm w podczerwieni, zarówno próbek polikrystalicznych w pastylkach KBr, jak i próbek monokrystalicznych, w temperaturze pokojowej (298 K) i w temperaturze ciekłego azotu (77 K), w zakresie drgań $\nu_s(\text{OH})$ i $\nu_s(\text{OD})$ (3500-2000 cm^{-1}). Pomiary polaryzacyjne wykonano na zorientowanych próbkach monokrystalicznych przygotowanych specjalną techniką cienkować. Zmierzono ponadto widma ramanowskie licznej grupy związków. Określono także strukturę krystaliczną kwasu 3,3'-(1,4-fenyleno)dipropanowego metodą rentgenograficzną. Przy planowaniu eksperymentów i interpretacji wyników wykorzystano także opublikowane wcześniej przez innych autorów struktury niektórych związków. Wykonano również termogramy kwasu benzeno-1,2-dikarboksylowego oraz kwasu [3,4,5,6- D_4]benzeno-1,2 dikarboksylowego metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Ponadto Doktorant

przeprowadził obliczenia widm modelowych (w ramach teorii silnego sprzężenia) dla niektórych związków.

W szczególności, w pracy przeprowadzono systematyczne badania spektroskopowe następujących grup kwasów.

1. Kwas butanodiowy (tj. bursztynowy) i 3 formy zdeuterowane, tj. kwasy:
[O,O',2,2,3,3-D₆]butanodiowy, [O,O'-D₂]butanodiowy i [2,2,3,3 -D₄]butanodiowy.
2. Kwas benzeno-1,4-dikarboksylowy (tj. tereftalowy) i 3 formy zdeuterowane, tj. :
kwasy: [O,O',2,3,5,6-D₆]benzeno-1,4-dikarboksylowy, [O,O'-D₂]benzeno-1,4-dikarboksylowy oraz [2,3,5,6-D₄] benzeno-1,4-dikarboksylowy
3. Kwas benzeno-1,2-dikarboksylowy i 3 formy zdeuterowane, tj. :
kwasy: [O,O',3,4,5,6-D₆]benzeno-1,2-dikarboksylowy, [O,O'-D₂]benzeno-1,2-dikarboksylowy oraz [3,4,5,6-D₄] benzeno-1,2-dikarboksylowy
4. Kwas benzeno-1,3-dikarboksylowy (tj. izoftalowy) i 1 forma zdeuterowana: kwas:[O,O'-D₂]benzeno-1,3-dikarboksylowy
5. Kwas cykloheksano-1,4-dikarboksylowy i 1 forma zdeuterowana: kwas [O, O'-D₂]cykloheksano-1,4-dikarboksylowy
6. Kwas 2,2'-(1,4-fenyleno)dietanowy i 1 forma zdeuterowana: kwas [O,O'-D₂] 2,2'-(1,4-fenyleno)dietanowy
7. Kwas 2,2'-(1,3-fenyleno)dietanowy i 1 forma zdeuterowana: kwas [O,O'-D₂] 2,2'-(1,3-fenyleno)dietanowy
8. Kwas 3,3'-(1,4-fenyleno)dipropanowy i 1 forma zdeuterowana: kwas [O,O'-D₂] 3,3'-(1,4-fenyleno)dipropanowy
9. Kwas fenyleno-1,4-diakrylowy i 1 forma zdeuterowana: kwas [O,O'-D₂]fenyleno-1,4-diakrylowy
10. Seria 7 kwasów naftaleno-dikarboksylowych wraz z odpowiadającymi im formami zdeuterowanymi wyłącznie w obu grupach karboksylowych (tj formy typu [O,O'-D₂]),
w szczególności:
 - kwas naftaleno-1,3-dikarboksylowy
 - kwas naftaleno-1,6-dikarboksylowy
 - kwas naftaleno-1,5-dikarboksylowy
 - kwas naftaleno-1,7-dikarboksylowy
 - kwas naftaleno-2,6-dikarboksylowy
 - kwas naftaleno-1,4-dikarboksylowy
 - kwas naftaleno-2,3-dikarboksylowy
11. Kwas antraceno-9,10-dikarboksylowy i jego forma zdeuterowana w grupie karboksylowej,

- tj. kwas [O,O'-D₂] antraceno-9,10-dikarboksylowy
12. Kwas (E)-butenodiowy (kwas fumarowy) i kwas (Z)-butenodiowy (kwas maleinowy)
- w formach „zwykłych” i deuterowanych w grupach karboksylowych.

Do najważniejszych osiągnięć przedstawionych w pracy zaliczyć należy:

1.) Otrzymanie obszernych, oryginalnych wyników spektroskopowych, w szczególności widm w podczerwieni w świetle spolaryzowanym i w funkcji temperatury dla serii kryształów zbudowanych z cząsteczek kwasów dikarboksylowych. Dobór badanych układów był starannie przemyślany i dokonany pod kątem realizacji celów pracy. Bogaty materiał doświadczalny pozwolił Autorowi pracy na analizę oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu” pomiędzy wiązaniami wodorowymi w badanych układach. Doktorant wykazał m.in., że w badanych układach funkcjonują te same „pierwotne” mechanizmy wibracyjnego oddziaływania ekscytonowego, co w uprzednio badanych układach, zwłaszcza w kwasach monokarboksylowych, tj.:

A) oddziaływanie „Ogon do Głowy” („Tail to Head”, TH), silne oddziaływanie przenoszone poprzez elektrony wiązania wodorowego i szkieletu molekularnego wzdłuż łańcucha.

B) oddziaływanie „bok do boku” („Side to Side”, SS), zachodzące poprzez przestrzeń dzięki siłom van der Waalsa.

Wypadkowe widmo to wynik konkurencji powyższych mechanizmów, silnie zależny od temperatury. W badanych kwasach dikarboksylowych oddziaływania te są wzmocnione przez interakcje między „sąsiadującymi” cyklami dimerów centrosymetrycznych wiązań wodorowych i zależą silnie – jak poprzednio - od struktury elektronowej cząsteczek tworzących łańcuch.

2.) Analiza widm próbek polikrystalicznych i monokrystalicznych czterech odmian izotopowych kwasu bursztynowego (p.1) i wyjaśnienie odmienności ich zachowania w porównaniu z kwasami pokrewnymi: glutarowym, adypinowym i pimelinowym, które badano we wcześniejszych pracach grupy prof. H. Flakusa. Wynika to z silnych sprzężeń wibronowych „dalekiego zasięgu” typu Davydova między sąsiadującymi w obrębie łańcuchów cyklami (COOH)₂ w kwasie bursztynowym, ułatwionych dzięki częściowo nienasyconemu charakterowi wiązań C-C w szkielecie tym związku.

3.) Przedstawienie modelu dynamicznych oddziaływań kooperatywnych dalekiego zasięgu (model superdimeru podwójnego) i analizę w oparciu o ten model widm czterech izotopomerów kwasu tereftalowego. Na koniec tego fragmentu pracy Autor podaje klarowną klasyfikację efektów izotopowych obserwowanych w badanych układach, w szczególności rozróżnia dwa modele dynamicznego oddziaływania

kooperatywnego „dalekiego zasięgu” (pierwszego i drugiego rzędu). Autor wyjaśnia również, że oddziaływania te stanowią dodatkowe źródło stabilizacji sieci wnosząc znaczny wkład do całkowitej energii sieci, co ma istotne znaczenie np. w chemii polimerów o wysokiej wytrzymałości mechanicznej. W pozostałych izomerach tj. kwasie ftalowym i izoftalowym dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” są znacznie słabsze ze względu na niekorzystną strukturę asocjatów.

4.) Wykazanie poprzez analizę widm kwasów cykloheksanokarboksylowych, że zastąpienie rdzenia aromatycznego układem alicykliczym powoduje znaczne osłabienie dynamicznych sprzężeń kooperatywnych „dalekiego zasięgu”. Taki sam efekt obserwowany jest dla kwasów fenyleno-dioctowych, w których następuje przerwanie sąsiedztwa centrów π -elektronowych i cykli mostków wodorowych.

Kwas h_{14} -fenyleno-1,4-dipropionowy z kolei wykazuje podobieństwo do kwasu h_6 -bursztynowego. Zastąpienie grup metylenowych układem nienasyconym w kwasie fenyleno-1,4-diakrylowym) przywraca nasilenie dynamicznych efektów kooperatywnych „dalekiego zasięgu” poprzez zaangażowanie aromatycznego układu elektronowego.

5.) Wykazanie zależności drogi realizacji wibronowych sprzężeń „dalekiego zasięgu” od struktury elektronowej asocjatów w obszernej grupie izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych.

6.) Wyjaśnienie czynników określających kinetykę reakcji izotopomeryzacji H/D w w/w grupie kwasów naftalenodikarboksylowych.

Lektura pracy doktorskiej nasuwa następujące uwagi i pytania:

- 1.) Nie podano w Tabeli 5.1, jaki był stopień czystości poszczególnych badanych związków.
- 2.) Nie podano, czy (i jak) oszacowano procent zdeuterowania grup OH w badanych związkach.
- 3.) Sposób prezentacji widm symulowanych (tj. nadmiernie ściętniona skala częstości, prezentacja widm obliczonych i doświadczalnych na różnych rysunkach) utrudnia ocenę ich zgodności z widmami doświadczalnymi, która często wydaje się problematyczna.

Sądzę, że bardziej owocne byłoby rozwiązywanie zadania odwrotnego – tj. wyznaczenie parametrów modelu w procesie optymalizacji, a następnie ich porównanie dla różnych układów. Jest to przedsięwzięcie trudne ze względu na obecność w badanym obszarze „przeszkadzających” pasm drgań rozciągających grup CH_2 bądź CH , ale wydaje się wykonalne dla niektórych związków.

4.) Komentarza wymaga dobór danych do symulacji widm, przedstawionych w podpisach pod rysunkami. Przy obliczeniach modelowych przyjęto prawie dla wszystkich układów identyczną wartość częstości drgań mostka równą 85 cm^{-1} , zarówno dla formy protonowej jak i deuterowej. Jedynie dla kwasów cykloheksano-1,4-dikarboksylowych przyjęto dla obu form wartość 95 cm^{-1} - rys. 7.5 i 7.6. W rzeczywistości wartości te będą nieco różne zarówno dla obu form izotopowych ($\text{OH}\cdots\text{O}$ lub $\text{OD}\cdots\text{O}$) w każdym kwasie oraz będą się różniły między różnymi kwasami.

5.) Jeżeli chodzi o redakcję pracy, sądzę, że niektóre jej fragmenty można było napisać w sposób bardziej zwięzły. Opracowanie graficzne pracy jest eleganckie i wręcz wzorowe. Liczba usterek jest niewielka, wymienię tu jedynie błędne odnośniki 187, 188 na str. 59.

Oceniając całość rozprawy uważam, że mgr J. Hołaj-Krzak wykazał szeroką wiedzę teoretyczną w zakresie spektroskopii molekularnej i fizyki chemicznej oraz umiejętność samodzielnego rozwiązywania problemów naukowych. Przedstawił oryginalne wyjaśnienie istotnej roli dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu” w kształtowaniu widm w podczerwieni kryształów z układami wiązań wodorowych tworzonymi przez kwasy dikarboksylowe, na drodze doświadczalnej oraz poprzez analizę teoretyczną. Oceniam wysoko koncepcję pracy i wartość naukową uzyskanych wyników. Doktorant jest aktualnie współautorem 3 publikacji w dobrych międzynarodowych czasopismach. Obszerny materiał doświadczalny zebrany w pracy doktorskiej może stanowić podstawę kilku dalszych prac.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska magistra Jakuba Hołaja-Krzaka spełnia wszystkie wymogi ustawowe i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim w zakresie nauk chemicznych. Stawiam więc wniosek o przyjęcie rozprawy oraz dopuszczenie magistra **Jakuba Hołaja-Krzaka** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Wrocław 2018-01-25

Prof. Jerzy P. Hawranek