

dr hab. Wojciech Marczak, prof. IMPiZŚ
Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego
ul. Kościelna 13
41-200 Sosnowiec

Sosnowiec, 22.01.2018 r.

**Ocena rozprawy doktorskiej pana magistra Jakuba T. Hołaja-Krzaka
pt. „Dynamiczne oddziaływania kooperatywne «dalekiego zasięgu» pomiędzy
wiązaniami wodorowymi w sieciach modelowych kryształów kwasów
dikarboksylowych, w świetle badań spektralnych w zakresie podczerwieni”,
wykonanej w Zakładzie Fizyki Chemicznej Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii
Uniwersytetu Śląskiego pod kierunkiem prof. dr. hab. Henryka Flakusa**

Badania wiązań wodorowych w kryształach kwasów karboksylowych prowadzone są przez prof. Henryka Flakusa i jego zespół od wielu lat. Doprowadziły one do odkrycia zjawiska samoorganizacji izotopowej H/D, polegającego na nielosowym rozkładzie izotopów wodoru w międzycząsteczkowych mostkach wodorowych oddziałujących wzajemnie na siebie. Oddziaływania te przejawiają się w widmach w podczerwieni takich układów, przy czym wyjaśnienie niektórych cech widm nie jest możliwe w ramach przybliżenia Born-Oppenheimera, lecz wymaga uwzględnienia sprzężeń wibronowych. Szczegółowe poznanie mechanizmu sprzężeń w odniesieniu do konkretnych molekuł i usystematyzowanie wiedzy na ten temat jest niezwykle interesującym zagadnieniem nie tylko z punktu widzenia spektroskopii, lecz także szeroko rozumianej fizyki chemicznej i chemii.

Pan mgr Jakub T. Hołaj-Krzak zbadał dziewiętnaście kwasów α,ω -dikarboksylowych, o różnej budowie części węglowodorowej molekuły:

- kwas bursztynowy, w którego cząsteczce dwie grupy karboksylowe oddzielone są od siebie grupą etylenową,
- kwasy fumarowy i maleinowy, o cząsteczkach podobnych do bursztynowego, lecz z podwójnym wiązaniem między atomami węgla łańcucha,
- trzy izomery kwasu ftalowego (tereftalowy, ftalowy i izoftalowy, tj. różniące się położeniem podstawników karboksylowych w pierścieniu aromatycznym),

- kwas cykloheksano-1,4-dikarboksylowy, którego cząsteczka przypomina kwas tereftalowy, lecz zamiast pierścienia aromatycznego jest w niej grupa cykloheksylenowa,
- dwa izomery kwasu fenylendioctowego (1,4 i 1,3)
- kwas fenyleno-1,4-dipropionowy, którego molekula różni się od cząsteczki kwasu fenyleno-1,4-dioctowego dodatkowymi grupami metylenowymi w łańcuchach bocznych,
- kwas fenyleno-1,4-diakrylowy, o molekułe podobnej do cząsteczki kwasu fenyleno-1,4-dioctowego, lecz z podwójnymi wiązaniami pomiędzy atomami węgla w łańcuchach bocznych,
- siedem izomerów kwasów naftalenodikarboksylowego (1,3; 1,4; 1,5; 1,6; 1,7; 2,3 i 2,6)
- kwas antraceno-9,10-dikarboksylowy.

Tak więc doktorant badał kwasy alifatyczne (nasycone: liniowe i cykliczny oraz nienasycone), aromatyczne i o cząsteczkach zawierających pierścień aromatyczny odseparowany od grup karboksylowych łańcuchami węglowodorowymi. Każdy ze związków występował w postaci niezdeuterowanej (tj. wyłącznie z atomami protu w molekułe) i częściowo zdeuterowanej, z atomami deuteru w grupach karboksylowych. Badał także całkowicie zdeuterowane kwasy: bursztynowy, tereftalowy i ftalowy oraz mieszaniny izotopomerów. Związki te tworzą kryształy, dla których charakterystyczne są układy dwóch równoległych wiązań wodorowych pomiędzy grupami karboksylowymi sąsiadujących cząsteczek. Jedynie struktura asocjatów kwasu maleinowego jest bardziej skomplikowana.

Właściwy dobór związków do badań umożliwił prześledzenie wpływu budowy fragmentu molekuly oddzielającego grupy karboksylowe na mechanizm generowania widm w zakresie podczerwieni skutkiem drgań w obrębie wiązań wodorowych. Punktami odniesienia były z jednej strony cykliczne dimery wiązań wodorowych, a z drugiej układy łańcuchowe tych wiązań, które wcześniej badał prof. Flakus z zespołem. Zrealizowaniu celu pracy posłużyły zastosowane metody badawcze. Z oczywistych względów obejmowały one spektroskopię w podczerwieni i ramanowską, a także analizę rentgenograficzną celem wyznaczenia struktur krystalicznych (w laboratorium prof. dr. hab. Joachima Kusza z Zakładu Fizyki Kryształów Uniwersytetu Śląskiego) oraz różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) wykorzystaną do zbadania stabilności termicznej i zmierzenia temperatury topnienia kryształów (w laboratorium prof. dr. hab. Ewy Schab-Balcerzak w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk). Badania w podczerwieni objęły widma w świetle spolaryzowanym

zorientowanych przestrzennie monokryształów w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu (77 K). Monokryształy poszczególnych związków chemicznych różniły się stosunkiem liczby protonów do deuteronów uczestniczących w wiązaniach wodorowych. Wyznaczono też widma IR próbek polikrystalicznych w KBr.

Widma doświadczalne autor porównał z obliczonymi metodą symulacji komputerowej bazującej na teorii silnego sprzężenia. Zgodność wyników jest zadowalająca, a przyczyny obserwowanych różnic autor przekonująco wyjaśnił.

Część badanych substancji zakupiono, a część została zsyntezowana przez dr. hab. Piotra Kusia z Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Doktorant uzyskał, metodą wymiany izotopowej, wszystkie związki zdeuterowane, a także wyhodował monokryształy.

Autor wyjaśnił własności spektralne kryształów kwasu bursztynowego jako skutek względnie silnych oddziaływań kooperatywnych dynamicznych dalekiego zasięgu. Z kolei dla dikarboksylogowych kwasów aromatycznych zachodzą silne wibronowe dynamiczne oddziaływania kooperatywne dalekiego zasięgu. Tłumaczy to także wysoką temperaturę topnienia zwłaszcza kwasu *h*₆-tereftalowego. Dodatkowy wkład do energii homoizotopowych asocjatów tego kwasu wnoszą sprzężenia drgań rozciągających O-H i C-H. Zastosowanie teorii dynamicznych oddziaływań kooperatywnych dalekiego zasięgu umożliwiło wyjaśnienie związku składu izotopowego fragmentów cząsteczek nie uczestniczących w tworzeniu wiązań wodorowych na podatność na rozcieńczenie deuteronami wiązań wodorowych stabilizujących kryształy molekularne. Autor wykazał związek budowy elektronowej asocjatów wodorowych z drogami realizacji wibronowych sprzężeń dalekiego zasięgu. Jednorodny skład izotopowy asocjatów w kryształach kwasów naftalenodikarboksylogowych o molekułach zawierających prot i deuter (czyli efekt samoorganizacji izotopowej) zinterpretowany został jako skutek efektów elektronowych i dynamicznych oddziaływań kooperatywnych dalekiego zasięgu. Działaniem tych mechanizmów autor wytłumaczył także kinetykę reakcji izotopomeryzacji H/D. Brak korelacji między podatnością na wymianę izotopową a temperaturami topnienia autor wiąże z czynnikami geometrycznymi. Różne własności spektralne kwasu fumarowego (przypominające obserwowane dla kwasów aromatycznych) i maleinowego (pośrednie względem kwasów aromatycznych i alifatycznych) autor uzasadnił różną orientacją centrów nienasyconych względem wiązań wodorowych.

Praca świadczy o dobrym przygotowaniu autora zarówno do prowadzenia badań, jak i interpretowania wyników. Liczy 252 strony (nie licząc dołączonego *curriculum vitae*) i jest podzielona na kilka rozdziałów, w sposób konwencjonalny dla tego typu prac. Wstęp poświęcony został stanowi wiedzy na temat wiązania wodorowego, ze szczególnym

uwzględnieniem modeli teoretycznych widm w podczerwieni układów z tymi wiązaniami. W części eksperymentalnej, obejmującej większą część dysertacji, omówiono metodykę i wyniki badań wraz z cząstkowymi dyskusjami i wnioskami dotyczącymi poszczególnych układów lub ich grup. Kolejne części zawierają podsumowanie wyników badań i wymienione w punktach najważniejsze osiągnięcia poznawcze. Ponadto praca zawiera suplement dotyczący badań kwasu fumarowego i maleinowego. Obszerna bibliografia liczy 307 pozycji.

Podczas lektury rozprawy nasunęły mi się następujące pytania:

1. Czy zjawisko samoorganizacji izotopowej może zachodzić także w cieczy, a nie tylko w kryształach? Jeśli tak, to szybkość krystalizacji może mieć wpływ na uporządkowanie izotopowe w ciele stałym. Autor nie porusza tego zagadnienia. Czy możliwe jest regulowanie szybkości krystalizacji poprzez kontrolowanie szybkości oddawania ciepła przez układ w którym zachodzi przemiana fazowa? Porównanie widm kryształów uzyskanych przy różnych szybkościach powinno pomóc odpowiedzieć na to pytanie. Chciałbym poznać zdanie autora o tym pomysłe – czy uważa go za sensowny, chybiony, czy może nierealny ze względów technicznych?
2. Autor wspomina, że wiązania O-D...O są słabsze niż O-H...O. Jak zatem wyjaśniłby fakt, że pod ciśnieniem atmosferycznym temperatury topnienia i wrzenia ciężkiej wody (D₂O) są wyższe niż zwykłej (H₂O)?
3. W pracy autor wiąże właściwości spektralne m.in. z aromatycznością molekuł (ściślej biorąc delokalizacją elektronów). Czy uważa, że miałoby sens wykorzystanie do analizy korelacji także ilościowych miar aromatyczności, np. energii stabilizacji aromatycznej (ASE, *Aromatic Stabilization Energy*) lub kryterium geometrycznego (indeks HOMA, tj. *Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*)? Czy, być może, miary te są zbyt uproszczone?

W pracy nie zauważyłem istotnych błędów merytorycznych. M zamiast $\varepsilon_0(Q)$ w wykazie symboli pod równaniem 3.7 na str. 48 to raczej pomyłka typograficzna niż błąd, podobnie jak znak „-” zamiast „+” w równaniu 6.4 na str. 133. Na str. 20 i 21 autor napisał, że udział w całkowitej energii mostków wodorowych inkrementów o charakterze „elektrostatycznym, dyspersyjnym, polaryzacyjnym, wymiennym, transferowym (...) jest zależny od (...) długości wiązań wodorowych”, podczas gdy zależność jest chyba odwrotna – to całkowita energia wiązania, w której wyróżnić można powyższe składowe, określa jego długość.

Praca została zredagowana starannie. Rysunki są czytelne, dobrze ilustrują wywody autora. Pewien problem stwarza porównywanie widm różnych kryształów, często umieszczonych na różnych stronach. Wolałbym, gdyby rysunki były mniejsze lecz umieszczone obok siebie. Niektóre wartości liczbowe z powodzeniem mogłyby być podane w tekście, niekoniecznie w tabelach, np. Tabela 6.2 zawiera tylko temperaturę topnienia kwasu h_6 -tereftalowego (w stopniach Celsjusza i kelwinach) oraz jego rozpuszczalność w wodzie. W Tabeli 7.4 jest tylko temperatura topnienia kwasu h_{10} -fenyleno-1,4-diakrylowego. Jeśli chodzi o układ pracy, to nie rozumiem dlaczego wyniki badań kwasu fumarowego oraz maleinowego umieszczono w wyodrębnionym suplemencie, już po podsumowaniu zatytułowanym, dość niefortunnie, „Dokonania badań” (str. 228). W samym podsumowaniu brakuje mi zwięzłych i konkretnych informacji. Autor jako dokonanie wymienia np. „przeprowadzenie analiz spektroskopowych (...) celem wykazania (...) korelacji konstytucji elektronowej asocjacji wodorowych i drogi realizacji wibronowych sprzężeń «dalekiego zasięgu»”. Chciałoby się w tym miejscu raczej przeczytać o tym, jakie mechanizmy sprzężeń występują w poszczególnych układach oraz czy i jak wiążą się z budową części molekuly rozdzielającej grupy karboksylowe. Podobnie stwierdzenie „ujawnienie wpływu czynnika symetrii (...) na anomalia natury fizykochemicznej [temperaturę topnienia i tendencję do wymiany izotopowej]” pozostawia czytelnika bez podstawowej informacji: jak konkretnie symetria molekuł wpływa na ten parametr i proces, a zatem czy temperatura topnienia jest większa dla molekuł o wysokiej symetrii, czy wręcz przeciwnie? Oczywiście można się tych informacji doszukać w treści pracy.

Język, którym posługuje się autor bywa zawili. Na przykład podrozdział 6.3.3.1 (str. 151 i 152), liczący siedem wierszy, informuje jedynie o tym, że temperatura topnienia kryształów kwasu h_6 -tereftalowego wynosi 488,67 K i że w niższych temperaturach kryształy są stabilne, co stwierdzono metodą DSC. Autor nie ustrzegł się błędów językowych, np. używa form „w porównaniu do” i „w porównaniu z” jako tożsamy. Internetowy Słownik Języka Polskiego PWN wyjaśnia: „Jeśli ktoś porównał coś z czymś, to zestawiał te rzeczy ze sobą i wskazał między nimi podobieństwa oraz różnice. Jeśli natomiast porównał coś do czegoś, to zestawiał te rzeczy po to, aby pokazać podobieństwa między nimi.” Na str. 141 jest „Realizacja [sprzężeń] indykowana może być na drodze analiz widm niskotemperaturowych...”, w znaczeniu, że „Widma niskotemperaturowe pozwalają analizować działanie mechanizmu sprzężeń”. Słownik Języka Polskiego podaje jedno znaczenie słowa „indykować”: „wstępnie głosować”. Autor zapewne zasugerował się angielskim „to indicate”, pochodzącym

z łacińskiego „indico, indicare, indicavi, indicatum” oznaczającego m.in. wskazywać, wyjawiać, zdradzać. Na str. 146 jest „zmiennność polimorficzna”. To pleonazm – „polimorfizm” oznacza wielopostaciowość, a zatem w tym słowie zawarta jest już „zmiennność”.

Recenzent ma nadzieję, że doktorant nie poczuje się dotknięty tymi uwagami. W tak obszernej pracy praktycznie nie da się uniknąć pomyłek czy niezręcznych sformułowań.

Przedstawiona mi do oceny praca pana mgr. Hołaja-Krzaka świadczy moim zdaniem o jego kwalifikacjach naukowych w pełni wystarczających do ubiegania się o stopień naukowy doktora. Uzyskane wyniki i wyprowadzone z nich wnioski dostarczają nowych informacji o dynamicznych oddziaływaniach kooperatywnych dalekiego zasięgu pomiędzy wiązaniami wodorowymi. Za szczególnie ważne uważam powiązanie budowy molekuł kwasów dikarboksylowych z charakterystycznymi cechami widm w podczerwieni kryształów.

Stwierdzam zatem, że spełnione zostały wymogi stawiane rozprawom doktorskim i określone w ustawie o stopniach i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. nr 65, poz. 595), i wnoszę o dopuszczenie pana mgr. Jakuba Hołaja-Krzaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wojciech Marczak