

Uniwersytet Śląski
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Instytut Chemii
Zakład Fizyki Chemicznej

Jakub T. Hołaj-Krzak

Streszczenie
rozprawy doktorskiej

Dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” pomiędzy wiązaniami wodorowymi w sieciach modelowych kryształów kwasów dikarboksyłowych, w świetle badań spektralnych w zakresie podczerwieni

Promotor:

prof. dr hab. Henryk T. Flakus

Katowice 2017

Praca doktorska koncentruje się wokół problematyki własności spektralnych wiązań wodorowych w zakresie podczerwieni, stabilizujących kryształy molekularne modelowych kwasów dikarboksylowych, ze szczególnym uwzględnieniem związków o charakterze aromatycznym.

Materiał zgromadzony w toku systematycznych badań spektralnych monokryształów różnych odmian izotopowych kwasu bursztynowego pozwolił zidentyfikować realizację nowego mechanizmu generowania oddziaływań w układach wiązań wodorowych – dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu”. Objęcie badaniami kryształów molekularnych izomerycznych kwasów benzenodikarboksylowych (tereftalowego, ftalowego oraz izoftalowego), których cykle wiązań wodorowych ugrupowań (COOH)₂ sprzężone wibronowo są poprzez duże układy π -elektronowe, dowiodło, iż w tych przypadkach mogą mieć miejsce wyjątkowo silne oddziaływania kooperatywne pomiędzy nawet odległymi wiązaniami wodorowymi.

W ujęciu zaproponowanego modelu teoretycznego dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu” – w przybliżeniu „superdimeru” – możliwym było zinterpretowanie niekonwencjonalnych efektów izotopowych H/D, polegających na nielosowym rozkładzie protonów i deuteronów nie tylko w obrębie cykli wiązań wodorowych, ale także w dłuższych fragmentach łańcuchów zasocjowanych molekuł. Wy tłumaczony został efekt wpływu deuterowania w obrębie pierścieni aromatycznych na efektywność wymiany izotopowej H/D w mostkach wodorowych kryształów kwasu tereftalowego. Ponadto, na gruncie zaproponowanego modelu wytłumaczyć można wybrane własności fizykochemiczne kryształów molekularnych kwasu tereftalowego – ich wysoką temperaturę topnienia oraz ograniczoną rozpuszczalność w rozpuszczalnikach polarnych. Rzeczony model został zweryfikowany w toku spektroskopowych badań kryształów mono- oraz policyklicznych kwasów dikarboksylowych o charakterze alicyklicznym i alkiloaromatycznym.

Badania spektroskopowe w podczerwieni kryształów siedmiu izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych ujawniły, iż dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” nie są wyłącznie odpowiedzialne za efektywność procesów wymiany izotopowej H/D. Ekstremalnie wysoka pasywność kryształów izomerów „1,3” i „1,6” powiązana została z wysoką barierą energii reakcji wymiany izotopowej H/D, w związku z koniecznością odaromatyzowania pierścieni aromatycznych produktów przejściowych.

Rola symetrii, determinującej podatność na wymianę izotopową H/D pozostałych izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych („1,4”, „2,3”, „1,5”, „2,6”, „1,7”) polega na limitowaniu energii oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu”, w następstwie różnic w rozkładzie gęstości elektronów π w pozycjach α i β , jak i we względnej odległości pomiędzy grupami karboksylowymi (podstawienie jednego lub dwu pierścieni).