



dr hab. Ewa Juszyńska-Gałązka, prof. IFJ PAN

Kraków, 1.07.2024

Instytut Fizyki Jądrowej PAN

ul. E. Radzikowskiego 152

31-342, Kraków

Ocena pracy doktorskiej mgr Natalii Soszki

Rozprawa doktorska mgr Natalii Soszki pt. *Wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na zachowanie alkoholi monohydroksylowych w układach litych i materiałach nanoporowatych*, pod kierunkiem dr hab. Barbary Hachuty, prof. UŚ, i dr hab. Magdaleny Tarnackiej prof. UŚ, poświęcona jest badaniom materii miękkiej zarówno dla form objętościowych (ang. bulk), jak i w różnych ograniczeniach przestrzennych w postaci cienkich warstw i matryc nanoporowatych. Głównym celem pracy było określenie wpływu budowy molekuł monoalkoholi na ich zdolności asocjacyjne z uwzględnieniem oddziaływań międzymolekularnych w zależności od formy przygotowania próbki. Nadto, wykazano istnienie nieodwracalnie zaadsorbowanej przyściankowej warstwy molekuł dla próbek substancji umieszczonych w ograniczonej geometrii. Praca była realizowana w ramach grantu NCN.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska to cztery publikacje (wraz z oświadczeniami współautorów), będące cyklem prac poświęconych badaniom szklotwórczych monohydroksyalkoholi w różnych formach przygotowanych do badań próbek. Cykl wieloautorskich prac powstał we współpracy z naukowcami ze śląskich ośrodków badawczych. Zapewniło to wnikliwy opis fizykochemicznych własności wielu substancji molekularnych. W dorobku publikacyjnym mgr Soszka posiada dodatkowo 4 publikacje. Wszystkie publikacje są wysoko punktowane i opublikowane w bardzo dobrych czasopiśmie naukowych z listy filadelfijskiej. Doktorantka uczestniczyła w dwóch międzynarodowych konferencjach i ogólnopolskim seminarium naukowym, na których prezentowała wyniki swoich badań w formie wystąpienia ustnego i plakatów naukowych.

Dysertacja składa się z przewodnika z pięcioma głównymi rozdziałami tj. wstępu, omówienia otrzymanych wyników z trzema podrozdziałami, podsumowania, treści czterech artykułów wraz z oświadczeniami współautorów oraz bogatej bibliografii. Charakterystyka fizykochemiczna substancji materii miękkiej zarówno w postaci litej jak i w ograniczeniach nanoprzestrzennych jest istotna pod względem poznawczym i aplikacyjnym. Ponadto, stan szklisty to wciąż nie do końca scharakteryzowany termodynamiczny stan. Poszukiwanie nowych materiałów szklotwórczych ma ogromne znaczenie aplikacyjne (np. w badaniach farmaceutyków, szczególnie zmian konformacyjnych tworzących je molekuł czy samej ich przyswajalności przez organizmy żywe).



Niniejsza dysertacja zawiera opis własności fizykochemicznych dla wybranych rodzin monohydroksyalkoholi, tj. alkoholi aromatycznych i alkoholi cykloheksylowych. Wybrano alkohol benzytowy oraz jego pięć pochodnych o różnej długości łańcucha alifatycznego przyłączonego do pierścienia fenyłowego $C_6H_5-C_xH_yOH$ dla $x = 1-7$, $y = 2-14$ oraz cztery monohydroksyalkohole cykliczne (alkohole cykloheksylowe) $C_6H_{11}-C_xH_yOH$ dla $x = 1-4$, $y = 2-8$.

Warunki steryczne położenia grupy funkcyjnej -OH w elastycznym łańcuchu alifatycznym są sprzyjające do tworzenia się słabych oddziaływań międzymolekularnych. Obecność wiązania wodorowego sprzyja witrifikacji substancji polarnych. Wzajemnie uzupełniającymi metodami eksperymentalnymi wykorzystanymi do określenia polimorfizmu i zmian dynamiki wybranych monohydroksyalkoholi były: różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) – dotyczy prac: P1, P2, P3; fourierowska spektroskopia absorpcyjna w zakresie podczerwieni (FTIR) – dotyczy prac: P1, P2, P3, P4; spektroskopia Ramana – dotyczy pracy P4; dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD) – dotyczy prac: P1, P2; szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (BDS) – dotyczy prac: P1, P2, P3. Ponadto, w pracy P2 zawarte zostały wyniki z wykorzystania metody wiszącej kropli (PD), a w pracy P3 opisano rezultaty pomiarów kąta zwilżania. Charakterystykę powierzchni próbek wykonano z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) – dotyczy pracy P3. Natomiast, wyniki uzyskane przy zastosowaniu ww. metod eksperymentalnych zostały wzbogacone o „teoretyczne” obliczenia *ab-initio* – dotyczy pracy: P2 i P4 oraz symulacje dynamiki molekularnej – dotyczy pracy P4.

Wpływ długości łańcucha alkilowego na własności fizykochemiczne, w tym określenie wzajemnej korelacji oddziaływań dyspersyjnych i wiązań wodorowych dla alkoholu benzyłowego i jego pięciu homologów opisano w publikacji P1. Badania strukturalne wykazały stopniowy wzrost lokalnego porządku wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego. Parametry głównego piku dyfrakcyjnego (położenie i szerokość połówkowa) wykazywały jego niesystematyczne zachowanie. Natomiast wyniki badań dynamiki z wykorzystaniem spektroskopii oscylacyjnej wykazały, że stopień asocjacji i energia aktywacji dysocjacji rosną wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego. Procesy relaksacyjne obserwowane w pomiarach BDS wykazały niemonotoniczną zmienność współczynnika korelacji Kirkwooda wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego, co wskazuje na konkurencję między oddziaływaniami niepolarną i polarną części cząsteczek alkoholi aromatycznych. Również wykazano, że wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego powierzchni molowej entropii wzrasta. Jej wartość dla badanych alkoholi jest podobna jak dla alkanów, tj. poniżej $25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, co wskazuje na supresję uporządkowania powierzchni dla pochodnych alkoholu benzyłowego o długim łańcuchu alkilowym. W badanych monohydroksyalkoholach krótkozasięgowe uporządkowanie ich molekuł silnie skorelowane jest z dynamiką wewnątrz- i międzycząsteczkową.



W publikacji P2 wykazano wpływ aromatyczności, czyli efektu zawady przestrzennej (poprzez obecność pierścienia cyklicznego lub aromatycznego) na proces samoasocjacji dla wszystkich dziesięciu rozważanych substancji. Badania dynamiki w zakresie podczerwieni wykazały istotne różnice w stopniu asocjacji, energii aktywacji dysocjacji oraz jednorodności supramolekularnych nanoasocjatów. Świadczy to, że pierścień fenyłowy wywiera silniejsze oddziaływanie steryczne na samoorganizację molekuł niż w przypadku alkoholi cykloheksylowych. Ponadto, badania strukturalne XRD potwierdziły identyczną zależność dla heterogeniczności w organizacji cząsteczek (alkohole aromatyczne wskazują większą heterogeniczność niż alkohole cykliczne). Zmiany w procesie samoasocjacji alkoholi znalazły także odzwierciedlenie w różnicach w dynamice molekularnej klastrów z wiązaniami wodorowymi. Również takie zachowanie widoczne jest we współczynniku Kirkwooda charakteryzującego długozasięgową korelację pomiędzy dipolami. Jego wartość jest wyższa dla cyklicznych alkoholi w porównaniu do wartości otrzymanych dla aromatycznych alkoholi. Wykazano, że warstwy powierzchniowe aromatycznych alkoholi są bardziej zorganizowane niż warstwy utworzone przez alkohole cykliczne.

Wykazano wpływ przestrzennego ograniczenia geometrycznego na proces asocjacji w alkoholach posiadających znaczną zawadę przestrzenną. W publikacji P3 opisano wyniki właściwości termicznych i dynamicznych, interakcje międzycząsteczkowe gospodarz-gość oraz zwilżalność szeregu pochodnych alkoholu benzyłowego infiltrowanych do mezoporów krzemionki natywnej i silanizowanej (o średnicy porów $d \sim 5$ nm). Dane kalorymetryczne wykazały występowanie dwóch temperatur witrifikacji monoalkoholi. Co ważne, wokół temperatury wykrywanej w wyższych temperaturach (T_g , międzyfazowa) dla wszystkich układów zaobserwowano silne odchylenie w przebiegu temperatury czasu relaksacji procesu głównego. Ponadto ujawniono dodatkowy tryb niezwiązany z ruchliwością warstwy międzyfazowej i cząsteczek rdzenia. Przypuszczalnie można to powiązać albo z powolnym procesem Arrheniusa, albo z ruchliwością struktur związanych z wiązaniami wodorowymi. Ponadto badania FTIR wykazały, że zastosowane nanoograniczenie miało niewielki wpływ na siłę wiązań wodorowych, ale wpłynęło na rozmieszczenie wiązań wodorowych (HB), w tym „nową” populację HB, i stopień asocjacji. Dodatkowo po raz pierwszy obliczone zostały wartości energii aktywacji procesu dysocjacji alkoholi aromatycznych w mezoporach, które okazały się niższe w porównaniu do oszacowanych dla próbek masowych.

W publikacji P4 opisano właściwościami materiałów ograniczonych przestrzennie, na które wpływ mają zjawiska zachodzące na granicy warstw (warstwa przyścienna i wewnętrzna), zwłaszcza powstawanie nieodwracalnej warstwy adsorpcyjnej (IAL). W tym artykule przedstawiono nowatorskie podejście eksperymentalne, które wykazało istnienie IAL w dwóch homologach alkoholu benzyłowego infiltrowanych w różnych mezoporowatych matrycach krzemionkowych. Zaproponowana metodologia (oparta na odparowaniu) pozwoliła na wykrycie zmian w pasmach drgań rozciągających -OH i aromatycznych -CH na widmach absorpcyjnych, które uznano za dowód istnienia IAL. Taką interpretację



potwierdziły także symulacje dynamiki molekularnej (MD), które wykazały powstawanie znacznie silniejszych wiązań wodorowych pomiędzy alkoholami i nanoporami silanolowymi niż pomiędzy samymi alkoholami. Co więcej, obliczenia pozwoliły zidentyfikować dodatkowe niezwykle silne interakcje typu π - π pomiędzy pierścieniami fenyłowymi stabilizującymi warstwę międzyfazową. Symulacje MD rzucają także nowe światło na proces grupowania obu alkoholi w ograniczeniu przestrzennym. Dane symulacyjne i eksperymentalne przedstawione w tej pracy pozwoliły na znacznie głębsze zrozumienie procesów zachodzących na granicy faz - tworzenia IAL oraz zjawiska asocjacji na poziomie nanoskali.

Pytania, jakie nasuwają się po analizie rozważanych artykułów:

Jak dokonano wyboru funkcjonałów w obliczeniach *ab-initio*? W pracy P2 wykorzystano funkcjonał B3LYP, podczas gdy w pracy P4 użyty został funkcjonał B97M-D4 w celu optymalizacji geometrii zarówno izolowanych molekuł jak i klastrów.

Jaka jest siła wiązań wodorowych? Czy wraz ze wzrostem ilości molekuł w klastrach ta siła ulega zmianie?

Czy teoretyczne widma absorpcyjne porównane z widmami eksperymentalnymi pokazałyby wprost jaka populacja klastrów jest w danym stanie termodynamicznym i odpowiedniej temperaturze najbardziej energetycznie korzystna?

Czy istnieje korelacja pomiędzy asymetrią wysokoczęstotliwościowego pasma rozciągającego grupy hydroksylowej a debajowskim kształtem procesów relaksacyjnych?

Jak wpływają zmiany konformacyjne łańcuchów alkilowych na siłę wiązania wodorowego?

Czy dla omawianych substancji zmiany obserwowane pod wpływem zmian temperatury nie zależą od szybkości ogrzewania/ochładzania próbki? W pomiarach kalorymetrycznych stosowano standardową szybkość zmiany temperatury, tj. 10 K/min w sposób ciągły, podczas gdy zarówno badania spektroskopowe FTIR, BDS i strukturalne to pomiar w zadanej temperaturze. Czy z tego powodu otrzymano różne wartości T_g (poza alkoholem o akronimie 4C1B)?

Doktorantka zaobserwowała efekt parzysto nieparzysty dla zmian w sile wiązań wodorowych dla alkoholi aromatycznych. Czy ten efekt występuje również dla innych parametrów dla badanych alkoholi monohydroksylowych?

Jaki jest aplikacyjny kontekst badanych alkoholi?

Wg jakiej nomenklatury związki typu $C_6H_5CH_2OH$ i jego homologi są nazywane alkoholami fenyłowymi?

We wzorze 1 (strona 23), parametr ΔS został podpisany jako entalpia procesu dysocjacji. Czy na pewno jest to entalpia, a nie entropia?

Zawartość merytoryczna dysertacji i jej walory poznawcze w zakresie szkółtwórczych substancji w postaci litej, cienkich warstw jak i w matrycach nanoporowatych, stanowią kompendium wiedzy na temat wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na zachowanie alkoholi monohydroksylowych w różnych ograniczeniach przestrzennych. Dowodem tego są publikacje w czasopismach naukowych o wysokim IF, w których Doktorantka jest pierwszym



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

autorem. Przedstawiona do recenzji rozprawa oparta jest na bogatym i obszernym materiale doświadczalnym, zawiera analizę wyników z wykorzystaniem najnowszej literatury i w pełni spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r., poz. 742 z późn. zm.). Z pełnym przekonaniem wnoszę do Wysokiej Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr Natalii Soszki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


Ewa Juszyńska-Gałązka