

Dr hab. Maciej Ptak, prof. INTiBS PAN
Oddział Spektroskopii Optycznej
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu
M.Ptak@intibs.pl

Wrocław, 25.05.2024

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Joanny Grelskiej

pt. „*Wpływ budowy molekularnej oraz warunków termodynamicznych na strukturę supramolekularną alkoholi monohydroksylowych*”

wykonanej pod kierunkiem **prof. dr. hab. Sebastiana Pawlusa** oraz **dr inż. Karoliny Jurkiewicz** w Instytucie Fizyki im. Augusta Chełkowskiego Uniwersytetu Śląskiego

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr Joanny Grelskiej pt. „*Wpływ budowy molekularnej oraz warunków termodynamicznych na strukturę supramolekularną alkoholi monohydroksylowych*”. Stanowi ona zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie trzech artykułów naukowych oraz jednej publikacji w formie komentarza. Dysertacja skupia się na badaniu procesów asocjacji cząsteczek wybranych prostych i rozgałęzionych monohydroksylowych alkoholi alifatycznych oraz ich analogów posiadających w swojej budowie grupę cykloheksylową lub fenylową. Związki te zostały wybrane jako układy modelowe służące do badania właściwości słabych oddziaływań międzycząsteczkowych, tj. wiązań wodorowych $\text{OH}\cdots\text{O}$, oddziaływań $\text{OH}\cdots\pi$ lub $\pi\cdots\pi$, oraz ich zdolności do tworzenia klastrów w warunkach pokojowych jak również w wyniku działania zewnętrznych bodźców – temperatury i ciśnienia.

Tematyka podjęta przez Dyplomantkę jest istotna dla zrozumienia procesów asocjacji, które powszechnie występuje w organizmach zbudowanych głównie z wody oraz związków bogatych w grupy aminowe, hydroksylowe, karboksylowe, amidowe, itp. Wiązania wodorowe stanowią bowiem bardzo ważny typ oddziaływań, gdyż odpowiedzialne są np. za stabilizację struktury polisacharydów lub podwójnej helisy DNA, a także tworzenie struktury drugorzędowej białek, od której zależy ich czynność biologiczna. Badania prowadzone przez Panią Grelską przyczyniają się do lepszego zrozumienia procesów organizacji molekularnej. Uważam, że zakres tematyczny podjętych prac jest aktualny oraz ważny dla interdyscyplinarnego środowiska naukowego obejmującego nauki chemiczne oraz fizyczne.

Głównym celem pracy doktorskiej jest dowiedzenie, że niewielkie cząsteczki alkoholi monohydroksylowych stanowią dobry układ modelowy w badaniach procesów asocjacji, gdyż nie ulegają łatwo krystalizacji, posiadają prostą budowę oraz tylko jedno centrum donorowo-akceptorowe w cząsteczce. Jego otoczenie chemiczne wpływa na zdolność cząsteczek do łączenia się w większe grupy. Autorka postawiła sobie za cel skorelowanie budowy cząsteczki alkoholu (długości i rozgałęzienia łańcucha węglowego, rodzaju i położenia podstawników, a także pozycji grupy hydroksylowej) oraz mocy wiązań wodorowych na formowanie i kształt asocjatyw, również

w funkcji temperatury i ciśnienia. Do realizacji wskazanych celów Doktorantka wykorzystwała metody pomiaru szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej w kapilarach w układzie laboratoryjnym oraz w komorze diamentowej z użyciem promieniowania synchrotronowego. Wszystkie uzyskane wyniki eksperymentalne zostały porównane z wykonanymi symulacjami metodą dynamiki molekularnej w różnych polach siłowych, a także dla zmiennych parametrów symulacji oraz termodynamicznych.

Ogólny układ pracy jest logiczny, przejrzysty i zgodny z wymaganiami stawianymi dysertacjom. Praca napisana jest w języku polskim, liczy 94 strony i jest podzielona na trzy rozdziały z załączonymi trzema artykułami naukowymi wraz z suplementami oraz jednej publikacji w formie komentarza. Część opisowa pracy zawiera 10 rysunków oraz cytowania pochodzące z 33 źródeł literaturowych. Dobór przytaczanych tekstów w autoreferacie jest właściwy oraz świadczący o aktualności poruszanych zagadnień i bardzo dobrej znajomości tematu przez Panią Grelską, ale w mojej opinii jest jednak dość skromny.

Pracę otwierają Spis treści oraz Podziękowania. Następnie znajduje się jednostronicowe Streszczenie, w którym Autorka błędnie napisała, że asocjacja zachodzi m.in. w „białkach tworzących DNA”. Podobne stwierdzenie, „białka tworzące łańcuch DNA”, pojawia się we Wstępie (str. 5). Cząsteczki kwasu deoksyrybonukleinowego (DNA) nie są zbudowane z białek, ale z zasad azotowych przyłączonych do zestryfikowanych cząsteczek deoksyrybozy kwasem fosforowym.

Fragment opisowy autoreferatu otwiera czternastostronicowy rozdział I (Wstęp) podzielony na pięć części. Pierwsza z nich, cz. A (Motywacja) w sposób wyczerpujący definiuje cele pracy doktorskiej. W cz. B (Dokonania naukowe), Autorka wypunktowuje poruszone w pracy cztery problemy badawcze: (i) określenie wpływu budowy cząsteczki alkoholu na morfologię supramolekularną klastrów, (ii) wyznaczenie różnic uporządkowania w zależności od rodzaju występujących oddziaływań, (iii) zdefiniowanie wpływu temperatury i ciśnienia na morfologię klastrów oraz (iv) oznaczenie wpływu ciśnienia na konformację cząsteczek. W mojej ocenie fragment ten powinien znaleźć się w cz. A. Następnie Autorka wypunktowuje swój dorobek naukowy. Muszę przyznać, że jest imponujący jak na osobę, która dopiero zaczęła swoją karierę. Obejmuje on łącznie 26 publikacji naukowych w wysokopunktowanych czasopismach, pięć prezentacji ustnych i dwie posterowe na międzynarodowych lub krajowych konferencjach. Ponadto Pani Grelska odbyła sesje pomiarowe w ośrodkach synchrotronowych we Francji oraz Stanach Zjednoczonych. Znajduje się tu również informacja, że Doktorantka była wykonawczynią w projekcie OPUS pt. „Wysokociśnieniowe badania spektroskopowe i dyfrakcyjne jako klucz do zrozumienia osobliwego zachowania asocjujących cieczy z wiązaniami wodorowymi i oddziaływaniami van der Waalsa”. W cz. C (Badane substancje), Pani Grelska przedstawia wybrane cząsteczki alkoholi, które poddano analizie, a w cz. D (Metody eksperymentalne), dokładnie opisuje stosowaną aparaturę i metodykę pomiarów rentgenowskich. Ostatnia cz. E (Symulacje komputerowe), poświęcona jest, w mojej ocenie, zbyt lakonicznemu opisowi wykonanych obliczeń metodą dynamiki molekularnej.

Rozdział II (Wyniki i dyskusja) jest również podzielony na pięć podrozdziałów, w których podsumowane są najważniejsze wnioski z przeprowadzonych eksperymentów i obliczeń. W cz. A, (Wpływ budowy molekularnej na proces asocjacji), cz. B (Agregacja związków z pierścieniem węglowym), cz. C (Czas życia wiązań wodorowych w klastrach) oraz w cz. D (Zmienne warunki

termodynamiczne w układzie), Doktorantka kolejno opisuje najważniejsze rezultaty publikacji P1–P4. Rozdział ten kończy cz. E (Podsumowanie), będące syntetycznym opisem poprzednich części.

Rozdział III stanowią teksty publikacji P1–P4 wraz z ich suplementami oraz oświadczeniami współautorów publikacji o udziale w powstawaniu manuskryptów:

[P1] J. Grelska, K. Jurkiewicz, A. Burian, S. Pawlus, *Supramolecular structure of phenyl derivatives of butanol isomers*, J. Phys. Chem. B 126 (2022) 3563–3571;

[P2] J. Grelska, K. Jurkiewicz, A. Nowok, S. Pawlus, *Computer simulations as an effective way to distinguish supramolecular nanostructure in cyclic and phenyl alcohols*, Phys. Rev. E 108 (2023) 024603;

[P3] J. Grelska, *Comment on “Universal features in the lifetime distribution of clusters in hydrogen-bonding liquids” by I. Jukić, M. Pożar, B. Lovrinčević and A. Perera*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2021, 23, 19537, Phys. Chem. Chem. Phys. 26 (2024) 5713–5716;

[P4] J. Grelska, L. Temleitner, C. Park, K. Jurkiewicz, S. Pawlus, *High-pressure and temperature effects on the clustering ability of monohydroxy alcohols*, J. Phys. Chem. Lett. 15 (2024) 3118–3126.

Prace P1, P2 oraz P4 są wieloautorskie, natomiast praca P3 jest jednoautorska. We wszystkich Pani Grelska jest główną autorką i pełni również rolę autorki lub współautorki korespondencyjnej.

Wśród bardzo drobnych uwag merytorycznych w pracy doktorskiej Pani Grelskiej chciałbym wymienić:

- Stwierdzenie, że cząsteczka alkoholu fenylo-*tert*-butylowego jest sferyczna jest niepoprawne (str. 20).
- Określenie dotyczące pozycji grupy hydroksylowej w łańcuchu alifatycznym, określane jako „blisko pierścienia”, „na końcu łańcucha węglowego” lub „w środku molekuly lub blisko pierścienia” jest nieprecyzyjne (str. 10, 11, 26). Radziłbym stosować i podawać poprawną numerację atomów w łańcuchu węglowym.
- Rys. 10 jest zbędny, gdyż nie jest poprawnie podpisany. W obecnej wersji nic nie wnosi do rozdziału II.
- Pomiar widm IR w publikacji P2 zapewne wykonywano na kryształach CaF_2 a nie na szkle CaF_2 (str. 59).
- Na podstawie lektury nie jestem przekonany, że słabe pasmo IR obserwowane poniżej 3600 cm^{-1} na rys. S2 (str. 60) wynika z drgań rozciągających OH zaangażowanych w oddziaływanie $\text{OH}\cdots\pi$. Na wzorcowych widmach IR obu izomerów alkoholi fenyloetylowych rozcieńczonych w CCl_4 są obserwowane bardzo intensywne pasma powyżej 3600 cm^{-1} . Na widmach czystych alkoholi ich liczba falowa się obniża i spada intensywność, dlatego w mojej ocenie jest to dowód, że pasmo to należałoby przypisać do drgań rozciągających niezasocjowanych grup OH.

Muszę stwierdzić, że lektura autoreferatu Pani Grelskiej byłaby przyjemniejsza, gdyby nie znaczna ilość usterek technicznych i językowych:

- Pierwsza moja uwaga dotyczy nomenklatury badanych alkoholi. Na str. 11 pojawia się informacja, że nazwy alkoholi w pracy zostały zapisane w języku angielskim, gdyż tak jest w publikacjach P1–P4. Nie rozumiem celowości tego zabiegu, ponieważ w dalszych częściach pracy stosowane są polskie lub spolszczone nazwy angielskie, np. „etanol” (str. 7, 10), „butanole” (str. 7, 10, 19, 20), „heksanole” (str. 7, 23, 24), „2-ethyl-1-hexanolu” lub „2-methyl-3-hexanolu” (str. 25). Z kolei w opisie rys. 4 (str. 14) pojawia się angielska nazwa cykloheksanu, który nie był tematem publikacji P1–P4.
- Brakujący łącznik w nazwie *iso*-butanol na str. 10, w opisie rys. 1 (str. 16) oraz rys. 3 (str. 13).
- Zamienne stosowanie dwóch systemów nazewnictwa – zwyczajowego lub nomenklatury z zastosowaniem reguł IUPAC. Czy nie łatwiej byłoby nazwać fenyłowe pochodne butanoli konsekwentnie ze stosowaniem przedrostków (*n*-, *izo*-, *sec*-, itp.), np. 3-fenylo-*sec*-butanol zamiast 3-fenylo-2-metylo-1-propanol lub fenylo-*tert*-butanol zamiast 1-fenylo-2-metylo-2-propanol, itd.?
- Zamienne stosowanie języka polskiego, angielskiego lub obu w opisach rys. 3 (str. 13), 4 (str. 14), 7 (str. 16), 8 (str. 17) oraz 10; skrót „no.” zamiast „nr” (str. 10); nazwanie grafik „figurami” na rys. 10 (str. 27).
- Czy nie byłoby wygodniej wprowadzić polskie określenia dla pojęć „prepeak”, „dimer peak”, „cluster peak” oraz „topology peak”?
- Błędy typograficzne w postaci spójników i przyimków na końcu wierszy.
- Literówki, np. „Przegorzaly” na str. 9.
- Brak indeksów dolnych na liście publikacji na str. 91.

Autorka nie uchroniła się również od licznych błędów stylistycznych, powtórzeniowych oraz interpunkcyjnych.

W związku z lekturą pracy doktorskiej, chciałbym poruszyć następujące kwestie podczas publicznej obrony:

- Czy wyznaczała Pani energię wiązań wodorowych dla różnych badanych alkoholi?
- Czym się Pani kierowała definiując kąty płaskie służące do określania konformacji pochodnych alkoholu butylowego P1? Czy nie byłoby lepiej zastosować kąty torsyjne (dwuścienne)?
- W publikacji P2 udowodniła Pani, że korzystniejsza jest konformacja krzesłowa pierścienia cykloheksyloвого. Nie wspomina Pani jednak, czy łańcuch węglowy znajduje się w pozycji aksjalnej czy ekwatorialnej pierścienia. Czy obliczała Pani energie poszczególnych konformerów?
- Alkohol 1-fenyloetylowy jest związkiem optycznie czynnym. Czy wyniki symulacji dynamiki molekularnej pozwalają Pani wyznaczyć stosunek zawartości stereoizomerów *S* oraz *R* (konfiguracja absolutna)?

Reasumując, uważam że Dyplofantka wybrała odpowiednie związki modelowe, a także przeprowadziła badania eksperymentalne, symulacje oraz dyskusję w taki sposób, że poprawnie zrealizowała postawione cele badawcze. Niewątpliwie praca posiada element nowatorskości i przyczynia się do pogłębienia stanu wiedzy na temat zjawiska asocjacji w cieczech. Za największe osiągnięcia Doktorantki uważam:

- Określenie natury występowania i parametrów tzw. przedpiku obserwowanego na dyfraktogramach rentgenowskich badanych alkoholi w zależności od budowy cząsteczki alkoholu.
- Zdefiniowanie relacji pomiędzy kształtem klastrów alkoholi monoohydroksylowych w zależności od położenia i sąsiedztwa grupy hydroksylowej w cząsteczce.
- Wyznaczenie czasów życia wiązań wodorowych w różnych typach klastrów.
- Określenie istoty słabych oddziaływań $\text{OH} \cdots \pi$ lub $\pi \cdots \pi$ na proces tworzenia klastrów.
- Wyjaśnienie wpływu ciśnienia oraz temperatury na właściwości klastrów.

Niewątpliwie, przedłożona do recenzji praca doktorska wyraźnie potwierdza szeroką wiedzę Doktorantki oraz prezentuje oryginalne i nowatorskie rozwiązanie postawionego problemu badawczego. Zawiera wartościową wiedzę na temat istoty procesów asocjacji alkoholi przy użyciu szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej oraz metod symulacji dynamiki molekularnej. Doktorantka biegle porusza się w zakresie badań eksperymentalnych i teoretycznych układów supramolekularnych. Pani Grelska wykazała ogromną wiedzę w zakresie modelowania badanych układów i chciałbym zauważyć, że współtworzyła również oprogramowanie komputerowe niezbędne do przeprowadzenia symulacji. Obliczenia są wykonane bardzo porządnie i metodycznie. Nie ma wątpliwości co do wiodącego udziału Doktorantki w prezentowanych badaniach oraz w powstawaniu publikacji. Ponadprzeciętny dorobek Autorki dowodzi, że jest gotowa do dalszych etapów kariery naukowej. Pomimo pewnych niedociągnięć techniczno-językowych, pracę doktorską Pani Grelskiej oceniam wysoko. Wskazane przez mnie usterki nie mają wpływu na wartość merytoryczną.

Praca doktorska Pani mgr Joanny Grelskiej spełnia wymagania nakładane na prace doktorskie w ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (D. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). W związku z powyższym, wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Wydziału Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Pani mgr Joanny Grelskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Maciej Ptak

A handwritten signature in blue ink that reads "Maciej Ptak".

