

STRESZCZENIE

Celem rozprawy doktorskiej było określenie wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na zachowanie alkoholi monohydroksylowych zarówno jako układów litych oraz infiltrowanych do mezoporowatych matryc wykonanych z tlenku krzemu(IV). Badania przeprowadzone zostały na dwóch grupach alkoholi monohydroksylowych, tj. alkoholach fenyłowych oraz alkoholach cykloheksylowych. Aby uzyskać pełen obraz zachowania wspomnianych substancji wykorzystano szereg metod badawczych: spektroskopię w podczerwieni, szerokopasmową spektroskopię dielektryczną, różnicową kalorymetrię skaningową, dyfrakcję rentgenowską, spektroskopię Ramana, rozszerzone o badania kątów zwilżania, napięcia powierzchniowego, mikroskopowe, a także o symulacje dynamiki molekularnej.

Przeprowadzone eksperymenty dla alkoholi fenyłowych (jako układów litych) wskazują na wpływ długości łańcucha alifatycznego na ich asocjację, co obserwowane było poprzez zmiany we właściwościach strukturalnych, spektroskopowych, termicznych, dielektrycznych i powierzchniowych alkoholi wraz z wydłużaniem łańcucha alifatycznego. Skrajne wartości obserwowanych zmian pojawiały się w środku serii długości łańcucha, co sugeruje zmianę mechanizmu asocjacji molekuł. Większa separacja pomiędzy grupą hydroksylową a pierścieniem aromatycznym powodowała lepszą asocjację alkoholi, co widoczne było m.in. w wartościach stopnia asocjacji czy energii aktywacji procesu dysocjacji cząsteczek. Porównując zachowanie alkoholi aromatycznych z ich cykloheksylowymi odpowiednikami widoczne były różnice w tworzących się strukturach supramolekularnych. Badania strukturalne, spektroskopowe oraz dielektryczne wskazały na zmiany w sile i populacji tworzących wiązań wodorowych, co sugeruje, że zamiana pierścienia aromatycznego na cykloheksylowy prowadzi do lepszej asocjacji molekuł.

Wyniki eksperymentów dla alkoholi fenyłowych infiltrowanych do natywnych i silanizowanych mezoporów krzemionkowych ($d = 4 - 5$ nm) wykazały wpływ ograniczenia przestrzennego na zachowanie asocjacyjne badanych układów. W toku badań kalorymetrycznych zaobserwowano dwa przejścia szkliste, a co więcej, badania dielektryczne wskazały na obecność dodatkowego procesu relaksacji. Dodatkowo, badania w podczerwieni wykazały zahamowanie procesu asocjacji alkoholi w mezoporach, a wszystkie wyniki badań pokazały, iż odmienne zachowania alkoholi w ograniczeniu przestrzennym wynikają z obecności cząsteczek związanych z powierzchnią membran, tworzących tzw. warstwę przyściankową. Co więcej, aby pogłębić wiedzę na temat wspomnianej warstwy,

przeprowadzono dodatkowe badania z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni, opierające się na rejestrowaniu widm w trakcie odparowywania alkoholu z membran. Tak przeprowadzony eksperyment pozwolił na zaobserwowanie zmian w strukturach subtelnych pasm drgań rozciągających zarówno grup -OH jak i -CH, co wynikało z tworzenia się zaadsorbowanej na powierzchni mezoporów warstwy molekuł alkoholu. Eksperymentalne wyniki zostały również skorelowane z symulacjami dynamiki molekularnej, które także wskazywały na tworzenie się silnie zaadsorbowanej warstwy tworzącej się poprzez wiązania wodorowe, stabilizowanej dodatkowo przez oddziaływania π - π .

Przedstawione wyniki badań wskazały na wpływ dodatkowych oddziaływań na zachowania asocjacyjne alkoholi monohydroksylowych zarówno jako układów litych, a także ograniczonych przestrzennie. Praca doktorska wnosi nowy wkład do obecnej wiedzy na temat oddziaływań międzycząsteczkowych, zjawiska asocjacji oraz wpływu ograniczenia przestrzennego. Co więcej, badanie te mogą przyczynić się do rozwoju nowych nanomateriałów posiadających unikalne właściwości, mających potencjalnie duże zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu.