



Prof. dr hab. Kazimierz Orzechowski
Wydział Chemii
Uniwersytet Wrocławski

Wrocław, 30.06.2024

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Natalii Soszki

W dniu 23.04.2024 Rada Naukowa Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego powołała mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr Natalii Soszki zatytułowanej *Wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na zachowanie alkoholi monohydroksylowych w układach litych i materiałach nanoporowatych*. Promotorami pracy są Pani dr hab. Prof. UŚ Barbara Hachuła z Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego i Pani dr hab. Prof. UŚ Magdalena Tarnacka z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego. Rozprawa Doktorska jest cyklem czterech prac opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Zbiór prac opatrzony jest autoreferatem Doktorantki. Prace będące podstawą doktoratu są wieloautorskie, jednak we wszystkich pracach mgr Soszka jest pierwszym autorem. Współautorzy podpisali oświadczenia o ich wkładzie do opublikowanych prac. Z oświadczeń Doktorantki i Współautorów wynika, że Doktorantka brała udział głównie w przygotowaniu przeglądu literaturowego, przygotowaniu próbek, pomiarach IR, brała też udział w interpretacji wyników i tworzeniu manuskryptów. Z oświadczeń nie wynika, aby Doktorantka była liderką prowadzonych zadań, jest to jednak często spotykany sposób prowadzenia badań w dużych grupach badawczych. Doktorantka była niewątpliwie współautorem, który potrafił utrzymać współpracę z dużą grupą naukowców o dosyć różnych zainteresowaniach i celach badawczych. Jest to docenione przez współautorów poprzez powierzenie mgr Soszce pierwszego miejsca wieloautorskich prac. Z tego względu traktuję wkład Doktorantki jako wiodący w pracach przedstawionych jako doktorat.

Praca była nadzorowana przez dwie promotorki: Prof. Barbarę Hachułę z Instytutu Chemii i Prof. Magdalenę Tarnacką z Instytutu Fizyki. Doktorat wpisuje się obszar zainteresowań naukowych obu Pań Promoterek, zaś ich pozycja naukowa i doświadczenie są



gwarantem dobrej, rzetelnej pracy. Uwagę moją zwróciła współpraca między dwoma instytutami Uniwersytetu Śląskiego, Instytutem Chemii i Instytutem Fizyki. Moim zdaniem ścisła współpraca przedstawicieli różnych, choć pokrewnych dyscyplin jest najlepszą drogą do prowadzenia badań. Przypuszczam, że właśnie wspomniana współpraca jest powodem, że autorami niektórych prac jest aż 12 osób. Jest to jednak znak naszych czasów i wynik wymogów formalno-administracyjnych, którym się poddajemy.

Przedstawienie rozprawy jako zbioru prac już pozytywnie ocenionych przez zewnętrznych recenzentów zdejmuje ze mnie nieco odpowiedzialności za ocenę poprawności badań i wniosków, bowiem prace te były już ocenione, prawdopodobnie poprawione w wyniku uwag recenzentów, były też uważnie czytane przez wielu współautorów. Z tego względu moja ocena choć będzie się opierała na opublikowanych pracach, to jednak autoreferat Doktorantki jako autorska wypowiedź na temat przeprowadzonych badań będzie istotną częścią analizy. Muszę stwierdzić, że oryginalne prace są znacznie bogatsze w treści i koncepcje naukowe niż autoreferat, rozumiem jednak, że jego rola jest stworzenie przewodnika po załączonych pracach, a nie ich powtarzanie.

Przystępując do formalnej oceny dostarczonych dokumentów, muszę podkreślić, że doktorat opiera się na czterech pracach opublikowanych bardzo dobrych czasopismach:

- [1]. N. Soszka, B. Hachuła, M. Tarnacka, E. Kamińska, J. Grelska, K. Jurkiewicz, M. Geppert-Rybczyńska, R. Wrzalik, K. Grzybowska, S. Pawlus, M. Paluch, K. Kamiński, **The Impact of the Length of Alkyl Chain on the Behavior of Benzyl Alcohol Homologues – the Interplay between Dispersive and Hydrogen Bond Interactions** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021, 23 (41), 23796 – 23807,
- [2]. N. Soszka, B. Hachuła, M. Tarnacka, J. Grelska, K. Jurkiewicz, M. Geppert – Rybczyńska, R. Wrzalik, K. Grzybowska, S. Pawlus, M. Paluch, K. Kamiński, **Aromaticity Effect on Supramolecular Aggregation. Aromatic vs. Cyclic Monohydroxy Alcohols**, *Spectrochim. Acta – Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2022**, 276, 121235
- [3]. N. Soszka, M. Tarnacka, B. Hachuła, M. Geppert – Rybczyńska, K. Prusik, K. Kamiński **The Impact of Interface Modification on the Behavior of Phenyl Alcohols within Silica Templates**, *J. Phys. Chem. C*, 2024,



[4]. N. Soszka, M. Tarnacka, B. Hachuła, P. Włodarczyk, R. Wrzalik, M. Hreczka, M. Paluch, K. Kamiński **The Existance of Strongly Bonded Layer in Associating Liquids within Silica Pores –the Spectral and Molecular Dynamics Study**, *Nanoscale*, 2024, 16, 6636-6647

Doktorat jest konsekwentnie skonstruowany wokół dwóch zasadniczych zagadnień badawczych. Pierwsze z nich dotyczy oceny charakteru i wielkości łańcucha węglowodorowego alkoholi pierwszorzędowych na ich asocjację, drugi analizowany problem to zmiana właściwości alkoholi po wprowadzeniu ich do matrycy krzemianowej zarówno natywnej jak i silanizowanej. Pytania badawcze są ciekawe i aktualne.

Wstęp literaturowy to dobrze napisany przewodnik dotyczący asocjacji długołańcuchowych alkoholi alifatycznych. Zasadniczy problem, który dostrzega również Autorka, to relacja między stosunkowo silnymi oddziaływaniami za pomocą wiązań wodorowych i słabymi oddziaływaniami, w których uczestniczą łańcuchy węglowodorowe. Do niedawna oddziaływania niespecyficzne były niedoceniane, jednak mogą one zadecydować o ważnych właściwościach alkoholi, szczególnie wtedy, kiedy alkohole stają się cząsteczkami o właściwościach amfifilowych. Doktorantka udowodniła, że dobrze orientuje się w tych zagadnieniach i potrafi nimi zainteresować czytelnika. Duża część wstępu poświęcona jest wpływowi ograniczenia przestrzennego na strukturę i właściwości alkoholi. Jest to ważny element pracy, ponieważ pozwala poznać w jakim momencie Doktorantka włączyła się do badań, jakie były wstępne założenia, a w konsekwencji poznać jakie są Jej osiągnięcia.

Pierwsza część pracy dotyczy badania 2 grup alkoholi. Pierwsza grupa to pochodne alkoholu benzyłowego o zwiększającej się odległości między pierścieniem fenyłowym, a grupą hydroksylową – związek o najdłuższym łańcuchu to 7-fenylo-1-heptanol. Druga grupa związków to pochodne cykloheksylometanolu o zwiększającej się odległości między pierścieniem cykloheksylowym i grupą hydroksylową – związek o najdłuższym łańcuchu to 4-cykloheksylo-1-butanol. Wybór związków jest ciekawy i daje możliwość ważnych porównań i wniosków dotyczących relacji między oddziaływaniami specyficznymi i niespecyficznymi. Na tym dużym zbiorze alkoholi wykonano liczne pomiary, a były to badania: rentgenograficzne, kalorymetryczne, spektroskopowe, dielektryczne i kąta zwilżania,



w dalszych pracach również mikroskopii elektronowej, widm Ramana i obliczeń metodą dynamiki molekularnej. Każda z tych metod dostarcza określonych informacji odnośnie badanych związków, jednak w niektórych przypadkach miałem wrażenie, że nie są one powiązane przejrzystą koncepcją i łańcuchem przyczynowo skutkowym. Wybór stosowanych metod był związany bardziej z możliwościami eksperymentalnymi, a nie z nadrzędną koncepcją. Jest to jednak naturalne w pracy wieloautorskiej, w której różne osoby odpowiadały za różne części badań.

Pomiary dyfrakcyjne były prowadzone zarówno w fazie ciekłej jak i w pobliżu temperatury zeszczenia lub krystalizacji. Autorka stwierdza, że ... różnice sugerują, iż wprowadzenie aromatyczności wprowadza większą heterogeniczność do struktury międzycząsteczkowej ... (str. 20). Jak rozumieć to stwierdzenie?

Wiele uwagi poświęca Autorka badaniom spektroskopowym analizując zakres drgań w obszarze drgań rozciągających grupy OH związanej i wolnej. Jest to klasyka badań nad wiązaniami wodorowymi. W pracach [1] i [2] badane są czyste alkohole w fazie ciekłej, zwane w pracy materiałami „litymi”. Nieco razi mnie takie tłumaczenie angielskiego zwrotu „bulk”, jednak nie potrafię zaproponować innego krótkiego określenia fazy objętościowej. Badania spektroskopowe były prowadzone w funkcji temperatury tylko dla czystych alkoholi. Szkoda, że Autorka nie pokusiła się o badania alkoholi w niepolarnych rozpuszczalnikach. Badania takie są łatwiejsze do interpretacji i dają dosyć jednoznaczne wyniki. Być może właśnie trudności doświadczalne spowodowały, że zaobserwowano spadek intensywności wolnego pasma OH wraz z wydłużaniem się łańcucha węglowodorowego w alkoholach zawierających pierścień cykloheksylowy, co można interpretować jako wzrost stopnia asocjacji. Jest to obserwacja nietypowa jak na zachowanie się alkoholi alifatycznych i być może badanie w niepolarnych rozpuszczalnika byłoby wskazane. Jestem przekonany, że Autorka zdaje sobie z tego sprawę, tym bardziej, że w pracy oryginalnej, a zwłaszcza w suplemencie, są informacje o badaniu FTIR roztworów alkoholi zawierających pierścień fenolowy, rozpuszczonych w CCl₄. Nieco zaskoczył mnie fragment na stronie 23, gdzie Autorka analizuje ilościowo wyniki badań spektroskopowych porównując intensywności pasm odpowiadających wolej i związanej grupie OH, co przypisuje stałej dysocjacji kompleksu z wiązaniem wodorowym. Parametr E_a jest nazwany energią aktywacji dysocjacji,



a w tym samym zdaniu określony jako „siła” jaką należy dostarczyć, aby rozerwać wiązanie wodorowe. Wydaje mi się, że zaszło tutaj pewne nieporozumienie. Z badań stanu równowagi nie można wyznaczyć energii aktywacji procesu. W przedstawionym wzorze E_a ma prawdopodobnie znaczenie entalpii dysocjacji. Nie można też E_a utożsamiać z siłą. Błąd dotyczący nazwania entalpii dysocjacji energią aktywacji jest niestety również w pracy oryginalnej będącej podstawą doktoratu. Ten element widocznie „umknął” nawet podczas wnikliwej korekty zarówno w pierwszej [1], drugiej [2], jak i trzeciej [3] pracy. Stwierdzenie wzrostu entalpii dysocjacji wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego uważam za istotny wynik. Odnośnie prac oryginalnych mam pewne zastrzeżenie dotyczące sposobu prezentacji. Bardzo dużo istotnych dla zrozumienia treści prac wyników jest umieszczonych w suplementach, które nie zostały dołączone. Oczywiście mogłem niezależnie pobrać je ze strony wydawnictw, jednak wato by było dołączać tego typu materiały do zbioru prac stanowiących podstawę doktoratu.

Ciekawy fragment badań alkoholi stanowią badania dielektryczne. Pomiary zostały wykonane w szerokim pasmie częstotliwości. Opis badań umieszczony w pracach oryginalnych jest nieco lepszy i znacznie bogatszy, niż opis zamieszczony w autoreferacie. Do krzywych relaksacyjnych dopasowane są równania relaksacyjne, co pozwala wyliczyć czas relaksacji i analizować go w funkcji temperatury. Dopiero w tym miejscu jest uzasadnionym, aby otrzymane energie (w przypadku spełnienia równania Arrheniusa lub Eyringa) nazwać je energiami aktywacji. Tylko z badan kinetycznych otrzymuje się energię aktywacji. Wiele wniosków wyciąga Autorka z wyliczonego współczynnika Kirkwooda „ g_k ”. W tekście autoreferatu pojawiło się jednak stwierdzenie, że ... Dodatni parametr wskazuje na tendencje do ustawienia się molekuł w określonym kierunku, sugerując pewne uporządkowanie, natomiast ujemny parametr mówi o braku uporządkowania (str. 25). Stwierdzenie jest błędne, lub inaczej rozumiem przytoczone zdanie.. Współczynnik Kirwooda nie może przyjmować wartości ujemnej. W pracy oryginalnej stwierdzenie takie nie pojawia się. Ani w pracach oryginalnych, ani w autoreferacie nie ma informacji skąd Autorka brała statyczną wartość przenikalności elektrycznej, konieczną do wyznaczenia parametru g_k . Jeśli jest to wynik dopasowania inkrementu dielektrycznego i n_D^2 , to należałoby podać jakie są błędy tego dopasowania i niepewność dopasowanych parametrów. Dopiero wtedy można



będzie analizować zmiany parametrów, jeśli zostaną dobrze określone błędy pomiarowe. Niestety ani w pracach oryginalnych, ani w autoreferacie nie znalazłem żadnych informacji na ten temat.

Druga część rozprawy doktorskiej dotyczy badania wpływu ograniczenia przestrzennego na strukturę i dynamikę długołańcuchowych alkoholi zawierających podstawnik fenyłowy. Zastosowano matrycę krzemianową zarówno naturalną jak i modyfikowaną za pomocą metoksytrimetylosilanu. W badaniach stosowano podobne techniki badawcze jak poprzednio, były to więc badania kalorymetryczne, spektroskopowe, dielektryczne, kąta zwilżalności, wykonano również badania mikroskopii elektronowej, a również obliczenia teoretyczne. Prace [3] i [4] stanowią spójny, interesujący projekt badawczy. Badania kalorymetryczne pokazały, że alkohole wprowadzone do porów wykazują dwie różne temperatury zeszklenia: jedna odpowiadająca temperaturze zeszklenia fazy objętościowej, druga fazy adsorbowanej na powierzchni porów. Badania prowadzone metodami spektroskopowymi wykazały, że alkohole wiążą się ze ściankami matrycy głównie za pomocą adsorpcji fizycznej. Pokazano, że długołańcuchowe alkohole są w mniejszym stopniu zasocjowane w ograniczeniu przestrzennym niż w fazie objętościowej. Z badań spektroskopowych otrzymano też zwiększenie entalpii dysocjacji alkoholu (znowu błędnie, również w oryginalnych pracach, określanym mianem energii aktywacji) wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego. Szeroko zakrojone badania dielektryczne pokazały, że główna relaksacja dielektryczna alkoholi zamkniętych w porach jest podobna do tej obserwowanej w materiałach objętościowych, obecne są jednak dodatkowe procesy widoczne zwłaszcza w zakresie niskich częstotliwości. Przypisano je relaksacji alkoholu związanego ze ściankami porów.

Bardzo ciekawe rezultaty otrzymano w ostatniej z prac będących podstawą dysertacji. Porównano tam właściwości spektroskopowe 2-fenulo-1-etanolu i 3-fenilo-1-propanolu w fazie objętościowej, w matrycach krzemiankowych i w matrycach zmodyfikowanych przez usunięcie alkoholu z rdzenia porów. Alkohol usuwano poprzez zwykłe wygrzanie. Niestety w pracach oryginalnych nie ma zbyt wiele informacji na ten temat, są one opisane dopiero w suplemencie, a również w autoreferacie Doktorantki. Dla kontroli całkowitego usunięcia alkoholu z rdzenia porów posłużono się porównaniem z czasem potrzebnym do odparowania



ZESPOŁY NAUKOWE WCH
ZESPÓŁ STRUKTURY I ODDZIAŁYWAŃ MOLEKULARNYCH
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
tel. +48 71 375 71 14
www.uni.wroc.pl

próbki ciekłego alkoholu. Wydaje mi się to dosyć ryzykowne. Lepszą techniką byłyby badania termogravimetryczne. Badania eksperymentalne uzupełniono obliczeniami techniką dynamiki molekularnej. Obliczenia te pokazują, że mechanizm wiązania cząsteczek alkoholu do powierzchni porów ma charakter adsorpcji fizycznej. Wydaje mi się, że trzeba mieć na uwadze to, że obliczenia tego typu są jedynie odzwierciedleniem przyjętych założeń co do potencjałów oddziaływań i startowej geometrii. Jest to raczej ilustracja mechanizmu, a nie dowód na jego poprawność.

Kończąc moją recenzję chciałbym podkreślić, że jest to ciekawa, dobrze skonstruowana i napisana praca. Nieliczne moje uwagi mają raczej charakter wstępu do dyskusji w czasie obrony i w żaden sposób nie wpływają na moją wysoką ocenę.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny praca jest ważnym i oryginalnym wkładem w wiedzę dotyczącą stanów asocjacyjnych alkoholi długołańcuchowych, zarówno w fazie objętościowej jak i w ograniczeniu przestrzennym. Rozprawa spełnia wszelkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim, określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) i w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1660, z późniejszymi zmianami). Wnioskuje o przyjęcie rozprawy i o dopuszczenie mgr Natalię Soszkę do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

/K.Orzechowski/