



WYDZIAŁ CHEMICZNY
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa

Prof. dr hab. inż. Halina Szatyłowicz



Fax: 22 6282741
E-mail: halina.szatyłowicz@pw.edu.pl

Warszawa, 9.07.2024

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Natalii Soszki

**pt. „Wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na zachowanie alkoholi
monohydroksylowych w układach litych i materiałach nanoporowatych”**

złożonej Radzie Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach

w celu uzyskania stopnia doktora

Przedstawiona do recenzji praca została wykonana pod opieką naukową dr hab. Barbary Hachuły, prof. UŚ i dr hab. Magdaleny Tarnackiej, prof. UŚ. Tematyka rozprawy jest ściśle związana z zainteresowaniami naukowymi obu Promoterek, koncentrującymi się głównie na badaniach różnorodnych oddziaływań międzycząsteczkowych i ich wpływu na właściwości układów molekularnych w fazach skondensowanych. Tematyka recenzowanej rozprawy doktorskiej wpisuje się w ten nurt badań.

Doktorantka przedstawiła wyniki swoich badań w postaci spójnego tematycznie zbioru czterech współautorskich artykułów naukowych [P1-P4], w każdym z nich jest ona pierwszym autorem. Wszystkie artykuły zostały opublikowane w latach 2021-2024, w renomowanych czasopismach naukowych, tj.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, *Nanoscale*, *J. Phys. Chem. C*. Rozprawa doktorska stanowi zwięzły przegląd tych czterech publikacji. Integralną część rozprawy stanowi zbiór publikacji do niej załączony.

Rozprawa zawiera spis treści (jedna strona), wstęp (11 stron), omówienie otrzymanych wyników (20 stron), podsumowanie (trzy strony), kopie publikacji wchodzących w jej skład, oświadczenia współautorów i bibliografię (4 strony, 79 odnośników literaturowych). Tu należy podkreślić brak standardowych elementów dysertacji – streszczenia rozprawy w językach polskim i angielskim oraz wykazu stosowanych skrótów, bardzo pomocnego w lekturze dowolnego opracowania. Rozprawa, choć zrozumiała, zawiera jednak liczne błędy językowe, w tym stylistyczne; szata graficzna opracowania jest poprawna.

We wstępie Autorka przedstawiła również cel i zakres pracy, wraz z krótkim przewodnikiem doświadczalnym (charakterystyka użytych substancji, przygotowanie próbek, wykorzystane techniki badawcze), zaś na jego końcu spisy: (i) prac wchodzących w skład rozprawy, (ii) konferencji na których prezentowała wyniki badań (jedno wystąpienie ustne i dwa postery) oraz (iii) pozostałych jej publikacji, niewchodzących w skład rozprawy (cztery prace). Wszystkie publikacje Doktorantki mają bardzo wielu współautorów, co jest typowe w ostatnich latach, szczególnie w przypadku prac interdyscyplinarnych., W przypadku prac [P1-P4], jest ich od 6 do 12, średnio ponad 9 współautorów na artykuł. Oświadczenia współautorów (14 osób), zamieszczone przed bibliografią, określają ich wkład w powstanie recenzowanego cyklu publikacji. Lektura oświadczeń oraz podziękowań w poszczególnych artykułach ukazuje, że przedstawione w recenzowanej rozprawie doktorskiej badania były finansowane w ramach aż trzech projektów Narodowego Centrum Nauki:

OPUS 17: Korelacja między ograniczoną rozmiarowością i oddziaływaniami z powierzchnią i ich wpływ na dynamikę molekularną materiałów ograniczonych przestrzennie dwuwymiarowo. Czy rozmiar zastosowanego ograniczenia przestrzennego ma znaczenie? (kierownik dr hab. Magdalena Tarnacka, prof. UŚ); [P1-P4]

OPUS 18: Wysokociśnieniowe badania spektroskopowe i dyfrakcyjne jako klucz do zrozumienia osobliwego zachowania asocjujących cieczy z wiązaniami wodorowymi i oddziaływaniami van der Waalsa. (kierownik: prof. dr hab. Sebastian K. Pawlus); [P1, P2]

OPUS 24: Badanie dynamiki molekularnej i oddziaływań międzymolekularnych w miękkich materiałach infiltrowanych do nanostrukturyzowanych mezoporowatych membran. (kierownik: prof. dr hab. Kamil Kamiński); [P4]

Fakt ten świadczy o dużym zainteresowaniu badaniami zmian właściwości fizycznych i chemicznych układów molekularnych w fazach skondensowanych podczas ograniczania ich rozmiaru do skali nano. Niewątpliwie, w przypadku tych projektów, alkohole monohydroksylowe są szczególnie interesującymi obiektami badań. Tu należy wspomnieć, że w rozprawie doktorskiej został wymieniony tylko ten pierwszy projekt, zaś pominięte dwa pozostałe.

Obiektami badań Doktorantki były dwie serie alkoholi monohydroksylowych, o ogólnej strukturze pierścien-(CH₂)_n-OH, różniące się charakterem pierścienia. W pierwszej serii był to aromatyczny pierścień fenyłowy, w drugiej alifatyczny pierścień cykloheksylowy. W każdej serii Autorka badała kilka pochodnych, różniących się długością łańcucha alifatycznego, w sumie 10 alkoholi (6 związków zawierających pierścień fenyłowy oraz

4 alkohole alifatyczne). Tak dobrane serie pomiarowe umożliwiły porównanie zarówno wpływu długości łańcucha alkilowego jak i typu pierścienia na asocjację alkoholi w układach litych [P1,P2] oraz alkoholi umieszczonych w matrycach tlenku krzemu (IV) [P3,P4]. Do zrealizowania tego celu Doktorantka wykorzystwała wyjątkowo szeroki wachlarz metod badawczych: spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) oraz spektroskopię ramanowską, szerokopasmową spektroskopię dielektryczną (BDS), dyfrakcję promieni rentgenowskich (XRD), różnicową kalorymetrię skaningową (DSC), badania kątów zwilżania, napięcia powierzchniowego, gęstości, współczynników załamania światła. Badania eksperymentalne uzupełniła obliczeniami teoretycznymi, które obejmowały także symulacje dynamiki molekularnej.

Wpływ wydłużenia łańcucha alkilowego (n od 1 do 7) na autoasocjację alkoholi fenylowych (PhA) Doktorantka przedstawiła w pracy P1. Wykazała, że wraz ze wzrostem liczby grup metylenowych ($-CH_2-$) obserwuje się niemonotoniczne zmiany właściwości strukturalnych (położenie i szerokość głównego piku dyfrakcyjnego), termicznych (temperatura zeszklenia), spektroskopowych (szerokość pasma ν_{OH}), dielektrycznych (współczynnik korelacji Kirkwooda) i powierzchniowych (napięcie powierzchniowe, entropia powierzchniowa, entropia powierzchni molowej). Parametry te przyjmują skrajne wartości w przypadku alkoholi o $n = 2$ lub 3 (2Ph1E, 3Ph1P), a fakt ten wskazuje na zmianę mechanizmu asocjacji molekuł. Większa separacja pomiędzy grupą hydroksylową i pierścieniem aromatycznym powoduje lepszą asocjację alkoholi, co potwierdziły między innymi wyznaczone wartości stopnia asocjacji oraz energii aktywacji procesu dysocjacji asocjatów. W artykule P2 Autorka pracy zbadała efekt zawady przestrzennej, związanej z obecnością pierścienia aromatycznego lub alifatycznego, w seriach alkoholi (n od 1 do 4). Pokazała, że pochodne alkoholu zawierające pierścień fenyłowy (PhA) wykazują istotne różnice w stopniu asocjacji, energii aktywacji dysocjacji oraz jednorodności supramolekularnych nanoasocjatów w porównaniu z odpowiadającymi im pochodnymi zawierającymi pierścień cykloheksylowy (CA). Sugeruje to, iż grupa fenyłowa wywiera silniejszy wpływ steryczny na samoorganizację cząsteczek. Przeprowadzona analiza XRD wykazała także różnicę w upakowaniu molekularnym pomiędzy tymi dwiema seriami alkoholi, PhA i CA; w przypadku PhA powstałe nanoklastry charakteryzują się większym nieuporządkowaniem. Można to wytłumaczyć większą różnorodnością oddziaływań międzycząsteczkowych, co potwierdzają różnice w temperaturach zeszklenia, współczynnikach Kirkwooda oraz rozkłady czasów relaksacji, wyznaczone dla obu serii alkoholi. Doktorantka zbadała również wpływ ograniczenia przestrzennego na zdolności

asocjacyjne alkoholi serii PhA (n od 2 do 5) [P3]. W tym celu wprowadziła te związki do natywnych i silanizowanych mezoporowatych matryc krzemionkowych. Średnicę mezoporów, d , określiła wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową ($d = 4 - 5$ nm). Wyniki badań DSC wykazały występowanie w obu matrycach dwóch temperatur zeszklenia, co spowodowane jest obecnością dwóch warstw cząsteczek: rdzeniowej i przyściankowej; w obu typach membran grubość warstwy przyściankowej (międzyfazowej) dla wszystkich PhA wynosi $\sim 0,5$ nm. Na podstawie badań IR stwierdziła, iż proces asocjacji alkoholi obserwowany w układach litych, w mezoporach ulega zahamowaniu. Odmienne zachowanie alkoholi w mezoporach matrycy wynika z obecności cząsteczek związanych z powierzchnią membran, czyli tworzących warstwę przyściankową. Doktorantka wykazała również, iż ograniczenie przestrzenne ma stosunkowo niewielki wpływ na siłę wiązań wodorowych, natomiast zmienia ich rozmieszczenie. Należy podkreślić, że wszystkie zastosowane metody eksperymentalne potwierdziły powstawanie dodatkowej warstwy międzyfazowej, w której cząsteczki alkoholu PhA silnie oddziałują ze ściankami porów. Wyniki te stanowiły dla Doktorantki inspirację, aby uważniej przyjrzeć się zjawiskom zachodzącym na granicy faz, a w szczególności możliwości powstawania warstwy adsorbowanej nieodwracalnie (ang. *irreversibly adsorbed layer*, IAL) alkoholu umieszczonego w matrycy [P4]. Do tych szczegółowych badań Autorka wybrała dwa alkohole: 2-fenyl-1-etanol (2Ph1E) i 3-fenyl-1-propanol (3Ph1P), które wprowadziła do matryc, a następnie rejestrowała widma IR w trakcie odparowywania alkoholu z membran. Umożliwiło to obserwację zmian w położeniach pasm przypisanych drganiom rozciągającym grupy -OH oraz drgań CH w pierścieniu aromatycznym. Zmiany te Autorka uznała za dowód istnienia IAL w badanych układach. Wniosek ten potwierdziły również wyniki symulacji dynamiki molekularnej (MD), które wykazały powstawanie znacznie silniejszych wiązań wodorowych pomiędzy alkoholami i jednostkami silanowymi niż pomiędzy samymi alkoholami. Co więcej, obliczenia pozwoliły na zidentyfikowanie dodatkowych oddziaływań stabilizujących warstwę międzyfazową, czyli oddziaływań typu $\pi-\pi$ (tzw. oddziaływania stakingowe) pomiędzy pierścieniami fenylowymi. Połączenie eksperymentu tradycyjnego z obliczeniami pozwoliło na znacznie głębsze zrozumienie procesów zachodzących na granicy faz, tzn. tworzenia IAL oraz zjawiska asocjacji na poziomie nanoskali.

Uwagi i pytania do Doktorantki

Zapoznając się z przedstawioną dysertacją dostrzegłam w wielu miejscach niejasności, błędy edytorskie jak również stwierdzenia i wnioski wymagające polemiki. I tak:

1) „Alkohole to klasa związków organicznych, które stoją w centrum zainteresowania wielu dziedzin nauki, ze względu na ich niezwykle właściwości fizykochemiczne, a także z powodu dużego znaczenia w przemyśle.” (str. 6)

„tzw. oddziaływania π -stacking, które nierzadko stoją za ich zdolnością tych układów do samoorganizacji” (str. 8)

„Za czym kolejka ta stoi?” – tak śpiewa Krystyna Prońko (Psalm stojących w kolejce).

Natomiast w powyżej cytowanym sformułowaniu jest to rusycyzm. Ponadto, wyrażenie „alkohole stojące w centrum zainteresowania” to błąd frazeologiczny. Można „pozostawać w centrum zainteresowania” lub „być w centrum zainteresowania”, ale nie „stać w centrum zainteresowania”

2) „Wspomniane własności są wynikiem obecności w ich strukturze grupy hydroksylowej (-OH), która połączona jest z atomem węgla o hybrydyzacji sp^3 .” (str. 6)

Po pierwsze – nie własności tylko właściwości (w poprzednim zdaniu jest poprawnie).

Mam też pytanie – czy fenole są alkoholami?

3) „Dodatkowo konieczne jest, aby atomy X i Y posiadały silnie elektroujemny charakter, dlatego rolę donorów protonów odgrywają najczęściej grupy -OH, -NH, -SH, czy -XH (X = atom fluorowca),...” (str. 6)

Czy atom węgla może być donorem protonu? Czy XH jest fragmentem cząsteczki?

4) „Co więcej, atomy X i Y muszą posiadać małe promienie kowalencyjne, gdyż konieczne jest zbliżenie się do siebie grupy X-H i atomu Y na dostatecznie małe odległości.”

Poproszę o uzasadnienie powyższego kryterium powstania wiązania wodorowego oraz definicję wiązania wodorowego rekomendowaną przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC). [*Pure Appl. Chem.*, 2011, 83, 1637.]

A przy okazji ciekawostka. Termin „wiązanie wodorowe” pojawił się po raz pierwszy w publikacji Latimera i Rodebusha [W.M. Latimer, W.H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, 42, 1419] (*hydrogen nucleus held between 2 octets constitutes a weak “bond”*), prawie równocześnie z określeniem „mostek wodorowy” (*hydrogen bridge: „a hydrogen kernel held between two atoms*), wprowadzonym przez Hugginsa [M.L. Huggins, Undergraduate Thesis, University of California, 1919]. Wszyscy trzej panowie pracowali w laboratorium Lewisa, Huggins był wówczas studentem I stopnia (*undergraduate*).

5) „W kontekście wody, jej infiltracja do krzemionkowych matryc nanoporowatych umożliwiła obniżenie temperatury topnienia nawet o 50 K,...” (str. 10)

Raczej, „w przypadku wody”.

6) „Dowodzi to o zachodzących zmianach w agregacji cząsteczek. W niższych temperaturach liczbie molekuł uczestniczących w tworzeniu wiązań wodorowych rośnie, a tym samym wzrasta stopień asocjacji.” (str. 20)

Zdania wymagają poprawy, ale jeszcze bardziej jestem zainteresowana strukturą powstających asocjatów (kompleksów). Czy mają one budowę cykliczną czy też raczej łańcuchową?

7) Błąd w numeracji rysunków, powtarza się Rysunek 9.

8) Badania wpływu ograniczenia przestrzennego na zdolności asocjacyjne alkoholi [P3] przeprowadziła Pani dla serii PhA o n od 2 do 5. Dlaczego pominęła Pani alkohol benzyłowy? Natomiast w pracy [P4] obiektami badań były 2-fenylo-1-etanol i 3-fenylo-1-propanol. Czym kierowała się Pani wybierając te alkohole?

9) Dużym problemem w badaniach asocjacji alkoholi jest obecność wody. Czy oznaczała Pani zawartość wody w układach badanych?

Powyższe uwagi w niewielkim stopniu wpływają na moją ogólnie pozytywną ocenę recenzowanej pracy doktorskiej Natalii Soszki. O istotnej wartości uzyskanych wyników świadczy fakt, iż zostały one już opublikowane [P1-P4]. Ponadto, prace te są zauważane przez społeczność naukową – według bazy SCOPUS liczba cytowań [P1 i P2] z pominięciem autocytowań wynosi 20.

Wniosek

Podsumowując, z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa w pełni odpowiada warunkom określonym w aktualnie obowiązującej Ustawie *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. - wraz z późniejszymi zmianami). Dlatego bez wahania wnioskuję do Wysokiej Rady Dyscypliny Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr Natalii Soszki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Halina Szatyłowicz