

Streszczenie

Struktury supramolekularne to uporządkowane układy powstające w wyniku oddziaływań międzycząsteczkowych, takich jak wiązania wodorowe czy halogenowe. Ich obecność zmienia właściwości cieczy, wpływając między innymi na dynamikę molekularną, temperatury przejść fazowych i odpowiedź elektryczną. Badania nad tego rodzaju układami umożliwiają zrozumienie organizacji cząsteczek w cieczach przez nie tworzonych oraz ich reorganizacji pod wpływem zmiennych warunków termodynamicznych. W niniejszej rozprawie doktorskiej podjęto systematyczne badania halogenowych alkoholi monohydroksylowych jako modelowych układów cieczy asocjujących, ze względu na prostą budowę molekularną oraz zdolność do tworzenia wiązań wodorowych. Analizowane związki różniły się długością łańcucha węglowego, rodzajem podstawionego atomu halogenu (chlor, brom, jod) oraz położeniem grupy hydroksylowej. Celem pracy było określenie wpływu budowy molekularnej oraz zmieniających się, temperatury i ciśnienia na architekturę struktur supramolekularnych oraz ich dynamikę. W badaniach zastosowano szerokopasmową spektroskopię dielektryczną, która pozwala na detekcję dwóch głównych procesów: relaksacji Debye'a – związanej z kolektywnym ruchem molekuł tworzących łańcuchowe struktury supramolekularne stabilizowane wiązaniami wodorowymi, oraz relaksacji strukturalnej (α) – wynikającej z ruchów łańcuchów alkilowych. Eksperymenty przeprowadzono w szerokim zakresie temperatur i ciśnień, co pozwoliło na analizę wpływu warunków termodynamicznych na badane procesy. Badania metodą spektroskopii dielektrycznej uzupełniono o różnicową kalorymetrię skaningową, dyfrakcję rentgenowską, spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera, a także symulacje dynamiki molekularnej oraz obliczenia z zakresu teorii funkcjonału gęstości. Wykazano, że podstawienie grupy metylowej w łańcuchu węglowym atomem halogenu prowadzi do ograniczenia zdolności cząsteczek alkoholu do tworzenia dużych struktur łańcuchowych, co z kolei prowadzi do obniżenia amplitudy relaksacji Debye'a. Efekt ten nasila się wraz ze wzrostem masy atomowej halogenu. Jednocześnie stwierdzono, że obecność atomów halogenu w cząsteczkach alkoholi prowadzi do formowania nie tylko typowych dla alkoholi klastrów stabilizowanych wiązaniami wodorowymi typu $\text{OH}\cdots\text{O}$, lecz również agregatów stabilizowanych przez oddziaływania typu $\text{halogen}\cdots\text{halogen}$ oraz $\text{OH}\cdots\text{halogen}$. Oddziaływania te współistnieją z wiązaniami wodorowymi i modyfikują topologię agregatów supramolekularnych, prowadząc do heterogeniczności układu, wynikającej z tworzenia się nowych typów klastrów. Dodatkowo, zmiana położenia grupy hydroksylowej w cząsteczce wpływa na preferowaną architekturę

klastrów – układy z grupą –OH umieszczoną centralnie w łańcuchu węglowym wykazują tendencję do tworzenia struktur pierścieniowych, podczas gdy lokalizacja tej grupy na końcu sprzyja formowaniu układów o architekturze liniowej. Obserwowano także reorganizację tych struktur pod wpływem zwiększonego ciśnienia. W zakresie długości łańcucha węglowego wykazano, że krótsze alkohole (z dwoma atomami węgla) tworzą klastry charakteryzujące się mniejszymi odległościami między cząsteczkami oraz większym stopniem uporządkowania przestrzennego, skutkujące większą amplitudą relaksacji Debye’a niż w przypadku dłuższych związków. Rezultaty omawianych badań zawarte zostały w trzech publikacjach naukowych będących podstawą niniejszej rozprawy doktorskiej. Otrzymane wyniki i ich interpretacja stanowią istotny wkład w rozwój wiedzy na temat zależności między budową cząsteczek a architekturą i dynamiką struktur supramolekularnych w cieczach asocjujących.