

prof. dr hab. Wojciech Marczak

28.04.2021 r.

Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy im. Jana Długosza

Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych

al. Armii Krajowej 13/15

42-200 Częstochowa

Ocena rozprawy doktorskiej pani magister Marleny Komudzińskiej

pt. „Badanie hydrofobowej hydratacji wybranych glimów w mieszaninie *N,N*-dimetyloformamidu z wodą”,

wykonanej w Katedrze Chemii Fizycznej Uniwersytetu Łódzkiego pod kierunkiem prof. dr hab. Małgorzaty Józwiak

Zespół kierowany przez prof. dr hab. Małgorzatę Józwiak od wielu lat bada procesy hydratacji w ciekłych układach wieloskładnikowych głównie metodami termodynamicznymi. Badania obejmowały między innymi solwatowanie cząsteczek eterów koronowych w binarnych rozpuszczalnikach wodno-alkoholowych oraz wodno-dimetyloformamidowych. Molekuły eterów koronowych mogą się „zwijać” i „rozwijać” w taki sposób, że hydrofilowe grupy eterowe będą znajdować się wewnątrz lub na zewnątrz pierścienia, co skutkuje dobrą rozpuszczalnością tych związków w rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych. Ta proteuszowa, można rzec, natura eterów koronowych powoduje, że są wykorzystywane zarówno w praktyce, np. w katalizie międzyfazowej, jak i w badaniach podstawowych, gdzie stanowią modelowe związki złożonych struktur biologicznych.

Mgr Marlena Komudzińska w pracy doktorskiej opisała swoje badania polieterów o cząsteczkach liniowych, przypominających „rozcięte” pierścienie eterów koronowych. Związkami tymi były glimy o wzorze ogólnym cząsteczek $\text{CH}_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}_3$, gdzie $n = 1, \dots, 6$. Zastosowanymi rozpuszczalnikami dla glimów były: woda, *N,N*-dimetyloformamid oraz ich mieszaniny binarne. Tak dobrany przedmiot badań pozwolił na porównanie właściwości termodynamicznych roztworów eterów koronowych i glimów w rozpuszczalnikach wodno-organicznych oraz zinterpretowanie uzyskanych wyników na

gruncie teorii oddziaływań międzycząsteczkowych, w szczególności hydratacji i asocjacji hydrofobowej oraz hydratacji hydrofilowej. W rozważanym problemie szczególnie istotne są, moim zdaniem, następujące zagadnienia:

- czy można ilościowo powiązać liczbę grup oksoetylenowych w cząsteczce eteru z wyznaczanymi doświadczalnie charakterystykami termodynamicznymi roztworów dwu- i trójskładnikowych, a w szczególności czy pewne wielkości termodynamiczne da się opisać poprzez udziały grupowe lub w podobny sposób, a jeśli tak, to które?
- czy budowa molekuł eterów (cząsteczki cykliczne w porównaniu z liniowymi) wpływa na takie właściwości termodynamiczne jak objętość, rozszerzalność termiczna, ściśliwość i pojemność cieplna wystarczająco wyraźnie, by można było mówić w tym kontekście o charakterystycznych różnicach właściwości wynikających z tej różnicy w budowie?
- jakie agregaty cząsteczkowe tworzą się w układach binarnych i trójskładnikowych, jaki typ solwatacji/hydratacji przeważa w jakich zakresach stężeń?

Na pierwsze dwa pytania można odpowiedzieć opierając się wyłącznie na analizie wyników doświadczalnych. Trzecie pytanie wymaga zinterpretowania stężeniowych i temperaturowych zależności funkcji termodynamicznych na gruncie teorii molekularnej. Odpowiedź na nie, bez dodatkowych informacji, np. wyników badań metodami rozpraszania promieniowania czy obliczeń kwantowochemicznych i modelowania matematycznego, ma charakter intuicyjny. Warto wszakże pamiętać, że można się tu oprzeć na analogiach do właściwości innych układów, co do których interpretacji panuje konsensus. Co więcej, metody teoretyczne wydają się wciąż jeszcze nie dość doskonałe, by zastąpić wiedzę ekspercką. Tą drogą – wyznaczania funkcji termodynamicznych i interpretowania wyników w oparciu o modele wykorzystujące wyłącznie te funkcje – podążyła mgr Komudzińska.

Praca mgr Komudzińskiej ma charakter przede wszystkim eksperymentalny, obejmowała pomiary gęstości i pojemności cieplnych cieczy oraz prędkości propagacji fali akustycznej w tych cieczach. Pomiary wykonano dla mieszaniny dwuskładnikowej wody z *N,N*-dimetyloformamidem w całym zakresie stężeń. Woda, *N,N*-dimetyloformamid i ich mieszaniny posłużyły jako rozpuszczalnik dla sześciu wspomnianych wcześniej glimów. Molalność glimów w roztworach wykorzystanych w pomiarach densymetrycznych i akustycznych wynosiła od 0,02 do 0,3 mol/kg, przy czym z każdego rozpuszczalnika sporządzano osiem roztworów danego glimu. Pomiary kalorymetryczne wykonano dla

pojedynczych roztworów o stężeniach glicynów około 0,25 mol/kg rozpuszczalnika. Wszystkie wielkości mierzono w czterech temperaturach: 293,15, 298,15, 303,15 i 308,15 K pod ciśnieniem atmosferycznym, a w przypadku pomiarów pojemności cieplnej – pod ciśnieniem pary nasyconej. Badane układy charakteryzują się niskimi prężnościami par, zatem uzyskane wartości pojemności cieplnych są praktycznie równe pojemnościom cieplnym pod ciśnieniem atmosferycznym.

Eksperyment został przeprowadzony z należytą starannością, a uzyskane wyniki są znakomitej jakości. Dowodzi tego zgodność wyznaczonych gęstości i pojemności cieplnych *N,N*-dimetyloformamidu oraz prędkości propagacji ultradźwięków w tej cieczy z wartościami literaturowymi (Tabele 6 i 7 w pracy). Ponadto zaprezentowane funkcje termodynamiczne obliczone z danych doświadczalnych potwierdzają, że pomiary były bardzo dobrze wykonane – przebiegi funkcji nadmiarowych są gładkie, a rozrzut związany z odchyleniami rezydualnymi praktycznie niedostrzegalny lub niewielki. Zawarte w Tabelach 6 i 7 porównanie wyników doświadczalnych dla wody z danymi literaturowymi niestety nie może potwierdzać wysokiej jakości pomiaru, bo wszystkie wykorzystane mierniki zostały uprzednio wykalibrowane z zastosowaniem wody jako wzorca. Autorka nie podała ile wynosiły i skąd zostały zaczerpnięte wartości gęstości, prędkości i pojemności cieplnych przyjęte za prawdziwe w procedurach kalibrowania. Można tylko przypuszczać, że w przypadku prędkości propagacji fali akustycznej w wodzie nie były to wartości wyliczone z równania stanu IAPWS. Prędkości IAPWS są wystarczająco dobre tylko dla celów inżynierskich. W przypadku badań fizykochemicznych lepiej wykorzystać równania zależności prędkości propagacji od temperatury wyznaczone z wyników pomiarów bezpośrednich.

Uzyskane dane doświadczalne posłużyły do obliczenia szeregu funkcji termodynamicznych, których wielkości i zależności temperaturowe oraz stężeniowe Autorka następnie dyskutowała. Podstawowymi wielkościami były: objętości, ściśliwości, rozszerzalności termiczne i pojemności cieplne oraz ich funkcje nadmiarowe, cząstkowe molowe i pozorne. Oprócz wielkości ściśle termodynamicznych, Autorka obliczała także oparte na nich parametry empiryczne: współczynniki równania Redlicha i Meyer oraz liczby hydratacji wg Pasynskiego.

Mgr Komudzińska zinterpretowała uzyskane wyniki na gruncie teorii hydratacji i asocjacji hydrofobowej oraz hydratacji hydrofilowej następująco. Hydratacja w mieszaninach dwuskładnikowych wody z *N,N*-dimetyloformamidem zależy od stężenia. W rozcieńczonych roztworach wodnych przeważa hydratacja hydrofobowa prowadząca do powstawania struktur

klatratopodobnych zbudowanych z cząsteczek wody połączonych wiązaniami wodorowymi. Wewnątrz wielościanów sieci gospodarza lokują się molekuly gościa – *N,N*-dimetyloformamidu. Roztwory o stężeniu odpowiadającym budowie klatratu, tj. o ułamku molowym *N,N*-dimetyloformamidu bliskim 0,05 charakteryzują się stałym, niezależnym od temperatury, współczynnikiem ściśliwości izoentropowej.

To, można powiedzieć, klasyczna interpretacja obserwowanych zależności temperaturowych i stężeniowych ściśliwości. Warto wszakże zwrócić uwagę, że twórca modelu, Endo, tłumaczył niezależność współczynnika ściśliwości od temperatury równoczesną niezależnością od temperatury dwóch składowych ściśliwości: natychmiastowej i strukturalnej. Oparł się przy tym na informacjach na temat ściśliwości izotermicznej. Późniejsze badania, w których uczestniczył recenzent, wykazały, że zachodzi raczej wzajemna kompensacja temperaturowych pochodnych ściśliwości natychmiastowej (dodatniej) i strukturalnej (ujemnej), co prowadzi do łagodnego minimum zależności współczynnika ściśliwości od temperatury. Tak więc współczynnik ściśliwości roztworów, co do których istnieje podejrzenie, że występują w nich struktury klatratopodobne, jest jedynie w przybliżeniu niezależny od temperatury. Drugie pytanie, które należy postawić, to na ile postulowane struktury przypominają klatraty. Przypuszczałbym, że bardziej poprawne byłoby porównywanie ich do stałych semiklatratów, w których cząsteczka gościa nie ma pełnej swobody rotacji, gdyż jest związana z siecią gospodarza wiązaniem wodorowym. Molekuła *N,N*-dimetyloformamidu może być akceptorem protonu w wiązaniu wodorowym ze względu na obecność wolnych par elektronowych na atomach tlenu i azotu. Powoduje to, że *N,N*-dimetyloformamid ma właściwości hydrofilowe i jako taki właśnie rozpuszczalnik jest zwykle klasyfikowany. Z drugiej strony minimum zależności cząstkowej objętości molowej *N,N*-dimetyloformamidu od stężenia w roztworze wodnym należy łączyć z efektem hydrofobowym zgodnie z klasyczną interpretacją Franksa. Być może klasyczna interpretacja, zaproponowana dla roztworów wodnych alkoholi jednowodorotlenowych o cząsteczkach liniowych, nie zawsze jest w pełni uzasadniona?

Autorka stwierdza, że w mieszaninach o wyższych stężeniach *N,N*-dimetyloformamidu przeważają efekty hydrofilowe. Z tą tezą należy się zgodzić, potwierdzają ją minima nadmiarowych molowych objętości i ściśliwości izoentropowych oraz maksima nadmiarowej pojemności cieplnej.

Zmiany funkcji termodynamicznych skutkiem obecności glicerolu w roztworze wskazują, zdaniem Autorki, na przeważający hydrofobowy charakter tych związków.

Przedstawione w rozdziale 4.2. „Układy trójskładnikowe” zależności szeregu wielkości molowych cząstkowych glimów wyraźnie dowodzą, że układy bogate w wodę inaczej reagują na wprowadzenie glimów od układów o dużym stężeniu *N,N*-dimetyloformamidu. Ponadto Autorka pokazała, że można wiązać obserwowane efekty z wielkością cząsteczki glimu, np. liczby hydratacji zależą od liczby atomów tlenu w cząsteczce, a graniczne cząstkowe objętości molowe, ściśliwości izoentropowe i izobaryczne rozszerzalności termiczne dają się opisać udziałami grupowymi wnoszonymi przez grupy metylenowe i eterowe atomy tlenu. Te udziały grupowe silnie zależą od stężenia wody w binarnym rozpuszczalniku – są wyraźnie różne dla roztworów bogatych w wodę i bogatych w *N,N*-dimetyloformamid. Podobnie izobaryczna pozorna molowa pojemność cieplna glimów silnie wzrasta gdy ułamek molowy wody w mieszaninie binarnej dąży do jedności. Można dyskutować, czy nie dałoby się obserwowanych zależności przypisać temu, że glimy mogą tworzyć wiązania wodorowe z wodą poprzez wolne pary elektronowe na eterowych atomach tlenu, podczas gdy cząsteczki *N,N*-dimetyloformamidu nie są donorami protonów w wiązaniu wodorowym. Przy takim założeniu należałoby rozważać sumaryczną energię wiązań wodorowych przypadających na cząsteczkę glimu, od zerowej dla binarnych roztworów w *N,N*-dimetyloformamidzie, do maksymalnej dla roztworów w wodzie. Cząsteczki *N,N*-dimetyloformamidu w binarnym rozpuszczalniku wiązałyby część cząsteczek wody, co ograniczałoby liczbę wiązań wodorowych woda-glim.

W tym kontekście trzeba wspomnieć o założeniach zastosowanej przez Autorkę metody Pasynskiego wyznaczania liczb hydratacji. Wzór Pasynskiego (równ. 34 w pracy) wyprowadzony został przy założeniu, że woda w otocze hydratacyjnej jonu jest nieściśliwa skutkiem działania silnego pola elektrycznego wokół jonu. Jest to możliwe w przypadku małych jonów charakteryzujących się dużą gęstością ładunku. Być może to wiązania wodorowe woda-glim odpowiadają za obserwowaną liniową zależność liczby hydratacji od liczby atomów tlenu w cząsteczce glimu? Warto zwrócić uwagę że współczynniki kierunkowe prostej zależności n_h od n_o przedstawione w Tablicy 14 są bliskie 2, czyli liczbie potencjalnych wiązań wodorowych woda – atom tlenu grupy eterowej. Wyrazy wolne tej zależności są w granicach błędu zerowe, tak jakby terminalne grupy metylowe nie wpływały na liczbę hydratacji.

Wyjaśnienie różnic w przebiegach zależności stężeniowych granicznej cząstkowej objętości molowej glimów i eterów koronowych od składu rozpuszczalnika binarnego należy

przyjąć. Istotnie, molekuly cykliczne są mniej podatne na odkształcenie od liniowych. Ich bardziej zwarta budowa może powodować, że zajmują mniejszą objętość w roztworze.

Podsumowując tę część recenzji chciałbym zaznaczyć, że nie uważam zaproponowanej przez Autorkę interpretacji za błędną. To, że prowokuje do dyskusji jest wartością samą w sobie. Stawianie hipotez jest nieodłączną częścią poznawania przyrody, umożliwia zaplanowanie eksperymentów, które mogą okazać się rozstrzygające o przyjęciu bądź odrzuceniu hipotezy. Jeśli Autorka planuje kontynuowanie badań układów opisanych w pracy, proponowałbym zastosowanie innych metod doświadczalnych, np. rozpraszania promieniowania, oraz podjęcie próby obliczenia energii binarnych oddziaływań międzycząsteczkowych i wyznaczenia geometrii agregatów molekularnych metodami chemii kwantowej.

W pracy nie znalazłem błędów, które mogłyby prowadzić do fałszywych wniosków. Z obowiązku recenzenta muszę zwrócić uwagę na kilka uchybień.

1. *Nadmiarowa izochoryczna pojemność cieplna* $C_{V,m}^E$. Wzór (52) na $C_{V,m}^E$ jest przybliżony, choć zamiast symbolu „ \approx ” użyto „ $=$ ”. Trudno ocenić, na ile to przybliżenie może rzutować na osobliwy, zdaniem Autorki, kształt zależności $C_{V,m}^E$ od składu mieszaniny. Zamiast tłumaczyć go niepewnością wyniku pomiaru, należało po prostu policzyć $C_{V,m}^E$ z równania poprawnego termodynamicznie i dopiero wtedy interpretować. Na szczęście w dalszej części pracy nie dyskutowano $C_{V,m}^E$.
2. *Pojęcie roztworu doskonałego* – str. 36, pierwszy akapit. Autorka nie podaje poprawnej definicji i niepotrzebnie komplikuje proste zagadnienie przy okazji popełniając kilka błędów. Definicję można znaleźć np. w „Termodynamice” Gumińskiego¹. Gumiński wyjaśnia też czym różni się roztwór idealny od idealnego doskonałego. „Idealny” i „doskonały” nie znaczy tego samego. Można wykazać, że równania termodynamiczne definiujące roztwór doskonały mają postać taką samą jak odpowiednie równania w molekularnej teorii gazów opisujące układ punktów materialnych oddziałujących ze sobą wyłącznie przez zderzenia sprężyste. Pojęcie roztworu doskonałego łączy zatem dwie teorie, ale nie jest tak, że termodynamika korzysta z pojęcia zdefiniowanego w drugiej. Kolejna kwestia to przywołanie przez Autorkę w tym miejscu prawa Raoult’a. Prawo to jest jedynie konsekwencją równań opisujących dwie wieloskładnikowe fazy

¹ K. Gumiński, *Termodynamika*, PWN Warszawa 1982, §4.4. *Aktywności i współczynniki aktywności. Fazy idealne doskonałe, idealne i nieidealne*, str. 157-166

doskonałe, ciekłą i gazowa, będące w równowadze termodynamicznej. Autorka nie badała równowag cieczeniowo-pary, dlatego odwołanie się do prawa Raoult'a nie do rozważań nie wnosi.

3. *Funkcje molowe mieszaniny idealnej doskonałej* (w pracy: „idealnej”). Równanie (24) na molową izobaryczną rozszerzalność cieplną i równanie (41) na molową izotermiczną ściśliwość są niepotrzebnie skomplikowane, występują w nich stężenia wyrażone w dwóch skalach: ułamków molowych i praktycznych ułamków objętościowych. Wystarczyłoby jedno proste równanie: $Z_m^{id} = x_1 Z_{m,1}^* + x_2 Z_{m,2}^*$, gdzie $Z = E_p$ lub $Z = K_T$ i x – ułamek molowy. Ułatwiłoby to obliczenia, także nadmiarowej izochorycznej pojemności cieplnej wspomnianej w punkcie 1.

W pracy zauważyłem pewne błędy i nieścisłości terminologiczne, z których istotne przedstawię poniżej.

1. Autorka błędnie używa terminów „sonochemia” i „sonochemiczny” w odniesieniu do pomiarów prędkości propagacji fali ultradźwiękowej i pojęć pokrewnych (np. strony 11, 40, 53). Sonochemia (lub fonochemia) to dział chemii, w którym wykorzystuje się dźwięki zwykłe, o częstotliwości od kilkunastu Hz do 20 kHz i ultradźwięki, o częstotliwości powyżej 20 kHz, do wywołania kavitacji akustycznej w ośrodku. Powstające w cieczy pęcherzyki gazowe ulegają następnie implozji, a skutkiem działania uwalnianej wtedy energii mogą być np. reakcje chemiczne, powstawanie emulsji czy usunięcie gazów z powierzchni elektrod w procesie galwanicznym. Autorka stosowała tzw. ultradźwięki bierne, czyli małej amplitudy. Charakteryzowały się częstotliwościami rzędu megaherców, zatem o dwa-trzy rzędy wielkości większymi niż dźwięki wykorzystywane w sonochemii. Nie wywołują one trwałych zmian w układzie, a jedynie mogą skutkować periodycznymi fluktuacjami stanów równowagi termodynamicznej.
2. Termin „samoasocjacja” jest niezręczny (np. str. 31). Lepiej byłoby po prostu „asocjacja” lub ewentualnie „autoasocjacja”, jeśli była taka konieczność.
3. „Molowy współczynnik rozszerzalności cieplnej”, „izoentropowy molowy współczynnik ściśliwości”, „izotermiczny molowy współczynnik ściśliwości” (Wykaz skrótów str. 6 i 7, a także w tekście pracy) powinny być nazywane odpowiednio: „molową rozszerzalnością cieplną” (ewentualnie można dodać „izobaryczną”) oraz „molową ściśliwością izoentropową” i „izotermiczną”. Wprawdzie nie ma tu ścisłych

zaleceń IUPAC, ale można posłużyć się ogólną regułą, która mówi, że użycie przymiotnika „molowy” jest zastrzeżone dla znaczenia „podzielony przez ilość substancji”², co wyklucza terminy zastosowane w pracy. Druga kwestia to umiejscowienie przymiotników „izoentropowy” i „izotermiczny” w nazwie współczynnika lub wielkości molowej. To nie współczynniki, lecz ściśliwości są „izoentropowe” i „izotermiczne”, zatem powinno być „współczynnik ściśliwości izoentropowej”, a nie „izoentropowy współczynnik ściśliwości”.

4. „Przenikalności elektryczne” w Tabeli 2 na str. 19 to „względne przenikalności elektryczne” dawniej nazywane „stałymi dielektrycznymi”, równe przenikalnościom elektrycznym podzielonym przez przenikalność elektryczną próżni.

Pomijam inne drobne pomyłki, których praktycznie nie da się uniknąć przygotowując tak obszerny tekst samodzielnie. Nie utrudniają one zrozumienia tekstu.

Przystępując do omówienia formalnej strony pracy chcę podkreślić, że jest napisana i zredagowana bardzo starannie. Rysunki, tabele i wzory są na wysokim poziomie edytorskim. Przeglądanie pracy ułatwiają tytuły rozdziałów umieszczone w nagłówku każdej strony. Układ jest typowy dla tego rodzaju prac. Główna część pracy liczy 124 strony i jest podzielona na pięć rozdziałów. Wstęp poświęcony został omówieniu przyczyn, które zadecydowały o zainteresowaniu autorki zjawiskami hydratacji i solwatacji. Podano w nim też cel pracy. Część literaturowa obejmuje przegląd piśmiennictwa na temat badanych związków i efektów hydrofobowych, a także zestawienie równań wykorzystanych w obliczeniach. Część eksperymentalna jest starannym i szczegółowym opisem wykonywanych pomiarów. W części „Interpretacja wyników pomiarów” przedstawiono wyniki badań oraz obliczenia z wykorzystaniem relacji termodynamicznych i empirycznych. W „Podsumowaniu” zrekapitulowano uzyskane rezultaty i przedstawiono wnioski. Główną część pracy zamyka streszczenie w językach polskim i angielskim i obszerna bibliografia, licząca 267 pozycji. Pracę uzupełniono o aneksy, zajmujące 127 stron: wykaz doniesień naukowych doktorantki, zawierający m.in. trzy artykuły w *Journal of Molecular Liquids* opublikowane w latach 2018, 2019 i 2020, oraz Załącznik z tablicami wyników.

² *Symbolle i terminologia wielkości i jednostek stosowanych w chemii fizycznej*, Polskie Towarzystwo Chemiczne, Ossolineum, Wrocław 1989, tłum. z ang. *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units*, International Union of Pure and Applied Chemistry Division of Physical Chemistry, Commission on Symbols, Terminology and Units, Pure Appl. Chem (1979) 51, 1-41; *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, Third Edition*, International Union of Pure and Applied Chemistry Physical and Biophysical Chemistry Division, RSC Publishing, Cambridge 2007

Kończąc recenzję pragnę zaznaczyć, że praca pani mgr Komudzińskiej jest bardzo dobrym opisem znakomicie przeprowadzonych pomiarów i starannych obliczeń, podsumowanym wiarygodnymi wnioskami. Wnosi istotny wkład do poznania solwatacji glimów w mieszanych rozpuszczalnikach wodno – *N,N*-dimetyloformamidowych. Autorka dobrze opanowała warsztat eksperymentatora. Praca jest zwięzła, nie ma w niej niepotrzebnego nadmiaru informacji, a bibliografia obejmuje właściwie dobrane publikacje. Wszystko to świadczy o dojrzałości autorki i jej dobrym przygotowaniu do pracy naukowej.

Stwierdzam zatem, że spełnione zostały wymogi stawiane rozprawom doktorskim i określone w ustawie o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami (Dz.U. 2017 poz. 859), i wnoszę o dopuszczenie pani mgr Marleny Komudzińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wojciech Marnech