

dr hab. Wojciech Marczak, prof. IMPiZŚ
Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego
ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec

Sosnowiec, 27.08.2015 r.

**Ocena rozprawy doktorskiej pani magister Magdaleny Tyczyńskiej
p.t. „Densymetryczne i wiskozymetryczne badania hydrofobowej hydratacji
wybranych związków organicznych w mieszaninach *N,N*-dimetyloformamidu
z wodą”,**

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

Zjawiska hydratacji hydrofobowej i hydrofilowej, jak również asocjacji hydrofobowej są tematem badań od wielu lat. Mimo to wciąż wiele pytań pozostaje bez odpowiedzi, a proponowane modele molekularne mają charakter intuicyjny. Tworząc je, autorzy opierają się na analogiach między fazą ciekłą i krystalicznym ciałem stałym. Jednym z podstawowych problemów jest brak pewności jakie struktury supramolekularne (asocjaty) występują w czystej ciekłej wodzie. Istniejące metody obliczeń teoretycznych nadal nie dają możliwości znalezienia takich równań opisujących ciekłą wodę, które pozwoliłyby wyjaśnić jej wszystkie właściwości fizyczne. W konsekwencji empiryczne równanie stanu wody zaproponowane przez International Association of the Properties of Water and Steam, IAPWS-IF97 [W. Wagner et al., "The IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam," *ASME J. Eng. Gas Turbines and Power*, **122**, 150-182 (2000)] pozostaje powszechnie akceptowanym standardem. Badając właściwości termodynamiczne i dynamiczne roztworów wodnych trzeba być świadomym tego podstawowego ograniczenia i stosować zabiegi pozwalające szacować w wartościach konkretnych funkcji fizykochemicznych opisujących roztwór udziały związane ze zjawiskami hydratacji, w tym hydratacji hydrofobowej. Jednym ze sposobów jest porównywanie właściwości roztworów wodnych z właściwościami układów analogicznych, np. roztworów alkoholowych. Inna droga to badania układów trójskładnikowych, zawierających binarny rozpuszczalnik mieszany, składający się z wody i drugiej, odpowiednio dobranej, cieczy. Tak postąpiła właśnie pani magister Magdalena Tyczyńska, która rezultaty swoich badań przedstawiła w recenzowanej pracy.

Doktorantka badała właściwości układów trójskładnikowych: rozcieńczonych roztworów 1,1,3,3-tetrametylomocznika (TMU), 1,4-dioksanu, 1,4,7,10,13-pentaoksacyklopentadekanu (15C5) i 1,4,7,10,13,16-heksaoksacyklooktadekanu (18C6) w binarnym rozpuszczalniku woda – *N,N*-dimetyloformamid (DMF). Głównym celem pracy było stwierdzenie czy i w jaki sposób zjawisko hydratacji hydrofobowej wpływa na objętość i rozszerzalność termiczną oraz lepkość tych układów. Jako układ odniesienia posłużyły roztwory mocznika – substancji hydrofilowej – w tym samym rozpuszczalniku binarnym. Dobór układów do badań był właściwy. W cząsteczkach trzech cyklicznych eterów stosunek liczby atomów tlenu (hydrofilowych) do liczby hydrofobowych grup etylenowych jest taki sam: 1:1. Umożliwia to analizowanie wpływu wielkości pierścienia na właściwości fizykochemiczne układów bez konieczności brania pod uwagę różnych udziałów części hydrofobowych i hydrofilowych w cząsteczkach. Z kolei cząsteczka tetrametylomocznika różni się od cząsteczki mocznika obecnością czterech hydrofobowych grup metylowych połączonych z atomami azotu, przy zachowaniu nie zmienionych części hydrofilowych: atomów azotu i grupy karbonylowej.

Praca ma charakter przede wszystkim eksperymentalny. Autorka mierzyła dwie wielkości fizyczne: gęstość i lepkość, w zakresie temperatury od 20 do 35 °C, pod ciśnieniem atmosferycznym. Wykorzystała w tym celu densytometr oscylacyjny Anton Paar DMA 5000 i wiskozymetr typu Ubbelohde'a, 53101 SI Analytics. Staranne przeprowadzenie pomiarów oraz właściwe przygotowanie odczynników pozwoliły na otrzymanie wyników bardzo dobrej jakości. Świadczą o tym np. przebiegi zależności stężeniowych cząstkowych objętości molowych, aproksymowane gładkimi krzywymi praktycznie przechodzącymi przez punkty doświadczalne. Oczywiście, zależności stężeniowe i temperaturowe współczynnika b_V równania Redlicha i Mayera nie wyglądają już tak imponująco, zwłaszcza w przypadku roztworów mocznika. Jest to jednak całkowicie zrozumiałe – współczynniki b_V są relatywnie małe, stąd nawet niewielka niepewność pomiaru gęstości skutkuje znaczną niepewnością obliczonego współczynnika b_V . Trudniejsze, w opinii recenzenta, pomiary lepkości też dały doskonałe wyniki, co pozwoliło na wyznaczenie wiarygodnych współczynników równania Jonesa-Dole'a i ich pochodnych temperaturowych.

Zmierzone gęstości zostały wykorzystane do obliczenia nadmiarowych, pozornych i cząstkowych objętości molowych, pozornych granicznych molowych rozszerzalności termicznych oraz wspomnianych współczynników b_V równania Redlicha i Mayera. Lepkości dynamiczne obliczono z doświadczalnych lepkości kinematycznych i gęstości, co można wywnioskować z wzorów 25-27. W tabelach surowych wyników doświadczalnych,

umieszczonych w załącznikach, podano tylko lepkości dynamiczne. Na podstawie zależności stężeniowych lepkości względnej autorka obliczyła współczynniki B Jonesa-Dole'a oraz ich pochodne temperaturowe. Podobnie jak eksperyment, także obliczenia wykonano z należytą starannością.

Dyskusję autorka przeprowadziła przede wszystkim w oparciu o wyznaczone zależności empiryczne. Zinterpretowała przebiegi zależności granicznych cząstkowych objętości molowych pięciu substancji rozpuszczonych w binarnych rozpuszczalnikach od ułamka molowego wody. Przebiegi te dla substancji o molekułach z dużymi fragmentami hydrofobowymi są do siebie podobne, a wyraźnie różne dla hydrofilowego mocznika. Autorka zaproponowała wyjaśnienie maksimów izoterm granicznych cząstkowych objętości molowych tworzeniem się w binarnym rozpuszczalniku struktur supramolekularnych przypominających klatraty. Stwierdziła, że wraz ze zwiększaniem się hydrofobowości molekuł w szeregu 1,4-dioksan < TMU < 15C5 < 18C6 rosną graniczne cząstkowe objętości molowe tych substancji. Podobnie jak w przypadku granicznych cząstkowych objętości molowych, także przebiegi współczynnika b_V równania Redlicha i Mayera dla substancji hydrofobowych różnią się od przebiegów dla mocznika. Efekty hydrofobowe przejawiają się też w lepkości układów. Stężeniowe zależności współczynnika B równania Jonesa-Dole'a substancji hydrofobowych są inne niż mocznika.

Opracowanie wyników doświadczeń kończy porównanie kilku empirycznych parametrów charakteryzujących hydrofobowość, takich jak graniczna cząstkowa objętość molowa i rozszerzalność termiczna, współczynnik B Jonesa-Dole'a i jego temperaturowa pochodna, współczynnik b_V Redlicha i Mayera, cząstkowa molowa pojemność cieplna oraz entalpowy efekt hydratacji hydrofobowej. Autorka wykazała, że dla pięciu badanych związków parametry te są parami skorelowane liniowo.

Praca napisana jest zrozumiale i starannie zredagowana. Główna część pracy liczy 95 stron i jest podzielona na kilka rozdziałów. Wstęp poświęcony został wyjaśnieniu znaczenia badań i sformułowaniu ich celu. Dalej następuje część literaturowa obejmująca przegląd piśmiennictwa na temat hydratacji, badanych związków chemicznych oraz zagadnień termodynamiki i zjawisk transportu bezpośrednio związanych z wyznaczanymi wielkościami fizykochemicznymi. Część eksperymentalna jest szczegółowym opisem aparatury i pomiarów. Kolejny rozdział to opracowanie i dyskusja wyników. Uzyskane rezultaty zrekapitulowano w „Podsumowaniu”. Najważniejsze wnioski podano w punktach.

Główną część pracy zamyka streszczenie w językach polskim i angielskim oraz bibliografia, licząca 249 pozycji. Pracę uzupełniono o aneksy: wykaz doniesień naukowych

i grantów, zawierający sześć publikacji doktorantki w uznanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, oraz załączniki 1 i 2 z tablicami wyników pomiarów.

Pani mgr Magdalena Tyczyńska opisała w swojej pracy właściwie zaprojektowany i starannie przeprowadzony eksperyment. Hydratacja hydrofobowa jest interesującym tematem badań, a uzyskane wyniki i przedstawione wnioski wnoszą istotny wkład do poznania tego zjawiska. Ciekawe są zwłaszcza porównania pokazujące jak w miarę zwiększania się stężenia wody w rozpuszczalniku binarnym coraz bardziej różnią się przebiegi funkcji fizykochemicznych substancji hydrofobowych i mocznika, np. rys 24 i 43. Na uznanie zasługuje dobre opanowanie przez autorkę warsztatu eksperymentatora. Praca jest zwięzła, zawarte w niej informacje uzyskane z piśmiennictwa wiążą się z tematem, obszerna bibliografia obejmuje prace od klasycznych (np. Pople'a [poz. 114] czy Forslinda [115]) do najnowszych, opublikowanych po 2010 r. Praca świadczy o dojrzałości autorki i jej dobrym przygotowaniu do pracy naukowej.

Mam wszakże kilka uwag dotyczących pewnych kwestii szczegółowych poruszonych w pracy.

1. Przywołanie prawa Raoult'a jako opisującego układ idealny (str. 41) nie jest fortunne. Lepiej byłoby podać definicję termodynamiczną tego układu, czyli równanie opisujące zależność potencjału chemicznego składnika układu od stężenia. Prawo Raoult'a dotyczy równowag ciec-z para, a „mieszaniną idealną” może też być po prostu faza gazowa, nie będąca w równowadze z cieczą.
2. W tym samym miejscu autorka pisze „Roztworem idealnym (doskonałym) jest hipotetyczny układ, w którym podczas mieszania nie zachodzą żadne zmiany (...) spowodowane różnicami w oddziaływaniach międzycząsteczkowych.” Wprowadza tym samym pewne zamieszanie, bo równania klasycznej termodynamiki fenomenologicznej i jej podstawowe pojęcia nie wymagają odwołań do teorii molekularnej. Oczywiście warto sobie zdawać sprawę które pojęcia definiowane są na gruncie różnych teorii (np. gaz doskonały w teorii kinetycznej i gaz doskonały w termodynamice klasycznej) i być świadomym, że poprzez nie teorie się łączą. Chyba konsekwencją niezbyt rygorystycznego traktowania założeń teorii jest częste stosowanie przez autorkę kategorię sformułowań, np. „Uzyskane przeze mnie rezultaty pokazują jak właściwości hydrofilowo-hydrofobowe dioksanu w różny sposób wpływają na strukturę mieszanego rozpuszczalnika DMF+W...” (str. 84) czy „Wykazałam, że ze wzrostem zawartości wody cząsteczki 1,4-dioksanu są hydrofobowo hydratowane...” (str. 85).

Niestety, ani wolumetria, ani wiskozymetria nie pozwala „zobaczyć molekuł” choćby w podobny sposób jak umożliwia to rozpraszanie promieni rentgenowskich przez kryształy. Opierając się na wynikach uzyskanych tymi metodami jesteśmy skazani na ostrożne formułowanie wniosków co do oddziaływań międzycząsteczkowych czy struktur supramolekularnych.

3. Autorka porównuje ze sobą graniczne wielkości cząstkowe molowe m.in. dioksanu i eterów koronowych 15C5 i 18C6. Oczywiście jest to poprawne i w pełni uzasadnione. Ciekawe jednak byłoby porównanie analogicznych wielkości przeliczonych na „jednostkowy fragment molekuły”, np. C_2H_4O , a zatem podejście stosowane w metodach udziałów grupowych. Można by w ten sposób wyeliminować z rozważań kwestię wielkości molekuł i analizować właściwości hydrofobowo-hydrofilowe tego fragmentu: czy i jak są zależne od tego, w jak dużym pierścieniu fragment ten występuje.
4. Wniosek 1 na str. 91 wiążący efekt objętościowy mieszania DMF z wodą jedynie z energią oddziaływań międzycząsteczkowych nie wydaje się w pełni uzasadniony. Na nadmiarowe objętości wpływają także różnice wielkości molekuł. Jeśli autorka uważa, że w tym wypadku można je pominąć, powinna była to wyraźnie zadeklarować i uzasadnić.

Inne uwagi dotyczą drobnych błędów technicznych i pomyłek.

1. Na str. 13, wiersz 3, chodzi o grupę karbonylową, a nie karboksylową
2. Str. 31 wiersz 3 „W strukturze czystego DMF-u zaobserwowano brak występowania wiązań wodorowych $N-H...O=C$ ” – spostrzeżenie nie wynika z obserwacji, jest konsekwencją faktu, że w cząsteczce DMF nie ma grupy NH.
3. We wzorze 12 symbol V^E oznacza objętość nadmiarową (ekstensywną), a nie nadmiarową objętość molową.
4. Deklarowana dokładność pomiaru gęstości, $5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ jest zbyt optymistyczna. Aby uzyskać taką dokładność należałoby znać skład izotopowy wody użytej jako wzorzec do cechowania densytometru. Autorce prawdopodobnie chodziło o precyzję pomiaru, dokładność jest o rząd wielkości niższa.
5. Współczynnik R na str. 87 to nie „współczynnik regresji” ale „współczynnik korelacji”; R^2 to „współczynnik określoności” albo „determinacji”.
6. Wielkość oznaczona przez autorkę symbolem α to nie „współczynnik rozszerzalności” jak jest np. w podpisach rys. 31-36, a „rozszerzalność molowa”.

7. Nie jestem przekonany, czy stosowanie apostrofów oddzielających końcówki fleksyjne od nazwisk obcych podawanych w mianowniku jest zawsze uzasadnione. Wolałbym tradycyjnie „Redlicha” czy „Jonesa” a nie „Redlich’a” i „Jones’a”. W przypadku nazwiska „Dole”, z niemym „e” na końcu, apostrof ma rację bytu: „Dole’a”.

Powyższej uwagi nie obniżają mojej wysokiej oceny recenzowanej pracy. Błędy i pomyłki są praktycznie nieuniknione w każdym obszerniejszym tekście. Uzyskane wyniki dostarczają nowych informacji o hydratacji hydrofobowej badanych związków oraz o wpływie solwatacji na właściwości termodynamiczne i dynamiczne roztworów. Najważniejsze wnioski płynące z pracy, wymienione w „Podsumowaniu” są dobrze uzasadnione. Na szczególne uznanie zasługuje staranne wykonanie eksperymentów.

Stwierdzam zatem, że spełnione zostały wymogi stawiane rozprawom doktorskim i określone w ustawie o stopniach i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. nr 65, poz. 595), i wnoszę o dopuszczenie pani mgr Magdaleny Tyczyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wojciech Marczak