



Gdańsk, 30.07.2015

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Tyczyńskiej pt. „Densymetryczne i wiskozymetryczne badania hydrofobowej hydratacji wybranych związków organicznych w mieszaninach *N,N*-dimetyloformamidu z wodą.”

Praca doktorska mgr Magdaleny Tyczyńskiej została wykonana w Katedrze Chemii Fizycznej Uniwersytetu Łódzkiego pod kierunkiem prof. dr hab. Małgorzaty Józwiak. Jest ona fragmentem obszernego programu badawczego, dotyczącego oddziaływań międzycząsteczkowych w roztworach w rozpuszczalnikach dwuskładnikowych, określanych często jako *solute – solvent – solvent interactions*. Sama zaś rozprawa dotyczy objętości molowych i współczynników lepkości roztworów wybranych związków organicznych o zróżnicowanych właściwościach strukturalnych w mieszaninach *N,N* – dimetyloformamidu z wodą, oparta jest o wyniki precyzyjnych pomiarów gęstości i lepkości.

Przedstawiona do recenzji rozprawa opisuje badania o charakterze podstawowym. Jej celem było zgromadzenie i analiza danych traktujących o tym jak związki o mniej lub bardziej hydrofobowym charakterze modyfikują strukturę rozpuszczalnika, z jednej strony, oraz o tym w jaki sposób skład i temperatura rozpuszczalnika dwuskładnikowego DMF - woda wpływa na hydratację substancji rozpuszczonej, z drugiej.

Do badań nad zjawiskiem hydratacji hydrofobowej Doktorantka wybrała związki różniące się w sposób znaczący budową, determinującą ich właściwości hydrofilowo-hydrofobowe, takie jak mocznik i 1,1,3,3-tetrametylomocznik oraz cykliczne etery: 1,4-dioksan, 1,4,7,10,13-pentaoksacyklopentadekan oraz 1,4,7,10,13,16-heksaoksacykloocta-

dekan. W większości, badania densymetryczne i wiskozymetryczne zostały przeprowadzone w czterech temperaturach oraz całym zakresie ułamków molowych wody w mieszaninie.

Praca doktorska pani mgr Magdaleny Tyczyńskiej ma klasyczny układ i składają się na nią interesujące wprowadzenie, wyczerpująca część teoretyczna, część doświadczalna, zawierająca materiał dokumentujący metodykę pracy oraz obszerna i najbardziej istotna pod względem naukowym część, to jest opracowanie i omówienie wyników. Całość zamyka podsumowanie i zwięzłe streszczenie, tak po polsku jak i w języku angielskim. Bogaty spis cytowanej literatury obejmuje 249 pozycji. Na końcu pracy znajdują się zestawienie dokonań własnych autorki oraz załącznik zawierający szczegółowe wyniki pomiarów. Bardzo pomocna w lekturze pracy jest umieszczona na wstępie lista stosowanych skrótów i symboli. Oceniana praca jest bogato ilustrowana, zawiera 49 przejrzystych i zrozumiałych rysunków oraz 10 tabel (nie licząc tabel znajdujących się w załączniku), które są czytelne i znacząco ułatwiają zapoznanie się z ogromną liczbą uzyskanych wyników.

Wstęp do pracy doktorskiej mgr Magdaleny Tyczyńskiej jest zwięzły i szybko wprowadza czytelnika w przedstawioną problematykę. Doktorantka uzasadnia w nim podjęcie tematu oraz określa cele badawcze.

W części literaturowej Doktorantka przedstawia aktualny stan wiedzy dotyczący wpływu zjawiska hydratacji hydrofobowej na właściwości wolumetryczne i wiskozymetryczne roztworów nieelektrolitów w wodzie oraz mieszaninach wodno-organicznych, omawia podstawowe składniki badanych roztworów i opisuje doniesienia literaturowe traktujące oddziaływania w układzie DMF - woda. Zamieszcza również podstawowe informacje na temat hydratacji hydrofobowej. W tym miejscu zmuszona jestem jednak dodać, że dla czytelnika mniej zaznajomionego z problematyką hydratacji hydrofobowej, korzystniejsza byłaby odwrotna kolejność narracji, to jest umieszczenie podrozdziału „Zjawisko hydratacji hydrofobowej” na początku części literaturowej.

Cześć literaturową kończy przedstawienie definicji badanych funkcji termodynamicznych oraz podanie informacji na temat przepływu lepkiego. Doktorantka powinna podać w pracy odnośnik literaturowy do równania Redlicha - Kistera. Podstawową wątpliwość budzi jednak równanie (16) na stronie 44 definiujące pozorną objętość molową. Moim zdaniem jest ono formalnie nieprawidłowe. Ten sam wskaźnik (indeks) 1 nie może odnosić się do gęstości rozpuszczalnika, masy molowej substancji rozpuszczonej oraz jej

stężenia wyrażonego w $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ rozpuszczalnika. W przypadku gdy gęstości podawane są w $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (patrz tabele 1A - 6A) równanie nie powinno również zawierać przelicznika jednostek (1000). Bardzo proszę Doktorantkę o odniesienie się do tego zarzutu podczas obrony pracy.

W części doświadczalnej pani mgr Magdalena Tyczyńska opisuje szczegółowo stosowane do badań substancje, metodykę sporządzania roztworów oraz stosowane techniki pomiarowe. Wyniki eksperymentalne uzyskane przez Doktorantkę nie budzą zastrzeżeń, niepewności pomiarowe odpowiadają światowym standardom. Na marginesie, czy niepewność pomiarowa gęstości jest rzeczywiście aż tak mała? Niepewność rzędu $5\cdot 10^{-6}$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ deklaruje producent gęstościomierza, z doświadczenia recenzenta oraz wielu innych badaczy wynika jednak, że jest ona większa. Jakie jest zdanie doktorantki?

Sposób opracowania wyników w pracy jest dobrze udokumentowany. Gęstości i lepkości czystych rozpuszczalników zostały zestawione z dostępnymi danymi literaturowymi. Prezentacja wyników w postaci tabel i wykresów jest uporządkowana i czytelna. Tabele posiadają jednak pewną ilość usterek, które z obowiązku recenzenta wymienię. W tabeli 7 wartość współczynnika A_1 powinna wynosić $2.017\cdot 10^{-6}$ $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ a nie jak podaje Doktorantka $-2.017\cdot 10^{-6}$ $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. W tabeli 10 ilość cyfr znaczących dla odchylenia standardowego i prawdopodobieństwa jest stanowczo za duża. W tabelach 1A - 6A mnożnik dla gęstości powinien wynosić 10^{-3} zamiast 10^3 . W tabelach 1A i 6A wartości temperatur są takie same, chyba przypadkowo. Wielkości R^2 i R to nie współczynniki regresji a odpowiednio współczynnik determinacji i współczynnik korelacji. Są to parametry charakteryzujące regresję.

Część zatytułowaną „Opracowanie i dyskusja wyników pomiarowych” rozpoczyna rozdział poświęcony wynikom pomiarów gęstości układu binarnego DMF - woda. Doktorantka zamieszcza w nim analizę zarówno nadmiarowych objętości w całym zakresie stężeń wody jak i pozorne objętości DMF oraz wody w roztworach dwuskładnikowych. W kolejnych podrozdziałach mgr Magdalena Tyczyńska analizuje zmiany cząstkowej pozornej objętości molowej, empirycznego współczynnika b_V równania Redlicha i Meyera oraz granicznego pozornego molowego współczynnika rozszerzalności badanych substancji rozpuszczonych w mieszanym rozpuszczalniku w całym zakresie składu. Rozdział 4.2 poświęcony jest wynikom pomiarów lepkości mieszaniny DMF - woda oraz zmienności współczynnika lepkości B równania Jonesa-Dole'a i jego pochodnej temperaturowej dB/dT w

układach trójskładnikowych. Na koniec Doktorantka dokonuje próby ilościowego powiązania uzyskanych parametrów w wodzie z parametrami charakteryzującymi hydratację hydrofobową, to jest cząstkową molową pojemnością cieplną i entalpowym efektem hydratacji hydrofobowej.

Cała dyskusja wyników jest ciekawa i spójna, prowadzona wnikliwie i z dużą konsekwencją. Wielce pomocne są w tej części zbiorcze rysunki, zawierające dane omawianych wielkości dla wszystkich badanych substancji. Doktorantka stara się dobrze uzasadniać formułowane wnioski i opierać je o fakty doświadczalne. Warto podkreślić jej ostrożność przejawiającą się w unikaniu przez nią kategoriycznych sformułowań i używaniu określeń, takich jak *prawdopodobnie dominują* oraz *przypuszczalnie wykazują*. Słusznie też zauważa, że zmienność współczynnika empirycznego równania b_V równania Redlicha i Meyera może być rozpatrywana jedynie w kontekście jakościowym.

Za najważniejsze osiągnięcie rozprawy mgr Magdaleny Tyczyńskiej uważam wykazanie, że o właściwościach i zachowaniu cząsteczek substancji rozpuszczonej w mieszaninie DMF - woda decyduje przede wszystkim ich skłonność do oddziaływań hydrofilowo-hydrofobowych. Jak demonstruje Doktorantka, odmienność budowy cząsteczek nieelektrolitu ma zdecydowanie mniejszy wpływ na właściwości wolumetryczne i wiskozymetryczne badanych związków. Godne pochwały jest również wykazanie, że takie wielkości jak cząstkowa molowa objętość, współczynnik lepkości czy pozorny molowy współczynnik rozszerzalności substancji rozpuszczonych w wodzie mogą być uznane jako parametry ilościowo opisujące właściwości hydrofilowo-hydrofobowe związków organicznych.

W trakcie lektury części pracy dotyczącej dyskusji wyników zauważyłam nieznaczną ilość drobnych niedociągnięć i nasunęło mi się kilka pytań, które przedstawiam poniżej:

1. Jak stosunkowo niewielka dokładność ułamka molowego DMF lub wody (wartości podawane są w tabelach 8A i 9A z dwoma cyframi po przecinku) wpływa na niepewność pozornej objętości molowej? Czy Doktorantka próbowała oszacować tę wielkość?
2. Gęstość i lepkość roztworów DMF - woda badano już wielokrotnie. Wspomina o tym sama Doktorantka pisząc, że uzyskane przez nią wartości nadmiarowej molowej objętości pozostają w zgodzie z danymi literaturowymi. Szkoda, że nie dokonuje ona w pracy bezpośredniego porównania odpowiednich wartości w postaci rysunku. Brakuje również

zestawienia eksperymentalnych wartości lepkości układu DMF - woda z dostępnymi wartościami literaturowymi.

3. W przypadku badanych przez Doktorantkę koron 15C5 i 18C6, to jest substancji o właściwościach silnie hydrofobowych, empiryczny współczynnik b_V występujący w równaniu Redlicha i Meyera gwałtownie maleje w zakresie małej zawartości wody w mieszaninie. W tym samym zakresie cząstkowe molowe objętości rosną. Co zdaniem doktorantki może być odpowiedzialne za to zjawisko?
4. W podrozdziale 4.2.3. mgr Magdalena Tyczyńska analizuje wpływ temperatury na wartość współczynnika B w równaniu Jonesa - Dole'a dla wszystkich badanych substancji. Niestety, w przypadku 1,4-dioksanu i 1,1,3,3-tetrametylomocznika dysponuje tylko danymi szacunkowymi ($\Delta B/\Delta T$) uzyskanymi w oparciu o pomiary wykonane w dwóch temperaturach. W mojej opinii Doktorantka powinna być szczególnie ostrożna w wyciąganiu daleko idących wniosków dotyczących roztworów zawierających 1,4-dioksan. Jest to substancja odbiegająca strukturą i właściwościami oraz zachowaniem od badanych przez autorkę eterów koronowych. Wiadomo przecież, że 1,4-dioksan może występować, tak jak cykloheksan, w dwóch odmianach strukturalnych z pewnością różniących się skłonnością do oddziaływania z cząsteczkami wody. Dysponując tylko szacunkową wartością pochodnej temperaturowej trudno przeprowadzić racjonalną dyskusję obejmującą efekty hydrofilowo-hydrofobowy oraz strukturalny razem, a przecież temperatura wpływa również na strukturę samego rozpuszczalnika DMF – woda. O tym, że iloraz różnicowy współczynnika lepkości ($\Delta B/\Delta T$) nie jest najlepszym parametrem obrazującym wpływ temperatury na współczynnik B świadczy również wspomniana przez Doktorantkę słaba korelacja pomiędzy pochodną temperaturową współczynnika lepkości a parametrami charakteryzującymi hydratację hydrofobową.

Nie trudno w każdej, nawet najstaranniej przygotowanej, rozprawie wyłowić usterki natury redakcyjnej. Nie będę więc wymieniała uchybień, czasami utrudniających lekturę pracy, takich jak napisanie 1,4,7,10-tetraoksacyklopentadekan zamiast 1,4,7,10,13-pentaoksacyklopentadekan na stronie 19, Petersena zamiast Pedersena (strona 19) czy 7190 mPa·s zamiast 0,7190 mPa·s (strona 52). W pracy można zauważyć pewne neologizmy, wynikające prawdopodobnie z potocznego języka, takie jak *heteroasocjaty zbudowane z*

wiązań wodorowych czy *kompleksy wiązań wodorowych* i jeszcze kilka tego typu tworów. Deklaruję chęć przedstawienia ich Doktorantce w postaci notatek na marginesie rozprawy.

Powyższe niedociągnięcia oraz uwagi o charakterze dyskusyjnym nie wpływają w sposób istotny na wartość pracy, która stanowi znaczący wkład do termodynamicznego opisu roztworów nieelektrolitów w mieszanym rozpuszczalniku DMF – woda. Uważam, że rozprawa doktorska mgr Magdaleny Tyczyńskiej stoi na bardzo wysokim poziomie, tak doświadczalnym jak i merytorycznym. Dotyczy wyjątkowo aktualnej i interesującej tematyki, oraz dostarcza szereg interesujących nowych faktów doświadczalnych. Należy podkreślić, że wyniki rozprawy zostały częściowo opublikowane w liczących czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz przedstawione w dziewięciu doniesieniach konferencyjnych. Zarówno rozprawa, jak i związane z nią publikacje wskazują, że mgr Magdalena Tyczyńska przejawia dużą samodzielność w prowadzeniu badań naukowych, przy czym rzetelność w pracy eksperymentalnej łączy z umiejętnością interpretacji wyników.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam więc, że praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami Dz. U. Nr 164 poz. 1365 z 2005 roku) i wnioskuję o dopuszczenie Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Boneta Wamysłowa