

Lublin, 05.10.2023 r.

Recenzja**rozprawy doktorskiej Pani mgr Ewy Stronki-Lewkowskiej
pt. „Densymetryczne i sonochemiczne badania roztworów wodnych
1,5-pentanodiolu i wybranych glikoli polietylenowych”**

„Analiza wpływu budowy cząsteczkowej badanych substancji, składu mieszanin i temperatury na zmiany w oddziaływaniach międzycząsteczkowych”

Praca została wykonana pod kierunkiem dr hab. Roberta Zakrzewskiego, prof. UŁ oraz Ś.p. prof. dr hab. Adama Balda w Katedrze Chemii Środowiska oraz Zakładzie Dydaktyki Chemii i Popularyzacji Nauki na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego.

Wykorzystanie praktyczne związków z grupy dioli oraz krótkołańcuchowych glikoli etylenowych, zawierających więcej niż jedno ugrupowanie oksyetylenowe jest bardzo szerokie. Wynika to przede wszystkim z bardzo dobrej rozpuszczalności w wodzie tych substancji oraz ich pożądanych właściwości biochemicznych, takich jak biokompatybilność, nieantygenowość, nieimmunogenność i działanie antybakteryjne. Przekłada się to na ich zastosowanie w zaawansowanych technologiach biomedycznych, m.in. w projektowaniu nowych systemów dostarczania leków, opracowywaniu nowoczesnych materiałów używanych w implantologii oraz realizacji całej gamy procesów biotechnologicznych. Oprócz wielu aspektów związanych z wykorzystaniem w farmacji i medycynie, także przemysł kosmetyczny bardzo często sięga po te związki używając ich w roli emulgatorów, stabilizatorów, substancji zwiększających lepkość oraz ułatwiających przenikanie składników aktywnych. Pozostałe zastosowania obejmują ich wykorzystanie do produkcji pigmentów włókienniczych, farb drukarskich, tuszów, klejów, past koloryzujących, płynów hydraulicznych oraz zapobiegających zamarzaniu, smarów, do wyrobu środków dezynfekujących i tworzyw sztucznych (żywic

poliestrowych, poliuretanów i plastyfikatorów), a także jako środków odwadniających gaz ziemny oraz rozpuszczalników w procesach oczyszczania węglowodorów.

Tak szeroka gama zastosowań doili oraz krótkołańcuchowych glikoli etylenowych sprawia, że prowadzenie badań podstawowych mających na celu kompleksowy opis ich właściwości oraz mechanizmów procesów zachodzących z ich udziałem jest w pełni uzasadnione. Aktualność tej tematyki wynika również z możliwości ich wykorzystania w rozwiązywaniu nowych problemów technologicznych, które towarzyszą ciągłemu rozwojowi cywilizacyjnemu i stałemu postępowi w różnych dziedzinach działalności człowieka.

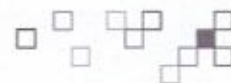
Tematyka badawcza rozprawy doktorskiej Pani mgr Ewy Stronki-Lewkowskiej wpisuje się właśnie w nurt badania, opisu i wyjaśnienia właściwości wodnych roztworów 1,5-pentanodiolu (1,5-PD) oraz glikoli di-, tri- i tetraetylenowych (DEG, T3EG i T4EG, odpowiednio). Choć układy tego typu były już przedmiotem badań, to kompleksowe pomiary densymetryczne i prędkości propagacji fali ultradźwiękowej przeprowadzone w szerokim zakresie temperatur (278,15-333,15 K) i całym zakresie składów analizowanych roztworów wskazują na nowatorskie podejście do postawionego problemu naukowego. Autorka sprecyzowała kilka szczegółowych celów pracy badawczej, które obejmowały: (1) określenie zmian właściwości fizykochemicznych roztworów wodnych analizowanej substancji na skutek zastąpienia grupy metylenowej (w pozycji γ) w cząsteczce 1,5-pentanodiolu eterowym atomem tlenu; (2) opis wpływu wydłużenia łańcucha glikolu o kolejne grupy oksyetylenowe na wielkości charakteryzujące badane układy; (3) powiązanie różnic w budowie zastosowanych substancji ze zmianą oddziaływań międzycząsteczkowych w ich roztworach wodnych; (4) zdefiniowanie wpływu składu badanych układów na rodzaj oddziaływań występujących między jego składnikami oraz (5) określenie zmian strukturalnych analizowanych roztworów w funkcji temperatury i ciśnienia.

Osiągnięciem naukowym Pani mgr Ewy Stronki-Lewkowskiej, stanowiącym podstawę przeprowadzenia Jej przewodu doktorskiego jest napisana w języku polskim dysertacja, licząca 333 strony łącznie z wykazem używanych skrótów, streszczeniami



w języku polskim i angielskim, bibliografią (140 pozycji), prezentacją dorobku naukowego Doktorantki oraz załącznikami w formie 100 obszernych tabel zawierających uzyskane wyniki oraz wielkości fizykochemiczne i termodynamiczne obliczone na ich podstawie. Układ opracowania jest typowy dla prac doktorskich o charakterze eksperymentalnym i obejmuje następujące rozdziały: „Wstęp”; „Część literaturową”; „Część eksperymentalną”; „Wyniki pomiarów i ich dyskusję” oraz „Podsumowanie, obserwacje i wnioski”. Praca zawiera w swej strukturze 22 tabele oraz 61 rysunków. Tytuł rozprawy doktorskiej odpowiada w pełni zakresowi tematycznemu oraz wynikom badań przedstawionym i przeanalizowanym w dalszych częściach opracowania. W początkowych jego fragmentach Autorka trafnie uzasadniła wybór tematyki badawczej oraz sprecyzowała cele szczegółowe badań densymetrycznych i prędkości propagacji fali ultradźwiękowej roztworów wodnych 1,5-pentanodiolu i krótkołańcuchowych glikoli etylenowych. Przegląd literatury zamieszczono na 35 stronach i podzielono na 3 części. Obejmuje on charakterystykę badanych substancji (łącznie z wodą) w ich czystych postaciach oraz w formie roztworów wodnych. Dość obszerny rozdział Autorka poświęciła prezentacji wybranych funkcji termodynamicznych roztworów z podziałem na funkcje objętościowe, wielkości nadmiarowe, cząstkowe i pozorne molowe wielkości objętościowe oraz wielkości związane z pomiarami akustycznymi. Ta część pracy oparta jest na 92 pozycjach literaturowych i stanowi przejrzyste przedstawienie najważniejszych zagadnień, które są bardzo dobrym wprowadzeniem do prezentacji i dyskusji uzyskanych wyników.

Do tej części pracy mam drobne uwagi, które dotyczą następujących kwestii: (1) Autorka stosuje pojęcie „glikole polietylenowe”, co nie jest do końca właściwe, gdyż określa ono już polimer o wysokiej masie cząsteczkowej (dodatkowo według nowej nomenklatury powinno być „poli(glikol etylenowy)"); (2) w Tabeli 1 na str. 17 podano identyczne nazwy dla glikolu dietylenowego i trietylenowego, ponadto tylko dla 1,5-pentanodiolu podano nazwę w języku polskim; (3) jednostki wielkości fizycznych powinny być ujednoczone (stosowane są np. w przypadku temperatury °C i K, czy entalpii parowania kcal/mol i kJ/mol) oraz (4) w części literaturowej można było dodać schematyczne rysunki,



obrazujące np. strukturę wody w ujęciu różnych teorii, co nie tylko uatrakcyjniłoby szatę graficzną pracy, ale ułatwiło jej lekturę.

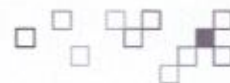
W dalszej kolejności w „Części eksperymentalnej” Doktorantka przedstawiła procedurę przygotowania substancji do badań oraz metodykę pomiarów densymetrycznych i prędkości propagacji fali ultradźwiękowej. Scharakteryzowała także zastosowaną aparaturę badawczą oraz podała odpowiednie wzory, opisujące podstawy zastosowanych metod. Wyrażenia te nie posiadają jednak odpowiednich numerów, wynikających z kolejności numeracji wszystkich równań zamieszczonych w pracy.

Najobszerniejsza część pracy („Wyniki pomiarów i ich dyskusja”) liczy 90 stron i zawiera 6 rozdziałów, które dedykowane są przedstawieniu i interpretacji wyników badań, a także podsumowaniu oraz sformułowaniu wniosków. Autorka zaprezentowała dane uzyskane w wyniku pomiarów densymetrycznych i akustycznych badanych substancji (1,5-PD, DEG, T3EG i T4EG) w stanie czystym i w ich roztworach wodnych. Przeanalizowano także wpływ składu roztworów (w pełnym jego zakresie) oraz temperatury z przedziału 278,15-333,15 K (dane rejestrowano co 5 K). Na podstawie eksperymentalnych wartości gęstości substancji w stanie czystym i ich wodnych roztworów obliczono dla wszystkich układów wodno-organicznych następujące wielkości fizykochemiczne: objętość molową, nadmiarową i cząstkową objętość molową wody i substancji organicznych w ich roztworach, izobaryczny współczynnik rozszerzalności cieplnej, nadmiarowy izobaryczny współczynnik rozszerzalności cieplnej, molową izobaryczną rozszerzalność cieplną, nadmiarową molową izobaryczną rozszerzalność cieplną oraz pozorną i graniczną objętość molową. Następnie, korzystając z otrzymanych funkcji objętościowych wodnych roztworów badanych substancji organicznych obliczono zmiany (wywołane zmianą ciśnienia w warunkach izotermicznych) podstawowych molowych wielkości termodynamicznych, takich jak: molowa entalpia swobodna, entropia molowa, entalpia molowa oraz molowa izobaryczna pojemność cieplna. Z kolei wyniki pomiarów akustycznych wyrażone poprzez szybkość rozchodzenia się fal ultradźwiękowych w badanych roztworach umożliwiły uzyskanie zmian odchylenia od addytywności prędkości propagacji fal ultradźwiękowych.



W kolejnym etapie stosując równanie Redlicha-Kistera do opisu przebiegu eksperymentalnych zależności nadmiarowej objętości molowej i odchylenia szybkości rozchodzenia się ultradźwięków w funkcji ułamka molowego substancji organicznej (x_2) obliczono gęstość i szybkość rozchodzenia się ultradźwięków w roztworach o ściśle określonych składach (zmieniających się co 0,005 w zakresie $0,1 > x_2 > 0$ i co 0,05 dla $x_2 > 0,1$). Połączenie rezultatów badań densymetrycznych i prędkości propagacji fali ultradźwiękowej umożliwiło wyznaczenie wartości: współczynnika ściśliwości izoentropowej, nadmiarowego współczynnika ściśliwości izoentropowej, molowej ściśliwości izoentropowej oraz liczb hydratacji badanych substancji. Na zakończenie tej części przedstawienia i dyskusji wyników przeanalizowano wpływ obecności określonych grup funkcyjnych na obserwowane zmiany w wartościach nadmiarów wybranych wielkości fizykochemicznych. Skupiono się na różnicach w budowie zastosowanych związków organicznych wynikających z zastąpienia środkowej grupy metylenowej w cząsteczce 1,5-pentanodiolu eterowym atomem tlenu w cząsteczce glikolu, a także z obecności dodatkowej grupy oksyetylenowej w cząsteczce krótkołańcuchowego glikolu etylenowego.

Przedstawiony przez Panią mgr Ewę Stronkę-Lewkowską materiał doświadczalny, a także wnikliwa analiza i interpretacja uzyskanych wyników wnosi znaczący element nowości naukowej w obecny stan wiedzy odnoszący się do poznania mechanizmów modyfikacji oddziaływań międzycząsteczkowych w układach wodnych zawierających diole i krótkołańcuchowe glikole etylenowe. Wyniki badań zostały czytelnie przedstawione (także w formie licznych rysunków i tabel), wyczerpująco omówione oraz odniesione do istniejącego stanu wiedzy. Warto podkreślić, że podczas dyskusji ogromnej ilości wyników uzyskanych w trakcie testów densymetrycznych i pomiarów prędkości propagacji fali ultradźwiękowej Autorka nie ograniczyła się jedynie do tabelarycznego i/lub graficznego przedstawienia danych eksperymentalnych oraz krótkiego komentarza, ale przeprowadziła wnikliwą analizę mechanizmów oddziaływań woda-substancja organiczna w badanych układach. Wnioski wynikające z przeprowadzonych doświadczeń zostały poprawnie sformułowane i zamieszczone w części „Podsumowanie, obserwacje i



wnioski". Po wnikliwej analizie tej części dysertacji mogę jednoznacznie stwierdzić, że wszystkie założone przez Doktorantkę cele naukowe zostały osiągnięte.

Za najważniejsze oraz najbardziej wartościowe pod względem zarówno naukowym, jak i aplikacyjnym osiągnięcia przedstawione w ramach przedłożonej do oceny rozprawy doktorskiej uważam:

- 1) udowodnienie, że trójwymiarowa struktura wody ulega zaburzeniu na skutek wprowadzenia do niej nawet niewielkich ilości badanych substancji organicznych, głównie poprzez tworzenie wiązań wodorowych przy udziale końcowych grup hydroksylowych (1,5-pentanodiolu i glikoli di-, tri- i tetraetylenowych) oraz dodatkowo atomów tlenu z grup oksyetylenowych glikoli;
- 2) wykazanie, że układy, w których zawartość składnika organicznego nie przekracza 35 % molowych tworzą struktury o najwyższym stopniu uporządkowania i upakowania, a wzrost temperatury sprzyja osłabieniu oddziaływań międzycząsteczkowych i w konsekwencji tworzeniu roztworów o strukturach mniej zwartych;
- 3) potwierdzenie, że wzrost zawartości wszystkich badanych substancji organicznych w roztworze wodnym przy ustalonej temperaturze prowadzi do osłabienia oddziaływań między cząsteczkami w układzie;
- 4) określenie mechanizmów tworzenia się otoczek hydratacyjnych wokół cząsteczek o zróżnicowanym charakterze hydrofobowo-hydrofilowym na podstawie analizy wyznaczonych granicznych liczb hydratacji;
- 5) wykazanie, że badane układy zawierające ok. 0,2 mola związku organicznego w 1 molu jego roztworu wodnego są najbardziej podatne na zmiany ciśnienia;
- 6) udowodnienie, że zastąpienie grupy metylenowej w pozycji γ w cząsteczce 1,5-pentanodiolu eterowym atomem tlenu w cząsteczce glikolu dietylenowego skutkuje wzrostem hydrofilowości jego cząsteczki, czego rezultatem jest silniejsze oddziaływanie DEG z wodą, możliwość asocjacji cząsteczek glikolu i w konsekwencji wyższy stopień upakowania struktury układu, a także mniejsza jej podatność na zmiany temperatury;



- 7) wskazanie, że obecność kolejnych grup oksyetylenowych w cząsteczkach krótkołańcuchowych glikoli etylenowych prowadzi do tworzenia większej liczby wiązań wodorowych z wodą, ale również umożliwia zmiany konformacyjne dłuższych łańcuchów tych związków, co prowadzi do formowania struktur o wyższym stopniu uporządkowania.

Obowiązkiem recenzenta jest również wskazanie pewnych nieścisłości oraz kwestii dyskusyjnych. Jednocześnie zdaję sobie sprawę, że bardzo trudno jest ich uniknąć podczas opracowywania tak obszernego materiału badawczego. W czasie lektury rozprawy doktorskiej, nasunęły mi się pewne uwagi, wątpliwości i pytania, które przytoczyłam poniżej oraz proszę o odniesienie się do nich podczas publicznej obrony pracy. Nie wpływają one jednak na ogólną wysoką ocenę dysertacji i w żadnym stopniu nie umniejszają wartości merytorycznej prezentowanych rezultatów, ale mogą być przydatne w planowaniu przyszłych badań oraz podczas przygotowywania kolejnych opracowań naukowych.

Proszę o komentarz dotyczący następujących kwestii:

- 1) Jakie było kryterium doboru zakresu badanych temperatur i dlaczego zakres ten w przypadku pomiarów densymetrycznych (278,15-333,15 K) różnił się on od zakresu pomiarów prędkości propagacji fali ultradźwiękowej (288,15-318,15 K)?
- 2) W oznaczeniu indeksami 1 i 2 różnych wielkości fizykochemicznych występuje pewna niekonsekwencja – czasami symbole te oznaczają czyste substancje 1 i 2, innym razem indeks 1 oznacza wodę lub rozpuszczalnik, a indeks 2 składnik organiczny. Oznaczenia te powinny być ujednolicone i stosowane w jednej formie w całej pracy (np. jako składnik 1 i 2).
- 3) Na str. 76 w pierwszym akapicie Doktorantka odnosi się do danych literaturowych dotyczących wartości współczynnika HLB, czyli tzw. równowagi hydrofilowo-lipofilowej (ang. *Hydrophilic Lipophilic Balance*), który jest ważną wielkością charakteryzującą stopień polarności danego związku. Istnieje wiele metod doświadczalnych, które można wykorzystać do wyznaczenia tego współczynnika, co warto rozważyć przy planowaniu przyszłych badań.



- 4) Autorka stosuje pojęcia „hydrofobowa hydratacja” i „hydrofilowa hydratacja”. Proszę o wyjaśnienie mechanizmów tych procesów w badanych układach.
- 5) Na str. 130 Doktorantka pisze: „Bardzo zbliżone wartości n_h^0 dla 1,5-PD i DEG, praktycznie w całym zakresie temperatur są pewnym zaskoczeniem ze względu na obecność eterowego atomu tlenu w cząsteczce DEG, dzięki któremu jak się wydaje hydratacja tej cząsteczki powinna być znacznie silniej manifestowana”. Nie podaje jednak wyjaśnienia tego nietypowego zachowania. Proszę o komentarz w tej sprawie.
- 6) Czy rozważano wykorzystanie w badaniach poli(glikolu etylowego) - PEG, czyli polimeru o wysokiej masie cząsteczkowej? Z pewnością wzbogaciłoby to charakterystykę mechanizmów oddziaływań w takich układach, również ze względu na całą gamę konformacji, jaką może przyjąć ten łańcuch polimerowy w swoim roztworze wodnym.

Doktorantka nie uniknęła także drobnych błędów edytorskich oraz niefortunnych sformułowań typu „bardziej intensywne ekstremum”, „zjawisko nieznacznego wzmocnienia tetraedrycznej sieci wody”, czy też „elastyczność struktury”. Niektóre równania zostały zaprezentowane w pracy dwa razy (w rozdziale 2.3 i przy omawianiu wyników badań), co w moim odczuciu jest zbędne. Uważam, że nie należy stosować takich powtórzeń, tylko odwoływać się do konkretnego numeru równania. Ponadto nie wszystkie symbole stosowane w pracy zamieszczono w „Wykazie skrótów i symboli”.

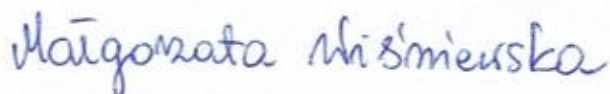
Na aktywność naukową Pani mgr Ewy Stronki-Lewkowskiej związaną z badaniami prowadzonymi w ramach chemii fizycznej składa się 6 artykułów, które ukazały się w uznanych czasopismach znajdujących się w bazie JCR, z czego w 4 zawarto wyniki badań objętych rozprawą doktorską (3 w *Journal of Chemical Thermodynamics* i 1 w *Journal of Molecular Liquids*) oraz 8 posterów zaprezentowanych na Zjazdach Naukowych Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Ponadto Doktorantka ma bogatą działalność w dziedzinie dydaktyki chemii i popularyzacji nauki, potwierdzeniem czego jest 11 publikacji w postaci rozdziałów w książkach i czasopismach, 12 prezentacji konferencyjnych, udział w roli



wykonawcy w dwóch projektach dydaktycznych NCBiR oraz przeprowadzenie warsztatów dla uczniów liceum.

Na podstawie przeprowadzonej analizy rozprawy doktorskiej Pani mgr Ewy Stronki-Lewkowskiej stwierdzam, że recenzowana praca jest oryginalnym i wartościowym opracowaniem, które znacząco poszerza, wzbogaca i porządkuje wiedzę z zakresu opisu mechanizmów oddziaływań w wodnych roztworach 1,5-pentanodiolu oraz krótkołańcuchowych glikoli etylenowych. Część doświadczalna została starannie zaplanowana i rzetelnie zrealizowana, a wkład pracy włożony przez Autorkę w badania eksperymentalne, analizę danych oraz interpretację uzyskanych wyników jest niewątpliwie bardzo duży. Dodatkowo, tematyka pracy posiada także aspekt praktyczny, który dotyczy poszerzenia obszaru zastosowań badanych układów o ściśle zdefiniowanych właściwościach fizykochemicznych, przede wszystkim w medycynie, farmacji, kosmetologii, a także innych dziedzinach aktywności człowieka.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska Pani mgr Ewy Stronki-Lewkowskiej spełnia kryteria określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami). Na tej podstawie wnioskuję do Komisji Uniwersytetu Łódzkiego do spraw stopni naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Małgorzata Wiśniewska

