



UNIwersytet Łódzki

Katedra Chemii Fizycznej
Pomorska 165, PL-90-236 Łódź
Tel. 42 635 58 22; 42 635 58 23
e-mail: kchfpiek@uni.lodz.pl

Prof. dr hab. Henryk Piekarski

Łódź, dn. 3. 04. 2012 r.

Recenzja

rozprawy habilitacyjnej dr Anny Jakubowskiej-Kozik na temat:
„Fizykochemiczne właściwości układów micelarnych modyfikowanych
dodaniem elektrolitów. Specyficzne efekty jonowe (efekty Hofmeistera)”
oraz ocena jej dorobku naukowego

Sylwetka kandydatki; rozwój kariery naukowej.

Pani dr Anna Jakubowska-Kozik ukończyła studia wyższe na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w 1988 roku uzyskując dyplom magistra chemii. W latach 1995-97 była uczestniczką zaocznych studiów doktoranckich. W 1997 roku uzyskała stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii na podstawie rozprawy zatytułowanej „Aktywność wody w wodnych roztworach elektrolitów jednorodnych i niejednorodnych” wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Edwarda Dutkiewicza. Swoje wykształcenie Habilitantka uzupełniała na 2 miesięcznym stażu naukowym odbytym w Instytucie Chemii Fizycznej na Uniwersytecie w Bielefeld w roku 1989.

Zawodowa działalność dr A. Jakubowskiej-Kozik związana jest z Wydziałem Chemii UAM gdzie po ukończeniu studiów, od 1. 10. 1988 r. została zatrudniona w Zakładzie Chemii Fizycznej na stanowisku asystenta-stażysty. W latach 1989-97 Habilitantka pracowała na stanowisku asystenta, a po uzyskaniu stopnia doktora, od 1. 10. 1997 r. do chwili obecnej zatrudniona jest na stanowisku adiunkta w tym samym Zakładzie.

Zainteresowania naukowe dr A. Jakubowskiej-Kozik koncentrują się na układach niejednorodnych. Po ukończeniu studiów, pracując pod kierunkiem prof. dr hab. Edwarda Dutkiewicza Habilitantka zajmowała się badaniami właściwości fizykochemicznych i hydratacją związków organicznych w wodnych roztworach elektrolitów nieorganicznych w obecności substancji powierzchniowo-czynnych, zdolnych do tworzenia micel o różnym kształcie. Wyniki badań nad aktywnością wody na powierzchni micel i w przestrzeni międzymicelarnej we wspomnianych wyżej układach były podstawą jej rozprawy doktorskiej, którą jako recenzent oceniłem pozytywnie.

Po otrzymaniu stopnia doktora dr A. Jakubowska-Kozik rozszerzyła zakres prowadzonych badań w kierunku określenia i wyjaśnienia wpływu różnych elektrolitów na proces micelizacji, oraz na budowę i właściwości micel tworzonych przez różnego typu surfaktanty. Uzyskane wyniki stanowią podstawę rozprawy habilitacyjnej.

Ocena rozprawy habilitacyjnej.

Rozprawę habilitacyjną dr Anny Jakubowskiej-Kozik zatytułowaną „Fizykochemiczne właściwości układów micelarnych modyfikowanych dodaniem elektrolitów. Specyficzne efekty jonowe (efekty Hofmeistera)” stanowi zbiór 9 publikacji pochodzących z lat 2002 – 2010 opublikowanych w czasopismach z tzw. „listy filadelfijskiej”: Trzy prace opublikowane zostały w *Chem. Phys. Chem.*, dwie prace w *Z. phys. Chem.* i po jednej w *J. Colloid. Interface Sci.*, *J. Chem. Eng. Data*, *Colloid Polym. Sci.* i *Polish J. Chem.* Łączny współczynnik wpływu (IF) jest znaczny i wynosi 20,11. Średnia wartość IF dla wszystkich prac omawianego cyklu wynosi 2,23. W przypadku recenzowanej rozprawy zwraca uwagę nieczęsto spotykana w przypadku badań doświadczalnych cecha, jaką jest samodzielne opublikowanie znacznej części dorobku składającego się na rozprawę habilitacyjną. Spośród 9 prac aż 7 to publikacje w których Habilitantka jest jedynym autorem, w dwóch pozostałych współautorem jest profesor E. Dutkiewicz, którego oświadczenie określające jego własny wkład do tych prac znajduje się w nadesłanej mi dokumentacji. Wynika z niego jasno, że udział Habilitantki w tych publikacjach jest dominujący i decydujący. Omawiany cykl publikacji został uzupełniony autoreferatem liczącym 67 stron maszynopisu.

Przedmiotem recenzowanej rozprawy habilitacyjnej, zgodnie z jej tytułem, były badania nad wpływem dodanych elektrolitów, ich stężenia oraz temperatury układu na wybrane właściwości układów micelarnych. Jako cel pracy dr A. Jakubowska-Kozik przyjęła zbadanie i próbę wyjaśnienia specyficznych efektów jonowych w roztworach micelarnych trzech różnych substancji powierzchniowo czynnych: surfaktanta anionowego – SDS (dodecylosiarczan sodowy), surfaktanta kationowego – CTAB (bromek cetylo-trimetyloamoniowy) oraz surfaktanta niejonowego – C₁₄DMAO (tlenek tetradecylo-dimetyloamoniowy). Habilitantka zamierzała zbadać wpływ rodzaju jonów i ich stężenia na kształt, wielkość i stabilność micel a w szczególności na krytyczne stężenie micelizacji (CMC), stopień dysocjacji, liczbę agregacji i tzw. mikropolarność micel, scharakteryzować oddziaływania między jonami i micelami a także określić, jakościowo, strukturę podwójnej warstwy Sterna.

Surfaktanty i ich wodne roztwory cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem z uwagi na szerokie wykorzystanie w różnych dziedzinach życia codziennego. Częstym obiektem badań są również tworzone przez nie koloidy asocjacyjne, zwłaszcza że poza praktycznym zastosowaniem mogą one stanowić modele błon biologicznych a ich wyniki przyczyniają się do lepszego zrozumienia zachowania się układów naturalnych i wyjaśnienia mechanizmu ich działania. Jednym ze zjawisk mających fundamentalne znaczenie dla właściwości układów micelarnych jest oddziaływanie między jonami i micelami. Pomimo intensywnych badań w tej dziedzinie opisane ponad sto lat temu tzw. efekty Hofmeistera nie zostały przekonująco wyjaśnione i dlatego dane doświadczalne odnoszące się do wpływu różnych elektrolitów na zachowanie się tych układów są poszukiwane a wszelkie próby wyjaśnienia mechanizmu tych zjawisk są godne poparcia. Dlatego pozytywnie muszę się wypowiedzieć na temat wybranej problematyki rozprawy. Uważam ją za wartościowy wkład do naszej wiedzy o koloidach asocjacyjnych i wpływie dodanych jonów na ich właściwości i zachowanie. Nie ma wątpliwości, że tak obszerne zagadnienie wymagało zawężenia programu badań do wybranych układów. Wybrane roztwory SDS, CTAB i C₁₄DMAO, a zwłaszcza dwóch

pierwszych surfaktantów należą do często stosowanych i badanych, z drugiej jednak strony dzięki temu dysponujemy obszernym materiałem do porównań i uogólnień.

Pierwsze prace z przedstawionego cyklu, oznaczone numerami [AJ1], [AJ2], [AJ3] i opublikowane w latach 2002-2006 poświęcone są badaniom micelizacji kationowego surfaktanta SDS w obecności szeregu elektrolitów, mianowicie NaCl, KCl, NaF oraz NaClO₄, NH₄ClO₄ i Mg(ClO₄)₂. Habilitantka zbadala wpływ rodzaju jonów i stężenia elektrolitu na CMC, stopień dysocjacji micel i ich wielkość a także na ich ładunek, przewodnictwo i mikropolarność oraz upakowanie w nich monomerów surfaktantu. Wyznaczyła, metodą pomiaru fluorescencji liczby agregacji. Stwierdziła, że wartości CMC nie zależą od badanych anionów natomiast kationy obniżają krytyczne stężenie micelizacji w porządku Mg²⁺>K⁺>NH₄⁺>Na⁺. Wykazała, że stopień dysocjacji micel, α wykazuje różną zależność od stężenia elektrolitu w zależności od rodzaju kationu co pozwoliło wyjaśnić napotykaną w literaturze rozbieżność w ocenie tego wpływu. Obserwowany przebieg omawianej zależności w przypadku jonów NH₄⁺ i Na⁺ powiązała ze zmianą wielkości i kształtu micel i wyjaśniła zróżnicowanym w zależności od rodzaju kationu konkurencyjnym wpływem hydratacji jonów. Wpływ rodzaju kationu na wartości α w roztworach rozcieńczonych zmienia się w takim samym porządku jak w przypadku CMC. W podobnym porządku a mianowicie: Mg²⁺>K⁺>NH₄⁺ \approx Na⁺ zmienia się również wielkość micel pod wpływem przeciwjonów. Poczynione obserwacje, jakkolwiek wartościowe nie wyjaśniały mechanizmu oddziaływania między cząsteczkami surfaktanta i przeciwjonami. Do tego celu dr Jakubowska-Kozik zastosowała z powodzeniem metodę spektrometrii mas. Było to pionierskie wykorzystanie wspomnianej metody w badaniach nad układami micelarnymi. (praca [AJ2]). Habilitantka wykazała, że w roztworach SDS w obecności NaCl i NH₄ClO₄ przy powierzchni micel znajdują się głównie jony Na⁺ pochodzące ze zdysocjowanych cząsteczek SDS, podczas gdy w obecności jonów Mg²⁺ i K⁺ przeważają te właśnie jony. Zatem metoda ESI-MS pozwoliła na uzyskanie jakościowej informacji o strukturze podwójnej warstwy Sterna w roztworach mieszanych SDS+elektrolit. Jest to moim zdaniem znaczące osiągnięcie Habilitantki, tym większe, że jak wykazała w kolejnej pracy oznaczonej [AJ3] metoda ta jest pomocna również w ilościowych badaniach nad strukturą podwójnej warstwy elektrycznej. Wyznaczone w tej pracy krzywe kalibracyjne pozwoliły określić ułamek „obcych” przeciwjonów (innych niż Na⁺) związanych z powierzchnią miceli SDS. Możliwe okazało się również określenie stabilności wiązania tych jonów z anionem DS⁻. Zarówno stabilność wiązania jak i ułamek obcych jonów korelują z wykazywaną przez badane kationy zdolnością do niszczenia („structure – breaking”) struktury wody.

Praca [AJ5] poświęcona jest oddziaływaniom między anionami i kationowym surfaktantem CTAB. Stosując metodę spektrometrii mas z użyciem elektrorozpraszania jako metody jonizacji (w skrócie ESI – MS) wykazano w niej, że trwałość wiązania anionu z kationem surfaktanta CTA⁺ maleje wykładniczo z gęstością powierzchniową ładunku anionu i zmienia się w kolejności odwrotnej do szeregu Hofmeistera.

W pracy [AJ4] (taka kolejność omawiania prac z przedstawionego cyklu wydaje mi się bardziej uzasadniona) porównane zostało zachowanie się surfaktanta anionowego SDS i kationowego CTAB w obecności różnych przeciwjonów, przy wykorzystaniu różnych metod eksperymentalnych, w tym: spektroskopii masowej, ESI-MS, spektrofotometrii i

konduktometrii. Między innymi wykazane zostało, że stopień dysocjacji micel α skorelowany jest z promieniem hydratacyjnym jonów, przy czym wspomniana zależność ma inny przebieg w przypadku kationów i anionów. Dr Jakubowska-Kozik słusznie, moim zdaniem, wyjaśnia to różnicą w hydratacji kationów i anionów i wykazuje, że stopień dysocjacji miceli zależy od typu przeciwjonu (niszczący czy porządkujący strukturę wody) i jego polaryzowalności. Ważne jest również spostrzeżenie, że wpływ zarówno kationów jak i anionów na CMC i α zmienia się w kierunku przeciwnym do szeregów Hofmeistera. Inne ważne spostrzeżenie zawarte w tej pracy dotyczy spójności parametrów charakteryzujących oddziaływanie przeciwjonów na micelle w fazie wodnej i oddziaływanie na monomer w fazie gazowej co sugeruje, że specyficzne oddziaływanie przeciwjonu z jonową „głową” molekuly surfaktanta wbudowanego w micelę jest skorelowane z analogicznym oddziaływaniem z „głową” swobodnej cząsteczki surfaktanta. Omówioną pracę uważam za jedną z najbardziej wartościowych w tym cyklu. Warto również podkreślić, że prace [AJ3], [AJ4] i [AJ5] opublikowane zostały w czasopiśmie o IF > 3 co dobrze świadczy o wartości zawartych w nich wyników.

Dwie prace oznaczone [AJ8] i [AJ9] poświęcone są badaniom właściwości micel plastrowych powstających w roztworach surfaktanta niejonowego - tlenku tetradecylo-dimetylo-amonowego, C₁₄DMAO. Wyznaczona została mikropolarność micel po obu stronach granicy faz tzn. w warstwie powierzchniowej oraz w obszarze rdzenia a także gęstość upakowania molekuł surfaktanta. Zastosowanie metody ESI – MS pozwoliło zbadać oddziaływania między dwuwarstwami i jonami obecnymi w roztworze. Wykazano, że kationy silniej oddziałują na dwuwarstwę niż aniony, przy czym kation potasowy jest silniej wiązany niż sodowy. Jon amonowy wydaje się nie być wiązany przez polarną grupę surfaktanta. Z kolei aniony dodanych elektrolitów neutralizują ładunek elektryczny dwuwarstwy: jony chlorkowe wywierają silniejszy wpływ niż jony fluorkowe i chloranowe(IV). Prowadząc omawiane wyżej badania autorka wykazała że metoda ESI – MS umożliwia jednoczesne śledzenie oddziaływań kationów i anionów z powierzchnią miceli. Ponadto analiza uzyskanych wyników pozwoliła wyrazić pogląd, że w zakresie wysokich stężeń dodanej soli (>0,1 M) potencjał dyspersyjny jonów w większym stopniu niż efekty związane ze strukturą wody determinuje efekty Hofmeistera. Są to, moim zdaniem, ważne rezultaty prac [AJ8] i [AJ9].

W pozostałych dwóch pracach [AJ6] i [AJ7] Habilitantka wykazała możliwość wykorzystania metody spektroskopii masowej ESI – MS do badania hydratacji jonów w roztworze. Określiła energie wiązania jonów z jedną i dwoma cząsteczkami wody i wyznaczyła stałe równowagi dehydratacji kompleksów hydratacyjnych kationów metali alkalicznych, ziem alkalicznych i dwuwartościowych jonów metali grup przejściowych. Uzyskane wyniki są w bardzo dobrej zgodności z odpowiednimi wartościami literaturowymi co dowodzi użyteczności proponowanej metody badawczej, zwłaszcza w połączeniu z podkreślaną przez Habilitantkę łatwością jej stosowania.

Uważam, że przedłożona do recenzji rozprawa habilitacyjna jest wartościowa i zawiera wiele elementów nowości naukowej. Spośród uzyskanych przez Habilitantkę wyników do najważniejszych zaliczam:

- Wyjaśnienie literaturowych sprzeczności odnoszących się do wpływu różnych kationów na krytyczne stężenie micelizacji surfaktanta anionowego;

- Wykazanie, że uszeregowanie jonów wg ich zmieniającego się wpływu na CMC, stopień dysocjacji micel, ich trwałość a także trwałość wiązania jonu z grupą polarną surfaktanta jest zbieżne a w niektórych przypadkach identyczne z szeregami Hofmeistera. Poczynione obserwacje nie wyjaśniają wprawdzie przyczyn występowania i mechanizmu tzw. „efektu Hofmeistera” ale dostarczają wartościowych informacji dla jego analizy (np. wspomniany wcześniej wniosek mówiący o tym, że w zakresie wysokich stężeń dodanej soli (>0,1 M) potencjał dyspersyjny jonów w większym stopniu niż efekty związane ze strukturą wody determinuje wspomniane efekty);
- Wykazanie możliwości zastosowania spektrometrii mas, a ściślej metody ESI – MS do jakościowego i ilościowego oszacowania preferencji w wiązaniu jonów z powierzchnią micel, określenia składu podwójnej warstwy elektrycznej Sterna wokół micel lub powierzchni granicznych oraz ilościowego badania specyficznych efektów jonowych;
- Wykazanie, że specyficzne oddziaływania jonów w fazie gazowej są podobne do oddziaływań występujących w roztworze wodnym.

Opublikowane wyniki są rzeczywistym i istotnym osiągnięciem dr A. Jakubowskiej – Kozik, która wykazała że potrafi znaleźć interesujący problem badawczy, ma koncepcję jego badania i potrafi go rozwiązać na miarę możliwych i dostępnych środków. Proponuje jednocześnie oryginalne i nowatorskie zastosowanie znanych metod badawczych i wykazując ich przydatność w swojej specjalności. Jednocześnie, uzyskane rezultaty stanowią oryginalny i ważny wkład dr A. Jakubowskiej-Kozik do chemii fizycznej roztworów, szczególnie układów micelarnych. Zostały one zebrane za pomocą rozmaitych i zróżnicowanych metod eksperymentalnych i mają duże znaczenie poznawcze. Dlatego pozytywnie oceniam oprócz tematu rozprawy, o czym obszernie napisałem we wstępnej części recenzji również sposób jego realizacji. Wspomniane już wcześniej opublikowanie uzyskanych wyników w dobrych czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym dodatkowo przemawia na rzecz pozytywnej oceny rozprawy. Uważam zatem, że przedstawiona rozprawa habilitacyjna może stanowić podstawę do ubiegania się przez dr Annę Jakubowską – Kozik o nadanie Jej stopnia doktora habilitowanego.

Ogólny dorobek naukowy oraz działalność dydaktyczna i organizacyjna kandydatki.

Ogólny dorobek publikacyjny dr Anny Jakubowskiej-Kozik, na który składają się prace oryginalne i przeglądowe oraz komunikaty konferencyjne obejmuje 16 publikacji w czasopiśmie naukowych (łącznie z cyklem habilitacyjnym), z czego 13 po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, 10 doniesień konferencyjnych (z czego 4 na konferencjach zagranicznych), oraz 2 rozdziały w książkach. Spośród 16 prac znajdujących się w dorobku naukowym Habilitantki 14 to prace oryginalne opublikowane w czasopiśmie naukowych znajdujących się na tzw. liście filadelfijskiej; pozostałe dwie to prace przeglądowe opublikowane we Wiadomościach Chemicznych. Jest to dorobek skromny liczbowo, aczkolwiek należy zwrócić uwagę na fakt, że dr A. Jakubowska-Kozik po doktoracie publikowała jedną pracę rocznie. Jeżeli ponadto weźmiemy pod uwagę fakt, że Habilitantka jest jedyną kontynuatorką tematyki badawczej swojego promotora i opiekuna naukowego, prof. E. Dutkiewicza a wspomniane

prace eksperymentalne wykonała i opublikowała w większości samodzielnie w liczących się czasopismach naukowych to ocena jej działalności naukowej powinna być jednak pozytywna. Sumaryczna wartość współczynnika oddziaływania IF całego dorobku publikacyjnego wynosi 33,15 co w przeliczeniu na jedną pracę daje wartość dosyć wysoką w obszarze nauk o roztworach a mianowicie 2,37. Łączna liczba cytowań prac z udziałem dr A. Jakubowskiej-Kozik bez autocytowań wynosi 98, co uwzględniając wielkość dorobku oraz fakt, że kilka wartościowych, moim zdaniem, prac zostało opublikowanych w ostatnich 2-3 latach również zasługuje na uwagę.

Innym świadectwem pozytywnej oceny naukowych dokonań kandydatki jest zlecenie jej recenzji prac nadesłanych do druku w zagranicznych czasopismach znajdujących się na tzw. „liście filadelfijskiej”.

Dr Anna Jakubowska-Kozik swoją wiedzę i umiejętności przekazuje studentom. Prowadziła i prowadzi wiele rodzajów zajęć dydaktycznych w tym zajęcia laboratoryjne, proseminaria i ćwiczenia rachunkowe na kierunku chemia oraz ćwiczenia laboratoryjne dla studentów bioinformatyki i biotechnologii. Kilkakrotnie była opiekunką roku studentów chemii podstawowej. Uczestniczyła w akcjach informacyjnych dla uczniów szkół średnich. Jest współautorką skryptu „Wykłady i ćwiczenia z chemii Fizycznej 2” (2 wydania) oraz skryptu „Laboratory Exercises in Physical Chemistry”.

Za swoje osiągnięcia w pracy naukowej i dydaktyczno-organizacyjnej kandydatka była wyróżniana nagrodami Rektora UAM, dwukrotnie nagrodą zespołową stopnia II za osiągnięcia naukowe i nagrodą zespołową II stopnia za osiągnięcia dydaktyczne.

Podsumowanie i wnioski końcowe.

Ocena kandydata do stopnia doktora habilitowanego obejmuje trzy elementy: ocenę rozprawy habilitacyjnej, pozostałego dorobku naukowego i dydaktycznego oraz przebiegu kolokwium habilitacyjnego. Po dokładnym zapoznaniu się z przedłożoną do oceny rozprawą habilitacyjną jak również pozostałym dorobkiem oraz załączoną dokumentacją stwierdzam, że rozprawa habilitacyjna spełnia wymagania stawiane przez Ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Pewne wątpliwości wzbudza natomiast fakt, że całkowity dorobek naukowy jest stosunkowo niewielki, aczkolwiek i w tym przypadku znaleźć można elementy przemawiające na korzyść Habilitantki. Wspomniałem o nich w mojej recenzji. W tej sytuacji, przy ocenie końcowej większą wagę będę przykładał do wyniku kolokwium habilitacyjnego.

Podsumowując, pomimo pewnych zastrzeżeń uważam, że dr Anna Jakubowska-Kozik spełnia wymagania wynikające ze wspomnianej wyżej Ustawy i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Jej do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

