

Prof. dr hab. Stanisław Wysocki
Instytut Podstaw Chemii Żywności
Politechniki Łódzkiej

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Natalii Wandy Gutowskiej

***„Badania właściwości absorpcyjnych i emisyjnych
imidazolowych cieczy jonowych na przykładzie
tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego”***

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Maciejewskiego.

Czy podjęta przez Doktorantkę tematyka jest jeszcze aktualna?

Ciecze jonowe ze względu na swoje specyficzne i unikalne właściwości umożliwiające wręcz zaprojektowanie środowiska reakcji poprzez dobór zarówno kationu jak i anionu o pożądanych cechach i dlatego też są obiektem zainteresowania wielu badaczy, co wyraża się gwałtownym wzrostem liczby publikacji po roku 2000, jak również olbrzymim zainteresowaniem wielu gałęzi przemysłowych, czemu towarzyszy rosnąca liczba patentów. Trudno więc się dziwić, że Pani Natalia, zapewne pod namową Promotara, postanowiła dorzucić swój kamyczek, aby chociaż w małym stopniu uzupełnić wiedzę o tych bardzo interesujących rozpuszczalnikach, ogniskując swoje zainteresowania na ich właściwościach spektralnych. W tym kontekście należy uznać wybór tematyki przez Doktorantkę za w

pełni uzasadniony i mieszczący się w nowoczesnym nurcie badań naukowych.

Jaką formę rozprawy wybrał Doktorantce Promotor?

Przedstawioną mi do recenzji pracę doktorską stanowi cykl publikacji, na który to zostały złożone dwie publikacje :

„HPLC coupled with a spectrophotometer as a reliable setup for the study of absorption properties of imidazolium ionic liquids using bmimBF₄ as an example”.

RSC Advanced, 2014, 4, 31775-31781 **IF=3.289**

„The emission properties of bmimBF₄ determined using an HPLC system. Significant influence of emission of impurities”

J. Photochem. Photobiol. A 329, 2016, 1-8 **IF=2.477**

Zostały one uzupełnione 43 stronicowym wstępem w języku polskim oraz streszczeniem pracy w języku angielskim.

W obu publikacjach Pani Natalia jest pierwszym autorem, a zgodnie z złożonymi przez autorów oświadczeniami wynika, że jej udział został oceniony na 80%. Pan Promotor oświadczył „Jako promotor pracy doktorskiej mgr Natalii Gutowskiej uczestniczyłem w wyborze obiektu badań i metody HPLC do badań. W trakcie wykonywania pracy doktorskiej uczestniczyłem w dyskusjach na temat wcześniej opublikowanych wyników badań i w interpretacji wyników przez mgr Natalię Gutowską”. Zarówno wysoki 80% udział Doktorantki w obu publikacjach, jak również zaprezentowany fragment oświadczenia Promotora dowodzą, że jest Ona głównym autorem tych publikacji, a badania zostały wykonane przez nią samodzielnie. Należy więc uznać, że praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę o tytule i stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami, szczególnie art.13 ust.2.

Czy Doktorantka zapoznała się z aktualnym stanem wiedzy w swojej dziedzinie?

Co do pozytywnej odpowiedzi na to pytanie, to nie mam najmniejszych wątpliwości, ponieważ zrealizowana przez nią praca jest konsekwencją żmudnej, dociekliwej analizy rezultatów badań przedstawionych w dotychczasowej literaturze polegającej na porównaniu właściwości spektralnych badanej cieczy jonowej bmimBF₄, które to doprowadziło ją do wniosku, że widma absorpcyjne UV-vis, jak również widma emisyjne różnią się znacząco pomimo to, że zostały wykonane w tych samych warunkach. Szukanie przyczyny tych różnic towarzyszyło jej przez cały czas wykonywania pracy doktorskiej. Czytając części wstępne do publikacji, których jest współautorką, mogłem się przekonać o jej umiejętnościach krytycznej analizy prezentowanych badań przez innych badaczy, co świadczy o dobrym przygotowaniu do prowadzenia badań.

Czy wybór obiektu badań i dobór metod badawczych był właściwy?

Tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy (*bmimBF₄*) jest cieczą jonową, dość popularną, dobrze opisaną w literaturze, dostępną komercyjnie, a więc bez konieczności prowadzenia syntezy. Jeżeli dodamy, że jest stosunkowo niedroga, to możemy uznać, że jest dobrym obiektem badań, szczególnie badań porównawczych. Autorka pracy dokonała porównania właściwości spektralnych *bmimBF₄* pochodzącej z firmy Merck o czystości >99% (próbka oznaczona X), pochodzącej z firmy Aldrich o czystości >98% (próbka oznaczona Y) oraz z firmy Ionic Liquids Technologies o czystości >99% (próbka oznaczona Z). Pozostałe odczynniki takie jak acetonitryl oraz woda charakteryzowały się czystością wymaganą przez HPLC.

Doktorantka w swoich badaniach korzystała z takich metod badawczych jak spektroskopia UV-vis (spektrofotometru V-550 Jasco), spektroskopii fluorescencyjnej stacjonarnej (spektrofluorymetru Horiba Jobin-Yvon Fluorolog 3-22), a przede wszystkim z wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC sprzężonej z detektorem absorpcyjnym i detektorem emisyjnym, podstawową metodą umożliwiającą realizację założenia pracy. Zastosowanie metod zarówno spektroskopii absorpcyjnej, jak również emisyjnej nie budzi moich wątpliwości. Doktorantka zadbała o właściwy dobór drogi optycznej w pomiarach absorpcyjnych, czy też

dokonała dobrego wyboru standardów emisji w celu określenia wydajności kwantowych fluorescencji.

Dobór kolumny, jak również eluenta był prawidłowy, a zastosowanie detektorów renomowanej firmy Waters gwarantowały dobrą powtarzalność wyników.

Odpowiadając na to pytanie jestem na tak.

Czy Doktorantka osiągnęła cel pracy?

Analiza danych literaturowych doprowadziła Panią Natalię do wniosku, że główną przyczyną obserwowanych rozbieżności charakterystyk spektralnych są zanieczyszczenia, które to mogą charakteryzować się dużym molowym współczynnikiem absorpcji lub też dużą wydajnością kwantową emisji.

Postawiła zatem następujący cel pracy: „Celem pracy jest zbadanie rzeczywistych właściwości absorpcyjnych i emisyjnych imidazolowych cieczy jonowych na przykładzie *tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego (bmimBF₄)* i określenie przyczyn niezgodności występujących w literaturze.”

Realizację wyżej postawionego celu pracy rozpoczęła od badań absorpcyjnych trzech opisanych powyżej próbek X, Y, Z potwierdzając znaczące różnice zarejestrowanych widm, które Autorka tłumaczy obecnością zanieczyszczeń. Do takiego wniosku uprawnia ją fakt, że pomiary zastały wykonane w identycznych warunkach, a w szczególności dla tych samych stężeń.

Oczekiwała więc, że przeprowadzenie rozdzielania z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej umożliwi jej określenie rzeczywistych parametrów absorpcyjnych i emisyjnych *bmimBF₄*. Bardzo trafnym wyborem okazało się zastosowanie układu HPLC z jednoczesnym sprzężeniem z detektorem absorpcyjnym i emisyjnym HPLC-PDA-FL. Umożliwił on bowiem jednoczesny pomiar absorpcji oraz emisji w funkcji czasów retencji.

Analizując widma absorpcyjne dla poszczególnych czasów retencji Doktorantka czyniąc założenie, że obserwowane podobieństwo kształtu oraz intensywności uprawniają do przypisania tych widm konkretnym indywidualom, dokonała rozdzielania chromatogramów na część pochodzącą od zanieczyszczeń oraz część związaną z *bmimBF₄* przyjmując, że próbka Z jest ich pozbawiona. Przyjęte założenia wydają się dość prawdopodobne, tym niemniej wolałbym

gdyby zastały potwierdzone dodatkową metodą na przykład HPLC sprzężonym z tandemowym spektrometrem masowym. Za interesującą uważam próbę rozdzielenia widma absorpcyjnego na związaną z agregatami, które niewątpliwie powstają w tej cieczy jonowej oraz część przyporządkowaną kompleksom utworzonym z cząsteczkami wody.

Podobny obraz wyłania się z analizy widm emisyjnych.

I tak wykonane przez Doktorantkę stacjonarne widma emisyjne dla próbek X, Y, Z jeszcze w sposób bardziej wyrazisty wykazały istotne między nimi różnice, za które to są odpowiedzialne obecne w próbkach zanieczyszczenia.

Ponieważ stacjonarna spektroskopia emisyjna nie daje możliwości rozdzielenia na emisję pochodzącą od zanieczyszczeń i związaną li tylko z cieczą jonową bmimBF₄ Pani Natalia wykorzystwała zalety układu HPLC –PDA-FL do wyznaczenia rzeczywistych widm poszczególnych indywiduów. Z powodzeniem uporowała się z kalibracją detektora emisyjnego wykorzystując 4- amino ftalimid , a-NPO oraz tryptofan jako standardy. Cała procedura została starannie opisana w materiałach uzupełniających do publikacji J. Photochem. Photobiol. A 329, 2016, 1-8. Wspierając się wnioskami z badań absorpcji dokonała rozdzielenia obserwowanych widm emisyjnych na widma pochodzące od zanieczyszczeń oraz rzeczywiste widmo bmimBF₄. To ostatnie dodatkowo rozdzieliła na widmo agregatów powstających w RTL oraz kompleksów z cząsteczkami wody. Do znaczących osiągnięć Doktorantki należy zaliczyć wyznaczenie wydajności kwantowej emisji przyporządkowanej agregatom bmimBF₄ ($\Phi = 9 \cdot 10^{-4}$), oraz kompleksom z wodą ($\Phi = (1-3) \cdot 10^{-4}$). Tak małe wydajności kwantowe emisji skłoniły ją do wyciągnięcia wniosku, że cieczy jonowe po dokładnym oczyszczeniu mogą być stosowane jako rozpuszczalnik do badań spektralnych, fotofizycznych jak również fotochemicznych. Wykazała również, że należy do preparatów komercyjnych podchodzić z daleko posuniętą ostrożnością, gdyż np. udział zanieczyszczeń w całkowitej emisji może przekraczać 70%. Reasumując należy stwierdzić, że Doktorantka po pierwsze opracowała po raz pierwszy procedurę zastosowania układu HPLC ze sprzężoną detekcją absorpcyjną oraz emisyjną do otrzymania rzeczywistych widm zarówno absorpcyjnych, jak również emisyjnych bmimBF₄, po wtóre dokonała rozdzielenia widm na widma zanieczyszczeń, agregatów bmimBF₄ oraz kompleksów, po trzecie wyznaczyła wydajności kwantowe emisji agregatów i kompleksów,

po czwarte redukując drogę optyczną do 0.001 cm zarejestrowała po raz pierwszy widmo absorpcyjne bmimBF_4 w zakresie krótkofalowym. Tak więc bezsprzecznie Doktorantka zrealizowała postawiony cel pracy.

Uwagi nie tyle krytyczne, co dyskusyjne.

Na stronach 30-32 swojego streszczenia przeprowadziła Pani szeroką dyskusję danych literaturowych oraz własnych przesunięcia batochromowego widm emisyjnych (Rys. 10). Prezentowany zbiór danych, moim zdaniem, może być ekstrapolowany linią prostą z przesunięciem batochromowym o ~ 60 nm i nie dopatrywał bym się przyczyn fizycznych jego zmian od punktu do punktu.

Czy Pani podziela mój punkt widzenia?

Przyczyny przesunięcia batochromowego mogą być różne, od zjawisk relaksacyjnych, po rozproszenie ramanowskie.

Jaki jest Pani pogląd w tej sprawie?

Swoją analizę widm oparła Pani na założeniu podobieństwa kształtu i intensywności widma absorpcyjnych emisyjnych chromatografów.

Czy to założenie jest wystarczające?

Czy ni warto by było potwierdzić je z wykorzystaniem innych technik pomiarowych?

Jeżeli tak to jakich?

Liczę na ostrą dyskusję w trakcie obrony.

Ocena strony redakcyjnej pracy.

Praca Pani Natalii składa się z dwóch: elementów publikacji w języku angielskim oraz streszczenia po polsku.

Co się tyczy części anglojęzycznej, biorąc pod uwagę szczegółową korektę przeprowadzoną przez dr Gordon L. Hug, nie czuję się osobą kompetentną do oceny strony językowej w żadnym razie.

Polskojęzyczne streszczenie pod względem stylistycznym jest napisana starannie. Kilka drobnych, niefortunnych sformułowań np. „tę długość fali mogą absorbować” jest bez znaczenia dla merytorycznej wartości pracy. Fragmentarycznie opisy rysunków są mieszanką języka polskiego i angielskiego.

Poziom edytorski jest również dobry. Dobrze została opracowana strona graficzna pracy.

Pod tym względem praca przedstawiona mi do recenzji spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim.

Konkluzja.

Na podstawie argumentów przedstawionych w poprzednich rozdziałach recenzji oraz faktu, że rezultaty badań Doktorantki już były recenzowane na etapie publikacji, uważam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa jest oryginalna, w której Autorka dowiodła, że potrafi samodzielnie prowadzić badania naukowe.

Uważam, że praca spełnia wymagania rozprawy doktorskiej stawiane przez ustawę o tytule i stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami, szczególnie art.13 ust.2 i stawiam wniosek do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o dopuszczenie Pani mgr Natalii Wandy Gutowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. Stanisław Wysocki

