



UNIWERSYTET GDAŃSKI

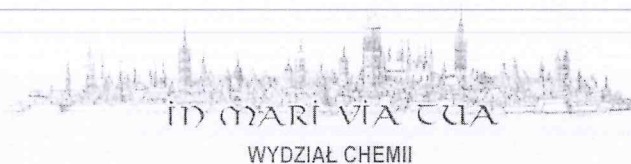


prof. dr hab. Wiesław Wiczek
Pracownia Fotobiofizyki
Katedra Chemii Biomedycznej
Wydział Chemii UG

Recenzja

pracy doktorskiej mgr Magdaleny Hetmańskiej zatytułowanej
„Zastosowanie metody UHPLC z detektorem PDA i emisyjnym do badania
właściwości spektralnych i fotofizycznych 7-aminokumaryny, C120”

Przedstawiona mi do recenzji praca powstała w Zakładzie Fotochemii i Spektroskopii Wydziału Chemii Uniwersytetu im Adama Mickiewicza pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Maciejewskiego i wpisuje się w ten nurt badań Zakładu, który lokuje się na styku spektroskopii i oddziaływań międzycząsteczkowych. Przedłożona praca poświęcona jest wyznaczeniu stałych homodimeryzacji i określeniu właściwości spektralnych i fotofizycznych kumaryny z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej oraz spektroskopii absorpcyjnej i emisyjnej w zakresie UV-Vis. Praca została przygotowana w klasycznym formacie A4 i liczy 90 stron tekstu zasadniczego oraz 25-cio stronicowy załącznik w postaci publikacji. Zasadniczy tekst został podzielony na czternaście rozdziałów. Wprowadzenie, (str. 4-7) poświęcone

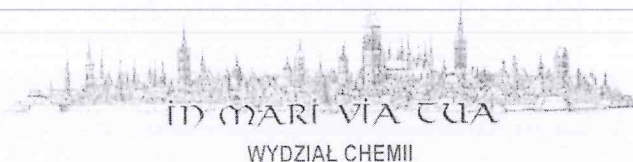


jest omówieniu metod wyznaczania stałych homodimeryzacji. Następny rozdział nosi tytuł „Doniesienia literaturowe na temat aminokumaryny-120 (C-120) i innych aminokumaryn” (str. 7-9) w którym Autorka w sposób zwięzły przedstawia właściwości spektralne i fotofizyczne aminokumaryn. Czy w opisie cząsteczki C-120 na pewno Autorce chodziło o grupę karboksylową (str. 8, wiersz czwarty od góry)? Zarówno cele ogólne jak i szczegółowe pracy doktorskiej (str. 10) zostały jasno sformułowane. Cele ogólne obejmowały: zastosowanie chromatografu UHPLC z detektorem PDA i emisyjnym do badania właściwości spektralnych i fotofizycznych związków chemicznych oraz opracowanie metodyki wyznaczania stałych homodimeryzacji o bardzo dużych wartościach. Natomiast cele szczegółowe odnosiły się do badań dotyczących dimeryzacji i właściwości spektralnych i fotofizycznych kumaryny C-120. Na stronach 11-12 została przedstawiona aparatura i metodyka badań. Ta część rozprawy doktorskiej zazwyczaj określona jako doświadczalna nie odbiega od zwyczajowo oczekiwanych. Zawiera ona opisy prac eksperymentalnych i zwięzłe prezentuje stosowane techniki pomiarowe. Następny rozdział zatytułowany „Badania na układzie UHPLC-PDA-FL” (str. 12-66) to wiodący rozdział rozprawy zawierający podstawowe wyniki badań uzyskane przez Autorkę. Następne rozdziały (str. 66-74) prezentują wyniki uzyskane w ramach klasycznych, stacjonarnych pomiarów absorpcyjnych i emisyjnych oraz pomiarów rozdzielonych w czasie dla tytułowej kumaryny. Kolejny rozdział zatytułowany „Badania teoretyczne” zawiera porównanie wartości wertykalnych przejść w absorpcji otrzymanych metodami chemii obliczeniowej z danymi doświadczalnymi oraz obliczone



teoretycznie najniżej energetyczne struktury dimerów. W rozdziale dziesiątym (str. 77-80) Autorka przedstawia najważniejsze osiągnięcia uzyskane w pracy doktorskiej i wnioski jakie z niej wynikają. Rozdziały 11 i 12 to jednostronicowe streszczenia rozprawy w języku polskim i angielskim. Rozdział 13 to bibliografia 101 cytowanych odnośników, z których znaczna część pochodzi z ostatniego dziesięciolecia. Wskazuje to, iż Doktorantka bazuje na aktualnym stanie wiedzy dotyczącym badanego przez Nią zagadnienia. Dobór źródeł i cytowanie ich jest poprawne, chociaż zauważyć można brak konsekwencji w cytowaniu literatury, (patrz pozycje 36 i 72, 74, 75, 86, 96). Rozprawę kończy dołączona publikacja z części wyników prezentowanych w rozprawie.

Praca sprawia dobre początkowe wrażenie za sprawą strony wizualnej. Opatrzona jest dobrze zaprojektowanymi rysunkami i tabelami, co zawsze znacznie ułatwia czytanie i zrozumienie materiału. Jednak to, co odbieram jako pewną niedogodność przy czytaniu, to brak zestawienia skrótów i akronimów. Rozprawy doktorskie są często czytane przez studentów i doktorantów, rozpoczynających prace badawcze w nieznanym im uprzednio tematyce dlatego jasność sformułowań i łatwość czytania tekstu ma spore znaczenie. Takie oznaczenia, standardowo przedstawiane na początku części doświadczalnej w niniejszej pracy są ale dopiero w dołączonej na końcu rozprawy publikacji. Korekta tekstu jest wykonana starannie, pomimo to można znaleźć pewne drobne uchybienia i określenia żargonowe. Przykładem zwrotu żargonowego dość często spotykanego w rozprawie (np. w spisie treści jak i w na dalszych stronach rozprawy) jest zwrot „badania na” np. „badania na



układzie UHPLC-PDA-FL”. Z literatury rozprawy wynika iż Autorka przeprowadzała badania za pomocą UHPLC jak również za pomocą spektrofotometru czy spektrofluorymetru, a nie na układzie UHPLC, chociaż można i tak. Również tytuł rozprawy nie jest najszcześliwiej sformułowany. Metoda UHPLC z detektorem... nie brzmi najlepiej.

Autorka rozprawy jako pierwsza wykazała, iż zastosowanie układu UHPLC-PDA-FL oraz skrupulatna analiza uzyskanych danych pomiarowych pozwala na jednoznaczne określenie liczby indywiduów obecnych w roztworze oraz wyznaczenie bardzo dużych wartości stałych homodimeryzacji związków. Uważam to za największe osiągnięcia Autorki. Opracowana i przedstawiona przez Nią metodyka postępowania pozwala również na określenie liczby i rodzaju kompleksów utworzonych w wyniku oddziaływań rozpuszczalnik-substancja rozpuszczona oraz pomiaru ich widma absorpcji i emisji. Wiedza o tym co znajduje się w kuwecie pomiarowej jest bezcenna dla osób zajmujących się spektroskopią molekularną. Pozwala to bowiem na poprawną interpretację otrzymanych danych pomiarowych. Dodatkową korzyść płynącą z przedstawionej metody badawczej, w połączeniu z klasycznymi metodami spektroskopii molekularnej, stanowi możliwość określenia właściwości spektralnych i fotofizycznych indywiduów obecnych w roztworze w granicznie małym stężeniu. Należy podkreślić, iż jest to metoda ogólna, pod warunkiem iż spełnione jest przybliżenie ekscytonowe, która ze względu na swoją uniwersalność i czułość może być stosowana dla wielu innych związków wykazujących absorpcję i mierzalną emisję w zakresie UV-Vis. Metoda ta wymaga



jednak dużej staranności w wykonywaniu pomiarów i wielokrotnym ich powtarzaniu aby uniknąć błędów w interpretacji otrzymanych wyników.

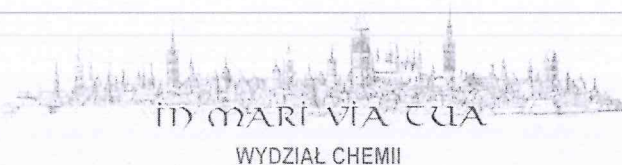
Zastosowanie opracowanej przez siebie metody badawczej w oparciu o kompleksowe dane (chromatogramy, widma absorpcji i emisji poszczególnych pików) pozwoliło Autorce wyznaczyć bardzo duże wartości stałych homodimeryzacji kumaryny C-120 rzędu $1,5 \cdot 10^9$ dm³/mol w acetonitrylu oraz $9 \cdot 10^9$ dm³/mol w 1-chlorobutanie, a to oznacza, iż w zakresie stężeń ogólnie stosowanych w pomiarach spektroskopowych (10^{-6} dm³/mol - 10^{-4} dm³/mol) kumaryna C-120 występuje w postaci dimeru, a nie monomeru jak do tej pory przyjmowano. Wyniki te stawiają pod znakiem zapytania dotychczasowe dane spektralne dla wielu związków chemicznych posiadających podstawniki donorowo-akceptorowe oraz możliwość tworzenie silnych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.

W obliczeniach stopnia dimeryzacji α (rów. 6) występują pola powierzchni pod pikiem monomeru i dimeru. Powierzchnie te Autorka określiła z chromatogramów absorpcji w wyniku prostej integracji nakładających się pików (rys. 12 i 13). Uważam, iż dokładniejsze wyniki uzyskać można integrując poszczególne piki po uprzednim ich rozdzielaniu stosując w tym celu odpowiednie oprogramowanie służące do analizy danych, np. program Origin czy Sigma Plot.

Zakres i charakter badań wymagał od Doktorantki szerokiego przygotowania merytorycznego i z pewnością dużo Ją nauczył. Realizacja pracy bardzo różnorodnej pod względem naukowym (analiza chromatograficzna, spektroskopia stacjonarna, rozdzielona w czasie, obliczenia kwantowo-chemiczne) pokazuje, że Autorka ma



UNIwersytet GDAŃSKI



WYDZIAŁ CHEMII



odwagę nie tylko podejmować tematy trudne i wymagające, ale także ma umiejętność ich realizowania i doprowadzania do stanu, w którym możliwe staje się wyciągnięcie wniosków. Uważam, że Pani mgr Hetmańska wykazała się szeroką wiedzą w uprawianej dyscyplinie naukowej jaką jest chemia oraz umiejętnością prowadzenia pracy naukowej.

Biorąc pod uwagę wszystko, co napisałam powyżej, uważam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki Dz. U. nr 65/03, poz. 595 z późn. zm.). **Wnoszę zatem o dopuszczenie Pani mgr Magdaleny Hetmańskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Wiesław Wiczek