

Prof. dr hab. Marek Sikorski
Kierownik Pracowni Fotochemii Stosowanej
Wydział Chemii
Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu
ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Katarzyny Filipczak
pt. „Właściwości spektralne, fotofizyczne i fotochemiczne wybranych fotochromowych
zasad Schiffa”

Przedłożona do recenzji praca zgodnie z jej tytułem wpisuje się w nurt badań właściwości spektralnych, fotofizycznych i fotochemicznych wybranych fotochromowych zasad Schiffa. Temat pracy dobrze oddaje jej treść i zawartość. Praca wykonana została pod kierunkiem Pana prof. UAM dr hab. Andrzeja Maciejewskiego z Zakładu Fotochemii i Spektroskopii, Wydziału Chemii, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pod względem formalnym przedstawiona do oceny praca zredagowana jest w sposób konwencjonalny.

Rozdział pierwszy to **Wstęp**, przedstawiający postrzeżenie przez Autorkę obecnego stanu badań. Pani mgr Katarzyna Filipczak przedstawiła w nim swoją motywację do podjęcia badań opisanych w tytule oraz wykorzystania szeregu uzupełniających się technik badawczych. Autorka jasno wskazuje, co chciałaby osiągnąć, w jaki sposób i dlaczego. Jednak nie do końca przekonuje mnie zdanie „...cenne uzupełnienie stanowią wyniki uzyskane dzięki nietypowemu zastosowaniu układu wysokosprawnej chromatografii ciekłowej bezpośrednio sprzężonego ze spektrofotometrem i detektorem emisyjnym.” Doceniając zastosowanie tej techniki w badaniach Autorki, oraz doceniając uzyskane z pomocą układu wysokosprawnej chromatografii ciekłowej wyposażonej w detektory absorpcyjny i emisyjny wyniki nie widzę w tym niczego nietypowego. Prosiłbym Autorkę o krótki komentarz.

Po autorskim wprowadzeniu w temat pracy następuje **część literaturowa** (rozdział drugi), podzielony na trzy podrozdziały II.1. Zasady Schiffa, II.2. Chromatografia ciekłowa, II.3. Układy micelarne. Część poświęcona zasadom Schiffa napisana jest bardzo kompetentnie. Na duże uznanie i uwagę zasługuje analiza zawarta w punktach II.1.3. „Indywidualne jakiego mogą tworzyć aromatyczne, fotochromowe zasady Schiffa, drogi ich tworzenia i zaniku”, II.1.4. „Dimery zasad Schiffa” oraz II.1.5. „Właściwości spektralne i fotofizyczne oraz drogi dezaktywacji zasad Schiffa podobnych do badanych w pracy doktorskiej”. Poza opisem stanu badań rozdział ten zawiera szereg uwag i wniosków krytycznych, analizujących uzyskane

MS

przez innych autorów wyniki oraz ich krytyczny komentarz. Przedstawiony opis zastanego stanu badań pokazuje, że Pani mgr Katarzyna Filipczak zna i dobrze porusza się w literaturze tematu. Autorka swobodnie interpretuje wyniki uzyskane różnymi technikami i metodami badawczymi przez innych Autorów a dotyczące tematyki zagadnienia. Ze względu na zwartą konstrukcję przegląd literatury oparty jest na pracach dobranych przez Autorkę pod kątem tematu rozprawy doktorskiej. Dziwi jednak, że dwukrotnie w pracy występuje punkt nazwany „Badane związki” odpowiednio jako punkt II.1.1. w części literaturowej oraz jako punkt IV.1. w części eksperymentalnej. Trochę dziwi, że struktura badanych związków przedstawiona na Rysunku II.1. oraz motywacja stojąca za takim ich dobozem omówiona została w części literaturowej. W moim przekonaniu burzy to strukturę pracy, a czytelnika zmusza do poszukiwań. Co więcej w części eksperymentalnej brak jest np. odniesienia do Rysunku II.1. Uważam, że niecelowe było umieszczanie w części literaturowej podrozdziałów II.2. Chromatografia cieczowa, II.3. Układy micelarne, więcej nie zawsze znaczy lepiej. W moim przekonaniu oba te podrozdziały są powierzchowne i zdecydowanie kontrastują z bardzo dobrym opracowaniem zawartym w podrozdziale II.1. Zasady Schiffa. W mojej ocenie podrozdziały II.2. i II.3. są najsłabszymi fragmentami rozprawy doktorskiej. Myślę, że praca tylko by zyskała na wartości gdyby Pani mgr Katarzyna Filipczak zrezygnowała z ich umieszczenia. Nie widzę logicznego uzasadnienia dla ich obecności, bo przecież Autorka zrezygnowała z opisu np. technik rozdzielczych w czasie wykorzystywanych intensywnie w pracy.

Rozdział III **Cele pracy** zgodnie z jego tytułem przedstawia zwięźle wybrane cele badawcze, z których najważniejszy moim zdaniem dotyczy określenia struktury lub struktur w jakich mogą występować badane zasady Schiffa w stanie podstawowym i singletowych stanach wzbudzonych.

Rozdział IV **Część eksperymentalna** to opis stosowanych związków, wykorzystywanej aparatury, opis technik pomiarowych. Zwykle nudny i schematyczny rozdział, w tym przypadku też jest schematyczny, ale jest jednym z bardziej wartościowych w mojej opinii. Opisy stosowanych technik pomiarowych dostarczają wielu cennych informacji wskazujących na dobre lub bardzo dobre opanowanie warsztatu eksperymentatora. Na podkreślenie zasługują uwagi dotyczące wyboru szczelin wzbudzenia, w pomiarach emisji i absorpcji, wykorzystaniu widm absorpcji i widm wzbudzenia fluorescencji. Wartościowy jest fragment poświęcony omówieniu cząsteczki 4-aminofalimidu – jako standardu w pomiarach na układzie UPLC-Abs-Em. Jednak sam w sobie opis jest zawity, a cel niezbyt jasno określony.

Rozdział V **Wyniki pomiarów i ich dyskusja** zawiera, zgodnie z tytułem, wyniki badań własnych Autorki oraz ich dyskusję. Rozdział ten stanowi podstawową część pracy i zawiera w skondensowanej formie duży materiał badawczy wraz z jego krytyczną analizą. Ze względu na dużą liczbę zaprezentowanych wyników skoncentruję się tylko na wybranych fragmentach ważnych dla całości pracy lub wzbudzających moje uwagi.

Właściwe wydaje się zapoczątkowanie prezentacji wyników od omówienia wyników **hydrolizy badanych zasad Schiffa**. Po wstępnej analizie stabilności badanych zasad Schiffa w reakcjach hydrolizy następuje przedstawienie dużej porcji wyników.

Pani mgr Katarzyna Filipczak rozpoczyna omówienie wyników **właściwości spektralnych i fotofizycznych od azyny aldehydu salicyłowego (SAA) i jej pochodnej azyny 2'-hydroksyacetofenonu (APA)**. Przedstawia szczegółowo wyniki badań chromatograficznych, na stonie 91 konkluduje „... , że *obserwowana absorpcja i emisja pochodzą od tego samego indywiduum tworzonego przez SAA.*” Po takim wprowadzeniu następuje przedstawienie wyników badań spektralnych, w różnych rozpuszczalnikach, w tym również w układach micelarnych. Autorka w swoich badaniach zastosowała następujące surfaktanty: obojętny Tryton X-100 (M-TX-100), anionowy dodecylosiarczan sodu (M-SDS) oraz kationowy bromek cetylo-trimetyloamoniowy (M-CTAB). Najważniejszym wynikiem tej części pracy moim zdaniem jest, że „... *praktycznie wszystkie cząsteczki SAA znajdują się w micelach, przy czym na jedną obsadzoną micelę przypada jedna cząsteczka SAA.*” Z uwag krytycznych dotyczących tej części pracy, można zauważyć ze zdziwieniem, że Autorka pokazuje na niektórych wykresach (np. Rys. V. 21, Rys. V.23 oraz RysV.37 i 38) widma wzbudzenia emisji zaczynając wykreślanie odpowiednich widm od 200 nm, podczas gdy nominalny zakres korekcji widm wzbudzenia w spektrofotometrycznej Fluorolog -3-22 zaczyna się od około 240 nm, a w praktyce może to być nawet 260 lub 270 nm. W Tabeli V.4 strona 114 Autorka podaje parametry dwuwykładniczego dopasowania dla emisji SAA. Prosiłbym o komentarz dotyczący dokładności określenia udziałów w emisji F_i ze szczególnym uwzględnieniem podawanych przez Autorkę wartości F dla SAA w metanolu wynoszących w przypadku emisji obserwowanej przy 550 nm równych 0,999 i 0,001. Niestety w Tabeli V.4 (ale także w np. Tabeli V.10) nie podano długości fali światła wykorzystywanego do wzbudzenia próbki.

Następny podpunkt dotyczy **właściwości spektralnych i fotofizycznych azyny 2'-hydroksyacetofenonu (APA)**. Nie rozumiem i prosiłbym o komentarz dla wyników zawartych w Tabelach V.7 i V.8. W szczególności chodzi mi o interpretację wyników Tabeli (V.7), w której podane są czasy życia oraz wyników prezentowanych w Tabeli V.8, w której

podane są dwa czasy życia fluorescencji. Wymienianie tych wyników bez uwidoczniionych kryteriów oceny dopasowania w postaci np. testów chi-square stawia czytelnika w sytuacji, w której nie ma niezbędnych danych, aby krytycznie zinterpretować podane wyniki. Brak informacji o jakości dopasowania modelu kinetycznego do danych eksperymentalnych dotyczy także innych wyników prezentowanych w pracy, proszę o jakiś komentarz, wytłumaczenie. Uwaga, w Tabeli V.8., w której zestawione są parametry dwuwykładniczego dopasowania wyznaczone z zaniku emisji tautomeru S_1 -cis-keto APA dla wartości wyznaczonych w heksanie przy długości fali emisji 700 nm podana wartość F_2 wynosi 0,0001, a moim zdaniem powinno być 0,001.

Następny podpunkt pracy zatytułowany jest **Wpływ rozpuszczalnika i temperatury na właściwości spektralne i fotofizyczne N,N'-bis(salicylideno)-p-fenylendiaminy (BSP)**.

Podrozdział ten poprzedzony jest krótkim wprowadzeniem przedstawiającym strukturę badanych cząsteczek i motywację do podjęcia badań. Od strony merytorycznej wprowadzenie to jest cenne i pomocne, ale formalnie tekst powinien być zawarty w kolejnym podpunkcie podrozdziału V.3., to samo zresztą dotyczy wprowadzenia do kolejnego podrozdziału V.4. Podrozdział dotyczący cząsteczki BSP zawiera moim zdaniem zbyt odważne stwierdzenie zawarte na stronie 140 „*Jedynie zastosowanie do badań absorpcyjnych i emisyjnych układu UPLC-Abs-Em, wykorzystywanego w tej pracy, pozwala na stwierdzenie czy w badanej próbce obecne są absorbujące i/lub emitujące zanieczyszczenia oraz na ich rozdzielenie od indywidualów tworzonych przez badany związek.*” Zapewne na innych komercyjnie dostępnych przyrządach da się przeprowadzić podobną analizę do tej zaproponowanej przez Autorkę.

Ciekawe są wyniki przedstawiające zależność czasów życia BSP w funkcji temperatury, jednak mnie bardziej ciekawi, dlaczego Autorka, poszukując różnych możliwych form istniejących tak w stanie podstawowym jak i we wzbudzonych stanach singletowych, nie przeprowadziła badań kinetycznych zmieniając długość fali emisji i/lub długość fali wzbudzenia. Wydaje mi się, że taki eksperyment jest bardzo naturalnym i oczekiwanym w przypadku podejrzenia występowania kilku form w stanie podstawowym i/lub w stanach wzbudzonych. Czy za wyborem eksperymentu temperaturowego, a rezygnacją z monitorowania kinetyki zaniku dla kilku różnych długości fal wzbudzenia i emisji kryła się jakaś szczególna motywacja? Proszę o krótki komentarz.

Podsumowaniem tego fragmentu pracy jest Tabela V.13, sumująca w zwięzły sposób indywidua jakie tworzy BSP w chloropropanie, metanolu i trifluoroetanolu w stanie podstawowym i w najniższym, emitującym stanie wzbudzonym.

Najobszerniejszym podrozdziałem pracy jest podrozdział **V.4. Indywidua, jakie tworzy cząsteczka 2,5-bis(fenyloiminometylo) hydrochinonu (BPH), ich właściwości spektralne i fotofizyczne**. Tytuł podrozdziału oddaje dobrze jego zawartość. Podrozdział ten poprzedzony jest krótkim wprowadzeniem przedstawiającym motywację badań krótkie omówienie stanu wiedzy w temacie. W moim odczuciu jest to fragment pracy doktorskiej zawierający największy ładunek nowości naukowej i najbardziej doniosłe wyniki. Podrozdział zawiera bardzo dużą liczbę wyników i ich staranne omówienie. Jednak jego struktura jest chwilami zawiła i trudna do zrozumienia dla czytelnika. Nie zmienia to faktu, że liczba i różnorodność uzyskanych wyników jest imponująca. Autorka przedstawia wyniki swoich badań chromatograficznych, przedstawia właściwości spektralne, fotofizyczne i fotochemiczne BPH i jego poszczególnych form. Po takim przygotowaniu następują dwa punkty pracy odpowiednio V.4.2.1. Dimery i V.4.2.2. Monomery. Do najważniejszych wyników tej części pracy można zaliczyć niewątpliwie wyznaczenie widma emisji monomeru BPH, Rys. V.91.

Interesujący, ale bardzo lakoniczny jest fragment pracy V.4.1.5. **Wyniki pomiarów spektrometrii mas**. I chociaż można zgodzić się ze stwierdzeniem „*Wyniki uzyskane dzięki zastosowaniu spektrometrii masowej potwierdzają występowanie BPH w postaci, co najmniej dwóch indywiduów: monomeru i dimeru.*” Ciekawe wydają się próby stosowania różnych stężeń czy też np. przeprowadzenie pomiarów z wykorzystaniem dwóch wartości przyłożonego napięcia: 7 i 20 eV. Brak mi w tej części bardziej krytycznego omówienia wyników. Być może pomocne w tym względzie mogły by być np. prace C. Bich, S. Baer, M. C. Jecklin, R. Zenobi: Probing the Hydrophobic Effect of Noncovalent Complexes by Mass Spectrometry, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 2010, **21**, 286-289, J. A. Loo: Studying noncovalent protein complexes by electrospray ionization mass spectrometry, *Mass Spectrometry Reviews*. 1997, **16**, 1-23, ale też wiele innych prac, w których poruszane są podobne zagadnienia. Moim zdaniem eksperymenty przeprowadzone przez Autorkę nie są rozstrzygającymi i nie można na ich podstawie definiować jednoznacznych wniosków o istnieniu dimerów w roztworach. W mojej opinii zacytowane stwierdzenie jest prawdziwe, ale powstaje pytanie, czy monomer i dimer (lub dimery) są rezultatem specyficznego sposobu przeprowadzenia eksperymentu, czy istnieją np. tylko w fazie gazowej czy, jak zapewne chciałaby Autorka, są potwierdzeniem istnienia dimerów w roztworach i jaki jest stosunek cząstek występujących w postaci dimeru do tych występujących w postaci monomeru.

Ciekawe są wyniki obliczeń zaprezentowane dla dimerów BPH na stronie 195. Czy podobne obliczenia były prowadzone dla innych cząsteczek? W szczególności interesuje mnie czy próby tego typu obliczeń były prowadzone dla cząsteczek, które nie tworzą dimerów?

Rozdział VI **Podsumowanie** przedstawia najważniejsze zdaniem Autorki osiągnięcia pracy doktorskiej, do których Autorka zalicza m.in. stwierdzenie, że krótkofalowa emisja obserwowana w widmach emisji, zarówno salicylidenowych jak i hydrochinonowych zasad Schiffa, badanych w pracy, w całości lub przynajmniej w znacznej części pochodzi od tautomeru enolowego tych związków, wyznaczenie wydajności kwantowej tej emisji i jej bezpośrednie porównanie z wydajnością kwantową emisji tautomeru cis-keto ze stanu S_1 .

Pod koniec pracy Autorka zamieszcza również **Spis rysunków i tabel** oraz **Wykaz najważniejszych skrótów i symboli**.

Pracę kończy spis literatury zawierający 223 pozycje literaturowe. Praca prezentuje w zwięzły sposób bardzo duży ilościowo materiał, zawarta jest na 268 stronach, zawiera 35 tabel i 136 rysunków.

Z formalnego, ale przede wszystkim z naukowego punktu widzenia ocena pracy jest bardzo pozytywna. Mimo zauważonych usterek i błędów uważam, że ze względu na tematykę oraz szeroki zakres przeprowadzonych badań i zastosowanie urozmaiconych technik pomiarowych i/lub obliczeniowych, a przede wszystkim przeprowadzoną ich dyskusję, pracę oceniam jako bardzo interesującą i wartościową.

Przyjęta struktura pracy oparta jest na rozdziałach, których zawartość skoncentrowana jest na badanych związkach i wokół metod eksperymentalnych, wyników obliczeń kwantowo-mechanicznych, a nie wokół modelu czy hipotezy badawczej. Taki układ pracy powoduje, że mimo wielu nowych informacji, często bardzo cennych i ważnych niektóre sformułowania się powtarzają, a trudno jest często dotrzeć do jasnego sformułowania nowych pomysłów, wniosków uogólniających. Pod tym względem lektura pracy jest trudna, a czasami niezrozumiała w pierwszym czytaniu. Jestem pewien, że łatwiej jest napisać pracę w sposób przyjęty przez Autorkę, ale trudne jest za to uzyskanie ogólnego obrazu pracy i jej pełne zrozumienie przez czytelnika. W szczególności trudno jest określić czytelnikowi, w jaki sposób wyniki eksperymentu i obliczeń odpowiadają (lub nie) proponowanemu modelowi interpretacji. Pomimo tych uwag krytycznych (w dużej części subiektywnych odczuć recenzenta) uważam, że praca jest ciekawa i przynosi bardzo dużą liczbę cennych wyników badań.

Inne uwagi i komentarze.

Strona tytułowa i dalsze, tytuł rozprawy doktorskiej, tytuły rozdziałów, ale nie wszystkie, podrozdziały itd., pisane są z kropką na końcu, co jest niewłaściwe, ale są też wyjątki np. Rozdział II, i podrozdział II.1. na str. 4.

Str. 7. Symbol SA nie został wcześniej zdefiniowany.

Str. 7. „Zasady Schiffa w rozpuszczalnikach, z cząsteczkami których nie oddziałują...” – styl.

Str. 7. „...emisja ta pochodzi od S₁ enolu.”

Str. 67. Spektrometria masowa, powinno być spektrometria mas.

Str. 69. „... ninisze pracy...”

Str. Tytułowa i następne. Autorka w tytule prawidłowo wykorzystuje sformułowanie właściwości, jednak w pracy często zamiast poprawnego sformułowania właściwości wykorzystuje niewłaściwe w tym kontekście sformułowanie własności np.

Punkt V.2.1.2. nosi tytuł “Właściwości spektralne” natomiast punkt V.2.2.1. nosi tytuł „Własności spektralne”, ale już następny punkt pracy, punkt V.2.2.2. nosi znowu tytuł „Właściwości fotofizyczne”. Właściwości to nie to samo, co własności, cząsteczki, widma mają właściwości, a nie własności i oba te terminy nie mogą być stosowane zamiennie.

Str. 84. Fragment „...tak że w pomiarach na układzie UPLC-Abs-Em...” wymaga korekty.

Str. 85 „...BPHulega...” powinna być spacja.

Znakiem oddzielającym całość od ułamków dziesiętnych jest w tekstach polskich przecinek (nie kropka). Autorka natomiast stosuje naprzemiennie i niekonsekwentnie kropki i przecinki np. Tabela 5.10

Str. 130. W Tabelach V.4. i V.8 brak jest jednostek tak dla długości fali emisji jak i jednostek czasów życia. Szkoda, że w opisie Tabeli Autorka nie podała długości fali wzbudzenia wykorzystywanej lub wykorzystywanych w pomiarach.

Str. 139. „Korzystając z wyznaczonej wartości ϕ_F dla S₁ enolu i wartość stałej szybkości fluorescencji...” – styl.

Str. 141 „co pokazano wyżej na chromatogramie emisji” – w rzeczywistości odpowiedni rysunek znajduje się na stronie 138 i 139.

Str.144 „... powodem obserwowanego przesunięcia mogą być ...” - brak spacji.

Str. 157 „Wyniki gęstości elektronowej²²³ wskazują na ...” – styl.

Str. 194 Wyniki pomiarów spektrometrii mas – nie jest stylistycznie np. wyniki pomiarów widm, z zastosowaniem spektrometrii mas.

Str. 210 Nie bardzo rozumiem opisy w Tabeli V.19 „największy udział dimeru 1 ($\sim 10^{-4}$ mol/dm³)” i „największy udział dimeru 2 ($\sim 10^{-6}$ mol/dm³)”

Pozycja literaturowa 180 zamiast J. chem. Educ, powinno być J. Chem. Edu.

Pozycja literaturowa nr 186 R. Zieliński, Surfaktanty – towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania, red. Z. Mikołajewska, Wyd. Akad. Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań 2000. Sugeruje że redaktorem naukowym książki była Pani Z. Mikołajewska, podczas gdy była ona odpowiedzialna za redakcję książki od strony technicznej.

Przedstawione uwagi i komentarze mają charakter dyskusji naukowej i mają w większości charakter polemiczny, a usterki są drobne i w większości mają charakter edytorski. Rozprawa (mimo uwag, co do jej konstrukcji merytorycznej) jest ogólnie dobrze rozplanowana, język poprawny, szata graficzna ładna, zadania badawcze wybrane przez Autorkę do realizacji są dobrze osadzone w kontekście przeglądu literatury, zaproponowane i wybrane metody badawcze adekwatne do tychże zadań, a osiągnięte wyniki pokazują, że Autorka zrealizowała postawione sobie cele. Szkoda tylko, że Autorka nie ustrzegła się usterek, które z obowiązku recenzenta wymieniałem. Poczynione uwagi jak i zauważone usterki nie umniejszają w żadnym stopniu pozytywnej oceny merytorycznej pracy.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr Katarzyny Filipczak pt. „Właściwości spektralne, fotofizyczne i fotochemiczne wybranych fotochromowych zasad Schiffa” spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania określone w ustawie z 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami).

Składam wniosek o dopuszczenie mgr Katarzyny Filipczak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

