

**Prof. dr hab. Anna GRABOWSKA**

*Instytut Chemii Fizycznej PAN,  
Kasprzaka 44, 01-224 Warszawa  
tel. 22 343 30 52 [azgrab@pro.onet.pl](mailto:azgrab@pro.onet.pl)*

## **RECENZJA**

**pracy doktorskiej mgr Katarzyny FILIPCZAK**

### **„WŁAŚCIWOŚCI SPEKTRALNE, FOTOFIZYCZNE I FOTOCHEMICZNE WYBRANYCH FOTOCHROMOWYCH ZASAD SCHIFFA”**

wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

pod kierunkiem prof. UAM dr hab. Andrzeja Maciejewskiego

Przedstawiona mi praca jest owocem niezwykle precyzyjnych badań, stanowiących swoisty rekord dokładności, jak mówi tytuł: *właściwości spektralnych, fotofizycznych i fotochemicznych wybranych fotochromowych zasad Schiffa*. Praca nosi piętno naukowej postawy Promotora, wyrażającej się rzadko spotykaną odpowiedzialnością i skrupulatnością badawczą.

Najogólniej charakteryzując liczącą około 250 stron tezę, trzeba zauważyć jej szeroki zakres, czasem aż przesadny dydaktyzm, ale też wielką erudycję, udokumentowaną liczącą przeszło 200 pozycji cytowaną literaturą. Ponadto, przeglądając zestaw cytowanych prac nie natknęłam się na odnośniki przywołane bez potrzeby.

Wśród wymienionych przez Autorkę celów pracy nie znajdujemy nowych problemów, pytań, czy poszukiwania nieznanymi dotąd układów. Praca ma inny charakter. Na wybranych, wszystkich wcześniej już badanych zasadach Schiffa, stanowiących dwie różne chemicznie rodziny – pochodnych salicylidenowych i pochodnych hydrochinonowych, wykazujących zjawisko fotochromii – mgr Katarzyna Filipczak wykonuje swoisty test naukowy. Do wykonania tego naukowego testu, generującego nowe pytania, predestynuje ją znakomicie opanowane i po mistrzowsku stosowane narzędzie badawcze w postaci „*Ultra Performance Liquid Chromatography*” – w skrócie UPLC – z widmową detekcją absorpcyjną i emisyjną.

Śledząc kolejne etapy opisywanych badań odnosi się wrażenie, że poziom precyzji pomiarów osiągnął maksimum – nie może być wyższy !

Metoda UPLC-Abs-Em jest narzędziem separacji i pomocą w identyfikacji badanych indywiduów, ale bez wsparcia metodami spektroskopowymi i wiedzą fotofizyczną byłaby niewystarczająca.

Zgadząc się ogólnie z Autorką w ocenie, które z jej osiągnięć są najważniejsze, wymieniałabym rozwikłanie skomplikowanego układu struktur, jakie realizuje cząsteczka BPH i opisanie ich fotofizyki, identyfikację i opis właściwości tautomerów enolowych, a nade wszystko opracowanie metodyki prowadzenia eksperymentów spektroskopowych na poziomie skrajnie niskich stężeń badanych układów – z zastosowaniem chromatografii UPLC-Abs-Em.

Przechodząc do uwag szczegółowych – praca jest zbyt przeładowana wiedzą o naturze podręcznikowej, jak np. rozdział, opisujący co to są micelle, oraz szereg innych, stanowiących bardzo rozległy wstęp. Co więcej, zdumiony czytelnik, po zapoznaniu się z kilkustronicowym wstępem, wyjaśniającym co będzie przedmiotem badań, otwiera następną stronę i czyta dokładne, acz skrócone, powtórzenie tego, z czym się dopiero-co zapoznał! *Nota bene*, pierwsze zdanie tego rozdziału zawiera falszywą definicję zasady Schiffa.

Mam kilka uwag krytycznych oraz pytań o charakterze dyskusyjnym. Odnoszę wrażenie, że Autorka przywiązuje znacznie większą wagę do procesu separacji nieznanymi dotychczas wariantów badanych cząsteczek, niż do głębszej chemicznej refleksji. Oto na str.87, rozważając możliwe formy cząsteczki SAA wymienia Autorka formę enolową (w rzeczywistości jest to dienol) oraz *cis*- i *trans*-tautomery *keto*. Te ostatnie są strukturami *mono-keto*. Brak tu nawet krótkiej informacji, skąd wiadomo, że są to tautomery *mono*-, a nie *di-keto*? Pytanie to dotyczy właściwie wszystkich badanych obiektów o potencjalnych dwóch miejscach reakcji przenoszenia protonu.

Na str.116 znajdujemy opis wielo-eksponencjalnego zaniku fluorescencji cząsteczki SAA w micellach i w rozpuszczalnikach o znacznej lepkości. Wyjaśnieniem ma być hipotetyczna obecność dwóch konformerów formy *cis-keto*, bez jakiegokolwiek zaproponowania, czym miałyby się one strukturalnie różnić, wykazując identyczne widma emisji.

Jedno z najważniejszych osiągnięć Doktorantki to rozszyfrowanie i ilościowe opisanie roli indywiduów, występujących w strukturze cząsteczki BPH. Mgr Katarzyna Filipczak pokazała drogą bardzo precyzyjnych i wymagających benedyktyńskiej cierpliwości pomiarów chromatograficznych, że obok monomeru z trudem wykrywalnego przy standardowo stosowanych stężeniach rzędu  $10^{-4}$ M, jako dominująca forma występują dimery. O ile wykrycie monomeru i jego identyfikacja nie budzą wątpliwości, to przeprowadzony dowód istnienia nie jednego, ale dwóch dimerów generuje kilka ważnych pytań.

Na str.173 znajdujemy dowód, czy raczej domniemanie istnienia nie jednego, a dwóch dimerów BPH. Dowód ten, to efekt przesuwania się ku dłuższym czasom retencji wraz z rozcieńczaniem, oraz poszerzenia maksimum na krzywej chromatograficznej odpowiadającej dimerowi. Dowód ten jest jednak mało przekonujący. Domniemane dwa różne strukturalnie dimery, według obliczeń pokazanych na str.195 różniące się zasadniczo strukturą, w eksperymencie wykazują identyczne widma emisji i identyczne widma absorpcji.

Przekonyującego rozróżnienia dwóch dimerów nie dostarcza również Tabela V.19 (str.210), zestawiająca wyniki pomiarów czasów życia dokonanych metodą *Time Correlated Single Photon Counting*, w skrócie *TCSPC*. Ponadto, nadawanie sensu fizycznego kilkunasto-pikosekundowej składowej przez identyfikowanie jej z istnieniem dwóch różnych konformerów dwu różnych dimerów (*sic !*) – zdaje się nie uwzględniać ograniczeń zastosowanej metody ekperymentalnej.

Jedno z najważniejszych osiągnięć Doktorantki to zidentyfikowanie i próba ilościowego opisu fotofizyki monomeru cząsteczki BPH – indywidualum występującego (obok dimerów) jako forma dominująca dopiero w bardzo niskich stężeniach – rzędu  $10^{-7}M$  – wymagającego benedyktyńskiej cierpliwości w procesie analizy chromatograficznej i jego izolacji.

Wobec narzucającego się porównania i analogii między cząsteczkami BPH i BBHQ (str.224-228) obowiązuje jednak ostrożność przy kwalifikowaniu dwóch tautomerów monomerycznej formy BPH jako układów, pozostających w równowadze w najniższym stanie elektronowo wzbudzonym. Stwierdzenie istnienia takiej równowagi opiera się na jedynym argumencie w postaci domniemanego wspólnego czasu zaniku (Tabela V.22, str.227) dwóch tautomerycznych form cząsteczki BPH. Ostrożność ta jest szczególnie ważna w sytuacji, gdy silne nakładanie się widm emisji dwóch tautomerów (patrz: Rys.V.91, str.218) uniemożliwia ich separację i porównanie dwu niezależnie mierzonych czasów zaniku. Wykazanie analogicznej równowagi w modelowej cząsteczce BBHQ wymagało zastosowania różnych technik eksperymentalnych, jak np. w pierwszej z cytowanych pod nr.85 pozycji literatury.

*Last but not least*, wyniki badań cząsteczki BPH oraz ich dyskusja powinny być choćby w trybie polemiki, skonfrontowane z wynikami pracy cytowanej jako odnośnik 45, a zupełnie zignorowanej w dyskusji. Mowa tu o pracy, w której po raz pierwszy zaprojektowano i dokonano syntezy tej zasady Schiffa i w pełnej analogii do cząsteczki BBHQ porównano widma absorpcji i fluorescencji macierzystej zasady z jej *mono-* i *di-metoksy* pochodną.

#### Uwagi natury redakcyjnej:

Praca napisana jest poprawną polszczyzną; nieliczne wyjątki, jak trudno akceptowalne „nastrzykiwanie”, „ogonowanie”, „mniejszościowa obecność” (str. 106), czy „zmniejszenie temperatury” nie wpływają na tę pozytywną ocenę.

Dostrzeżone pomyłki, w rodzaju nazwania stałej radiacyjnej ( $k_F$ ) stałą nieradiacyjną (str 211), lub wyraźna nieciągłość tekstu na str. 132/133, czy też odsyłanie czytelnika do nieistniejącego paragrafu V.4.2.2.5 (str.224) również nie wpływają na ogólną bardzo pozytywną ocenę jakości prezentacji wyników.

Zmierzam do konkluzji.

Biorąc pod uwagę niewątpliwe walory zarówno w pracy analitycznej, przystosowanie nowoczesnej metody chromatograficznej do badania skrajnie niskich stężeń substancji, jak i zrewidowanie wielu opublikowanych w literaturze danych – w tym moich własnych – oraz polemiczny charakter większości moich zastrzeżeń, oceniam pracę mgr. Katarzyny Filipczak jako ważny wkład do naszej wiedzy o chemii i fotofizyce dużej grupy zasad Schiffa – i wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do publicznej obrony przedłożonej pracy, jako spełniającej zwyczajowe i ustawowe wymogi, stawiane rozprawom doktorskim.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Aneta Boule'.

23.06.2013 r