



Poznań, dn. 6.06.2012

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr. Patryka Bieleckiego

" Wykorzystanie cyklam w analitycznych technikach separacyjnych"

Promotor rozprawy: prof. dr hab. Wiesław Wasiak

Przedstawiona praca doktorska mgr. Patryka Bieleckiego poświęcona jest rozwojowi techniki kompleksacyjnej chromatografii gazowej. Podjęcie tej tematyki przez Autora uważam za w pełni uzasadnione. Ta wersja chromatografii gazowej mimo upływu lat oferuje nowe możliwości analityczne. Praca mgr P. Bieleckiego stanowi istotne uzupełnienie wiedzy w tym zakresie.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska ma 143 strony. Mgr Bielecki podzielił pracę na *Wstęp*, *Część literaturową*, *Cel pracy*, *Część doświadczalną* zawierającą opis przeprowadzonych eksperymentów oraz omówienie wyników, *Podsumowanie*, *Literaturę*, *Streszczenie* oraz *Spis rysunków*, *Spis tabel*, *Wykaz skrótów i symboli* a także *Wykaz dorobku naukowego*. W *Części literaturowej* pracy Autor zamieścił omówienie przedmiotu badań, przedstawił najistotniejsze informacje na temat kompleksacyjnej chromatografii gazowej, metody oznaczania oddziaływań występujących w układach chromatograficznych oraz stosowane w tym celu parametry. Istotny fragment tej części pracy stanowi rozdział 2.4. poświęcony otrzymywaniu, właściwościom oraz zastosowaniu ligandów makrocyklicznych a zwłaszcza cyklam. Autor w swoim opracowaniu posłużył się bogatą bazą literaturową (178 pozycji). Warto podkreślić, że w znacznej części są to publikacje z ostatnich lat. W *Części doświadczalnej* mgr P. Bielecki omówił materiały (surowce), z których korzystał w trakcie realizacji pracy oraz sposób preparatyki próbek, warunki wykonywania oznaczeń parametrów fizykochemicznych i parametry wykorzystywanej aparatury badawczej.

Autor jasno sformułował cele pracy: wykorzystanie właściwości chemicznych 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekanu (cyklam) oraz jego kompleksów z metalami przejściowymi

w analitycznych technikach separacyjnych. Za nader interesujące uważam wykorzystanie otrzymanych faz stacjonarnych jako wypełnień kolumn chromatograficznych.

Pracę zakończono sformułowaniem dobrze umotywowanych (w większości) wniosków. Wyniki uzyskane na kolumnach pakowanych zawierających wypełnienie pozwoliły na wykazanie, że oddziaływania specyficzne są jednym z głównych czynników wpływających na retencję związków nienasyconych. Założenie, że mechanizm retencji (w warunkach chromatografii kompleksacyjnej) jon metalu skompleksowany przez cyklam jest zdolny do oddziaływań z innymi ligandami został potwierdzony. Udało się określić grupy związków, dla których sprawność kolumn była optymalna. Autor wykazał, że chemicznie związane krzemionką kompleksy cyklamu z CuCl_2 i CoCl_2 są fazami stacjonarnymi, które mogą być z sukcesem stosowane do rozdziału izomerów węglowodorów nienasyconych. Autor szczerze przyznał, że wadą otrzymywanych kolumn była niska powtarzalność procesu modyfikacji krzemionki oraz stosunkowo niska trwałość termiczna. Mgr P. Bielecki starał się rozwiązać problem małej powtarzalności poprzez rozpuszczanie kompleksów cyklamu w ciekłej fazie stacjonarnej i naniesienie jej na ścianki kolumny kapilarnej. Autor oznaczył wartości stosowanych parametrów retencji dla ośmiu wybranych grup analitów. Za uzasadnione uważam wykorzystanie molekularnego indeksu retencji oraz analizy QSAR w ocenie wpływu właściwości fizykochemicznych rozdzielanych związków na ich retencję. Autor uzyskał szereg równań wielomianowych o zbliżonych charakterystykach statystycznych. W tym fragmencie pracy zabrakło wykorzystania analizy czynników głównych w selekcji parametrów opisujących „strukturę”: analitów. Z tego względu wybór był intuicyjny. Złożoność równań oraz duże wartości przedziałów ufności dla współczynników regresji poszczególnych zmiennych wskazują na istnienie współzależności (interkorelacji) pomiędzy zmiennymi niezależnymi. Pomimo tego zastrzeżenia wysoko oceniam wykorzystanie narzędzi analizy zależności struktura-retencja w opracowaniu uzyskanych danych doświadczalnych.

Najlepsze wyniki (jakość rozdziału analitów) uzyskano w układzie zawierającym jako fazę stacjonarną PDMS domieszkowaną kompleksem cyklamu. Taka kolumna wykazywała dobrą selektywność dla węglowodorów alifatycznych oraz eterów. Zaskakujące okazały się niezbyt dobre efekty dla węglowodorów nienasyconych. Autor przypuszcza, że przyczyną jest utrudniony dostęp analitów do skompleksowanego jonu miedzi (II) poprzez warstwę PDMS.

Na uwagę zasługuje również próba wykorzystania krzemionki modyfikowanej cyklamem jako sorbentu do selektywnego zateżniania jonów metali przejściowych z próbek

wodnych. Silne oddziaływania sorbentu z jonami metali utrudniały ich desorpcję ze złoża co w praktyce uniemożliwiało praktyczne zastosowanie tego materiału.

Praca napisana jest jasnym, klarownym językiem.

Obowiązkiem recenzenta jest wskazanie zauważonych niedociągnięć. Oto one:

1. Kilkakrotnie w tekście zdarzyły się powtórzenia; np. na str. 45 pod rys. 9; na str. 49 w opisie celu pracy.
2. Str. 59 rys. 16 – brak interpretacji wyraźnego sygnału ok. 350 nm dla UCu5 i UCo5.
3. Str. 65 linia 13 od dołu – co oznacza sformułowanie „... chromatografia gazowa z użyciem kolumn pakowanych jest bardziej optymalna w przypadku ...”;
4. Str. 66 - 7 linia od góry – w jakim celu podkreślano fakt stosowania dozownika bez podziału próbki dla kolumn pakowanych?
5. Str. 75 – „izomer rozgałęziony z reguły posiada mniejszą powierzchnię cząsteczki od swego liniowego odpowiednika.” – o jakiej powierzchni mowa?
6. Str. 105 – Autor wskazuje, że w przypadku rozdziału węglowodorów alifatycznych zbliżone wartości parametrów termodynamicznych wskazują na brak „...wpływu obecności metalu na retencję tej grupy analitów lub o niewielkiej dostępności centrów elektrono-akceptorowych dla analitów.” Po pierwsze - w przypadku węglowodorów alifatycznych trudno oczekiwać obecności oddziaływań specyficznych z fazami stosowanymi przez mgr. P. Bieleckiego; po drugie – stopień dostępności centrów aktywnych nie będzie miał w tym przypadku większego wpływu na retencję węglowodorów alifatycznych; po trzecie - zbliżone wartości parametrów termodynamicznych wskazują na zbliżoną wielkość oddziaływań analitów z fazą stacjonarną, a dopiero w ich konsekwencji na zbliżone parametry retencji;
7. Str. 106 – dyskusja dotycząca wpływu efektu indukcyjnego grupy metylowej jest interesująca. Niestety dane zawarte w tabeli 25 nie potwierdzają stwierdzeń zawartych na tej stronie. Dotyczy to także dyskusji wpływu temperatury na wielkość oddziaływań. Wniosek, że wielkość oddziaływań rośnie ze wzrostem temperatury pomiaru jest zaskakujący i na domiar złego nie poparty danymi, np. w tabeli 25.
8. Str. 109 drugi akapit od góry – W jaki sposób Autor rozdziela wpływ oddziaływań specyficznych od wpływu polarności fazy stacjonarnej?
9. Str. 113 – proszę o wyjaśnienie następującego zdania dotyczącego wartości parametrów termodynamicznych dla chlorków metylowych: „Można zatem wnioskować, że wzrost oddziaływań jest dla tych adsorbatów związany jest z

odpychaniem przez centra elektrono-akceptorowe w postaci związanego metalu”. Nie rozumiem.

10. Str. 121 – nieudolny styl: „Badany mechanizm retencji, opierający się na założeniu ...”. Moim zdaniem ŻADEN mechanizm retencji nie opiera się na założeniu. Natomiast hipoteza badawcza zakładająca, że mechanizm retencji ma taki a taki przebieg z całą pewnością może opierać się na jakimś założeniu.
11. Str. 121 – zdanie w liniach 10-6 od dołu – styl.
12. Str. 121-122 – szkoda, że w podsumowaniu Autor nie umieścił wzmianki o wartościowych wnioskach wynikających z analizy QSAR oraz ich zgodności (lub nie) z wnioskami wynikającymi z analizy parametrów termodynamicznych.

Stwierdzam, że wyniki badań przedstawione i omówione przez mgr Patryka Bieleckiego upoważniają do wniosku, że zrealizował On założone cele pracy. Autor rozprawy wykazał się znajomością tematu i umiejętnością interpretacji wyników zaplanowanych eksperymentów. Złożoność problematyki nie pozwoliła jednak na uniknięcie niedoskonałości. Przedstawioną do recenzji pracę doktorską oceniam pozytywnie pomimo wskazanych wcześniej uwag, wątpliwości i pytań. Rozprawa jest źródłem wielu cennych danych, które były i zapewne będą tematem publikacji.

Stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia wymagania ustawy „O tytule i stopniach naukowych oraz tytule i stopniach naukowych w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 roku. Wnoszę o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony.

