

UNIwersytet IM. A. MICKIEWICZA  
WYDZIAŁ CHEMII  
prof. UAM, dr hab. Włodzimierz Urbaniak

Recenzja pracy doktorskiej mgra Patryka Piotra Bieleckiego  
z tytułem

**WYKORZYSTANIE CYKLAMU W ANALITYCZNYCH TECHNIKACH  
SEPARACYJNYCH**

Spośród analitycznych technik selektywnego rozdzielania mieszanin związków o charakterze elektronowo-donorowym, kompleksacyjna chromatografia gazowa nadal sprawdza się jako metoda relatywnie prosta i skuteczna. Istotną rolę odgrywają w niej fazy chemicznie związane z nośnikami krzemionkowymi. Szeroka gama reaktywnych związków krzemooorganicznych, z jednej strony łatwo reagujących z powierzchnią krzemionki, z drugiej zaś łatwo poddających się różnym modyfikacjom, umożliwiającym m. in. kompleksowanie jonów metali sprawia, że możliwości rozwojowe w tej dziedzinie są nadal bardzo duże. Nic dziwnego, że prace na ten temat ciągle spotykają się z dużym zainteresowaniem. Od wielu lat znaczące i istotne dla rozwoju kompleksacyjnej chromatografii gazowej prace powstają na Wydziale Chemii UAM w zespole profesora Wiesława Wasiaka. Praca doktorska mgra Patryka Bieleckiego, która powstała właśnie w tym zespole, jest kolejnym tego przykładem. Wykorzystując dotychczasowe ogromne doświadczenie grupy badawczej prof. Wasiaka, mgr Bielecki w swojej pracy postanowił podjąć nowatorskie badania dotyczące zastosowania kompleksów cyklamu (1,4,8,11-tetraazocyklotetradekanu) jako składników faz stacjonarnych dla chromatografii gazowej. Jakkolwiek cyklam jest znany od połowy ubiegłego wieku, dopiero w ostatnich latach, po opanowaniu nowych, wydajnych metod syntezy, stał się obiektem intensywnych badań. Badania nad zastosowaniem cyklamu w kompleksacyjnej chromatografii gazowej przedstawione w pracy doktorskiej mgra Bieleckiego w sposób pionierski wpisują się w ten bardzo aktualny nurt badań.

Przedstawiona do oceny rozprawa zawiera ponad 140 stron maszynopisu w klasycznym układzie i składa się z obszernej części literaturowej, stanowiącej około jednej trzeciej pracy, części eksperymentalnej obejmującej opis metodyki badań, omówienia wyników oraz wniosków i podsumowania. Część eksperymentalna zawiera szereg bardzo rozbudowanych tabelarycznych zestawień, a także czytelnych wykresów i rysunków, dobrze ilustrujących prezentowane w tekście treści. Na końcu pracy zamieszczony został spis literatury obejmujący prawie 180 pozycji. Ponadto zamieszczone zostały: spis rysunków, spis tabel, wykaz skrótów i symboli oraz wykaz dorobku naukowego doktoranta. Praca została przygotowana w języku polskim i zgodnie z wymaganiami została zaopatrzona w streszczenie w języku angielskim, a także w języku polskim.

Obszerna część literaturowa, oparta na rozległym przeglądzie specjalistycznych publikacji, jest w mojej ocenie bardzo kompetentnym i zwięzłym opracowaniem zagadnień związanych z problematyką rozprawy. Tematyka i następstwo rozdziałów w sposób uporządkowany i logiczny prowadzi od zagadnień podstawowych, dotyczących analitycznych technik separacyjnych, stacjonarnych faz chromatograficznych oraz metod badań oddziaływań w chromatografii, do spraw szczegółowych związanych z ligandami makrocyklicznymi, ze szczególnym zwróceniem uwagi na cyklam i jego pochodne.

Podstawowym celem pracy było wykorzystanie właściwości chemicznych 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekanu (cyklamu) oraz jego kompleksów z metalami przejściowymi w analitycznych technikach separacyjnych, a w szczególności jako składnika faz stacjonarnych do kompleksyjnej chromatografii gazowej oraz sorbentów do ekstrakcji do fazy stałej. W mojej ocenie ten główny cel został osiągnięty. Doktorant w swojej pracy szczegółowo i kompetentnie opisał dobrze zaprojektowane i zrealizowane syntezy selektywnych sorbentów oraz faz stacjonarnych zawierających chemicznie związany cyklam oraz jego kompleksy z chlorkami metali przejściowych, takimi jak:  $\text{CuCl}_2$  i  $\text{CoCl}_2$ . Badany mechanizm retencji, opierający się na założeniu, że w warunkach chromatografii gazowej skompleksowany przez cyklam jon metalu zdolny jest do oddziaływań z innymi ligandami, został potwierdzony. Analiza danych retencyjnych dostarczyła cennych informacji na temat zakresu stosowalności przygotowanych wypełnień, a badania z zastosowaniem kolumn pakowanych wykazały, że chemicznie związane z krzemionką kompleksy cyklamu z  $\text{CuCl}_2$  i  $\text{CoCl}_2$  mogą być traktowane jako fazy stacjonarne selektywne wobec izomerów węglowodorów nienasyconych.



Nie budzi także zastrzeżeń charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych faz i sorbentów. Zastosowane zostały między innymi takie metody jak: analiza elementarna, techniki termogravimetryczne, sorptometryczne oraz spektroskopowe z uwzględnieniem spektrofotometrii UV-vis, spektroskopii IR oraz magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) i paramagnetycznego rezonansu elektronowego (EPR). Wszechstronność i różnorodność przeprowadzonych badań dobrze świadczy o opanowaniu warsztatu badawczego przez doktoranta.

Praca od strony technicznej jest poprawna, przejrzysta i po starannej korekcie. Autor stosuje w pracy wiele skrótów i różnorodnych symboli, co w tego typu pracy jest nieuniknione. Dlatego uważam, że dobrym pomysłem, ułatwiającym śledzenie tekstu pracy, jest dodatkowe, obok tekstu w samej pracy, załączenie wykazu skrótów i symboli w formie specjalnej zalaminowanej wkładki, mogącej służyć także za zakładkę. Wprowadzie zmniejszenie rozmiaru wkładki tak, aby całkowicie „chowała się” w tekście, byłoby praktyczniejsze, ale w niczym nie umniejsza to praktycznego znaczenia tego pomysłu, świadczącego o staranności autora nie tylko w stosunku do treści pracy, ale i formy.

W zasadzie nie zauważyłem istotnych błędów czy problematycznych sformułowań i może dlatego kilka drobnych spraw zwróciło moją uwagę. Przykładowo, na stronie 43. nazwiska autorów prac (Van Alpen czy Barefield) występują w formie nieodmiennej. Brzmi to trochę sztuczne, tym bardziej, że generalnie autor nazwiska odmienia (np. Barfielda). Może warto w takich przypadkach tak konstruować zdanie, aby takich wątpliwości uniknąć. Trochę rozbawiło mnie także sformułowanie „metoda nie doczekała się industrializacji”. Industrializacja, inaczej uprzemysłowienie, odnosi się raczej do procesów społecznych czy ekonomicznych. Nigdy nie spotkałem się z odniesieniem tego zwrotu do metody syntezy. W tym przypadku raczej należało użyć sformułowania w rodzaju „metoda nie doczekała się wdrożenia w skali przemysłowej”. Są to jednak drobiazgi, nie wpływające na ocenę pracy.

Całościowo pracę oceniam wysoko, gdyż w wyniku przedstawionych w pracy badań powstały materiały stanowiące nowy typ makrocyclicznych faz stacjonarnych. Ich wykorzystanie w chromatografii gazowej może przyczynić się do rozwiązania wielu problemowych rozdziałów mieszanin izomerów związków o właściwościach elektrono-donorowych, a opisane w pracy badania dostarczyły nowych, wartościowych informacji na temat mechanizmów retencji w kompleksacyjnej chromatografii gazowej. Aspekty praktyczne opisanych w pracy badań są

niewątpliwie bardzo obiecujące i dlatego na tym tle pojawiają się pewne uwagi, które w zasadzie nie dotyczą merytorycznej oceny pracy, a raczej sposobu prezentacji jej wyników, moim zdaniem niepełnej. Otóż w spisie dorobku naukowego autora nie zauważyłem zgłoszeń patentowych, co w przypadku akurat tej pracy jest niezrozumiałe. Bardzo wysoko oceniam innowacyjność i praktyczne znaczenie badań przedstawionych w pracy. Moim zdaniem koniecznym tego potwierdzeniem powinno być zgłoszenie patentowe, które zapewnia nie tylko ochronę własności intelektualnej, ale jest bardzo ważną informacją techniczną. Opis rozwiązania wprowadzony do systemu informacji patentowej jest jednoznacznym sygnałem, że w danym ośrodku prowadzi się badania mające znaczenie praktyczne. Niestety ciągle niedoceniany jest fakt, że informacja patentowa jest dla potencjalnych inwestorów znacznie ważniejszym źródłem informacji o najnowszych rozwiązaniach technicznych niż klasyczna literatura naukowa.

Podsumowując powyższe wywody, uważam, że przedstawiona do oceny praca opisuje w sposób przemyślany i dojrzały nowatorskie rozwiązanie problemu naukowego, a także wykazuje, że kandydat posiadał znaczący zasób ogólnej wiedzy teoretycznej w swojej dyscyplinie naukowej oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy badawczej. Tym samym w mojej opinii spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r. nr 65, poz. 595; ze zmianami) i wnoszę o dopuszczenie mgra Patryka Piotra Bieleckiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

