

Prof. dr hab. inż. Barbara Becker  
Katedra Chemii Nieorganicznej  
Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej  
G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk  
Tel. (58) 347-2622 Fax (58) 347-2694  
e-mail: barbara.becker@pg.gda.pl

Gdańsk, 11 stycznia 2013 r.

### Recenzja

#### Rozprawy doktorskiej mgr Damiana Trzybińskiego

pt.:

#### „Struktura krystaliczna pochodnych akrydyny o właściwościach chemiluminogennych”

Przedstawiona mi do recenzji praca powstała w Katedrze Chemii Fizycznej, Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem kierownika tegoż Zakładu, prof. dr hab. inż. Jerzego Błażejowskiego i wpisuje się w ten zakres zainteresowań badawczych Katedry, który związany jest ze zjawiskiem chemiluminescencji. Sama chemiluminescencja była wprawdzie obserwowana przez ludzi od zarania dziejów, ale swoje wytłumaczenie znalazła dopiero w ostatnim stuleciu, a dziś jest z powodzeniem wykorzystywana w wielu obszarach działalności człowieka.

Jest rzeczą ogólnie znaną, że modyfikacje budowy związków należących do określonej klasy wywołują zmiany w ich właściwościach. Znalezienie zależności, czy chociażby trendów zmian jest zawsze cenne jeżeli mamy na względzie racjonalne projektowanie związków o cechach pożądanym z punktu widzenia przyszłych zastosowań.

Niedługo, bo w 2015 roku, minie 80 lat od odkrycia chemiluminescencji lucygeniny, czyli azotanu di(N-metyloakrydyniowego). Związek ten, emitujący światło w reakcji z ponadlenkami, jest wykorzystywany do dnia dzisiejszego np. do detekcji i oznaczania jonów  $O_2^-$  w materiałach pochodzenia biologicznego. Zastosowanie znalazły też sole akrydyniowe. Ulegają one utlenieniu pod wpływem nadtlenu wodoru (także innych utleniaczy) w środowisku alkalicznym, czemu towarzyszy chemiluminescencja. Czynnikiem emitującym promieniowanie jest 9-akrydon w elektronowym stanie wzbudzonym, tworzący się w wyniku rozkładu produktu przyłączenia  $OOH^{\cdot}$  do kationu akrydyniowego. Dzięki swej zdolności do chemiluminescencji sole te są stosowane jako wskaźniki chemiluminescencyjne i składniki znaczników chemiluminogennych w medycynie, biochemii, chemii i analizach środowiskowych. Wśród związków tego typu znalazły się też sole estrów fenylowych kwasu 9-karboksylo-10-metyloakrydyniowego i systematyczne badania tej grupy związków stały się potrzebne. Dotyczy to nie tylko samego zjawiska chemiluminescencji, ale i przyczyn, które sprawiają, że poszczególne związki chemiluminescują w różnym stopniu i w różnym też stopniu ulegają ubocznym reakcjom chemicznym w roztworach soli poddawanych działaniu nadtlenu wodoru w obecności NaOH. Badania takie wymagają znajomości struktury związków i nic w tym nie ma dziwnego, że odpowiednie prace zostały podjęte. Do roku 2008, a więc do momentu podjęcia prac nad ocenianą rozprawą, w zespole prof. Jerzego Błażejowskiego określono metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej strukturę 7 związków i były to w owym czasie jedyne dane dostępne w literaturze światowej dla grupy chemiluminogennych soli akrydyniowych.



DZIEKANAT  
Wydziału Chemii UG

Wpłynęło dn. 15.01.2013  
L.dz. 8010-WCH/IP-78/13



Przedmiotem rozprawy przedstawionej obecnie przez mgr Damiana Trzybińskiego jest nie tylko struktura krystaliczna kolejnych 14 soli akrydyniowych, ale po uwzględnieniu danych literaturowych, także całościowe opracowanie dotyczące cech strukturalnych serii 19 soli akrydyniowych.

Rozprawa ma w zasadzie układ typowy i obejmuje 94 strony merytorycznego tekstu. Została podzielona na cztery podstawowe części zatytułowane **1. Wstęp** (41 stron), **2. Cel pracy** (nieco ponad 2 strony), **3. Część doświadczalna** (nieco ponad 3 strony), **4. Wyniki i dyskusja** (37 stron), **5. Podsumowanie i wnioski** (blisko 4 strony) oraz kończąca rozprawę **6. Bibliografię** obejmującą 246 wzmiankowanych w tekście pozycji literaturowych. **Spis treści** (umieszczony na początku rozprawy) oraz **Streszczenie** i angielski **Abstract** dopełniają całości. W tekście znajdziemy 72 rysunki i 34 tabele, z których spora liczba także zawiera rysunki. Do rozprawy dołączono **14 załączników** – kompletnych kopii publikacji z lat 2009-2012, zamieszczonych w *Acta Crystallographica Section E* (13 pozycji) i *Journal of Molecular Structure* (1 pozycja), w których Damian Trzybiński jest współautorem.

Zanim w dalszej części recenzji przejdę do komentowania poszczególnych fragmentów pracy chciałabym pokrótce wypowiedzieć się na temat całości. Ogólne wrażenie jest bardzo dobre. Estetyka pracy, dobór czcionek, koloru, rozmieszczenie tekstu są na bardzo wysokim poziomie. Szczególnie podobają mi się rysunki, które w pracy krystalograficznej są niezwykle ważne i często pozwalają pokazać więcej niż opisy. Wiem doskonale, jak wiele godzin pracy musiały pochłonąć i pozostaje mi tylko złożyć gratulacje.

Czternaście artykułów odnoszących się bezpośrednio do materiału zawartego w rozprawie, nawet jeżeli 13 z nich to prace w *Acta Cryst Section E Structure Reports Online*, jest dla doktoranta **dobrem bardzo poważnym**. Warto przy tym pamiętać, że czasopismo to publikuje wyłącznie dane strukturalne, a więc fakty, ograniczając autorów do bardzo zwięzłego i merytorycznego omówienia struktury związku i skromnej dyskusji w postaci komentarza zamieszczanego w *supplementary materials*. W rozprawie natomiast, obok tych opublikowanych faktów, znajdujemy wyczerpującą dyskusję, obejmującą nie tylko związki zbadane przez doktoranta, ale i te, których struktury opisano wcześniej. Jest to materiał dopiero czekający na wykorzystanie. W dorobku doktoranta jest poza tym kilkanaście innych prac oraz blisko 20 komunikatów konferencyjnych!

Publikacje wiążące się bezpośrednio z rozprawą zostały zamieszczone *in extenso* jako załączniki i jest to wprawdzie bardzo dobry pomysł, ale ma niestety jedną wadę. Egzemplarz pracy stał się tak duży, ciężki i nieporęczny, że musiałam go zniszczyć wydzielając właściwą rozprawę. Uważam, że wystarczyłoby te prace (i tak dostępne online, z tego 13 w trybie Open Access) dołączyć w postaci plików na CD.

Czytając powoli rozprawę (bo szybko się jej czytać nie da) odczułam brak podręcznego wykazu omawianych związków, dołączonego w postaci luźnej kartki. Wprawdzie symbolika zastosowana przez doktoranta jest bardzo przejrzysta, ale o ile chemikowi wystarczy tylko rzut oka na szkic związku, to czytanie symbolicznego zapisu trwa już nieco dłużej. Nie byłoby potrzebny nawet szkic całego kationu, wystarczyłby sam fragment estrowy, czyli podstawiony fenyl. W końcu sporządziłam go sobie sama.

Poniżej postaram się skomentować kolejne fragmenty rozprawy, wskazując stosunkowo nieliczne potknięcia, niedopowiedzenia, czy braki. Tak zwanych usterek edytorskich jest w



pracy bardzo niewiele. Ta, którą uważam za wartą podkreślenia i usunięcia nie dotyczy akurat chemii, bo jest to sposób odmiany w języku polskim nazwisk obcojęzycznych. Zapis tych nazwisk w formie dopełniacza jako „Patrick’a i Posser’a” (str. 31, drugi akapit) jest błędny, bez względu na to czy są to nazwiska kobiet (powinno być Patrick i Posser) czy mężczyzn (powinno być Patricka i Possera).

## Wstęp

Ostatnie zdanie na str. 7 jest mylące. To nie w części doświadczalnej, ale w części poświęconej wynikom i ich dyskusji zostały przedstawione i omówione rozwiązane struktury związków.

Doktorant potraktował wstęp nieco inaczej niż to ma miejsce w większości rozpraw doktorskich, gdyż po krótkim, w zasadzie jednostronicowym wprowadzeniu uzasadniającym podjęcie tematu przeszedł od razu do zagadnień określanych zazwyczaj jako część literaturowa. Sporo miejsca zajęło mu omówienie zjawiska chemiluminescencji oraz pochodnych akrydyniowych jako chemiluminogenów. Oczywiście, cel w jakim zostały podjęte badania strukturalne jest ściśle związany z zastosowaniem chemiluminogenów akrydyniowych, tym niemniej w dalszych częściach rozprawy, w tym części doświadczalnej, omówieniu i dyskusji uzyskanych wyników oraz we wnioskach końcowych nie ma żadnych nawiązań do zjawiska chemiluminescencji. Czy zatem 19 stron poświęconych omawianiu teoretycznemu (skądinąd ciekawemu) tego, czym doktorant wcale się nie zajmował, miało jakiś cel?

Rozprawa, nie dotycząc wcale chemiluminescencji, ma natomiast wyraźnie zarysowany charakter krystalograficzny i kolejne podrozdziały wstępu są jak najbardziej celowe. Moje uwagi są nieliczne.

- W punkcie I.3.2 (ostatni akapit) czytamy, że „tylko rentgenowska analiza strukturalna monokryształów umożliwia uzyskanie jednoznacznej (...) odpowiedzi na temat położenia wszystkich atomów w przestrzeni.” Nie jest to prawdą. Zdarza się, że ta technika nie radzi sobie z wyznaczeniem położenia atomów wodoru. Z metod dyfrakcyjnych warto jeszcze wymienić neutronografię (o czym zresztą autor pisze dalej) i elektronografię.
- Za bardzo zgrabnie napisany uważam podrozdział I.4 poświęcony omówieniu oddziaływań międzycząsteczkowych, chociaż zdarzają się w nim nadmierne uproszczenia czy niedopowiedzenia. I tak w punkcie I.4.1 doktorant wymieniając znaczenie wiązań wodorowych w różnych dziedzinach niejako „zgubił” chemię nieorganiczną. Mogę tylko przytoczyć przykład dobrze znanej i bardzo nieorganicznej soli –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , w której wiązania wodorowe mają naprawdę istotne znaczenie.
- Czy część niezależna na rys. 31a jest pokazana prawidłowo?

## Cel pracy

Sformułowanie celu pracy uważam za dobre, zwięźle podkreślające istotne aspekty podjętego problemu badawczego. Zakres badań ograniczyła prawdopodobnie liczba dostępnych związków, bądź liczba tych, które udało się uzyskać w postaci monokryształów. Tak czy inaczej, w pracy mamy do czynienia z aż 19 solami, co było niewątpliwie grupą



wystarczająco reprezentatywną, umożliwiającą realizację zamierzeń jasno sformułowanych przez doktoranta w tym punkcie rozprawy.

### Część doświadczalna

Część ta jest bardzo krótka, bo badania nie zawierały uciążliwych, czasochłonnych i wieloetapowych prac syntetycznych. Tym niemniej doktorant zwięźle opisał:

- sposób syntezy związków przekazanych mu do badań, przy czym czytelnik rozprawy uzyskał odpowiedź na pytanie nasuwające się już w trakcie czytania poprzedniego rozdziału, dlaczego sole te miały anion trifluorometanosulfonianowy;
- otrzymywanie monokryształów;
- sprecyzował zasadnicze elementy związane z rozwiązaniem i udokładnieniem struktur badanych związków.

W samym tekście rozprawy brak szczegółów technicznych dotyczących pomiarów dyfraktometrycznych, ale są one wymienione bardzo precyzyjnie w artykułach stanowiących załączniki do rozprawy.

Recenzent jest ciekawy, czy eksperymenty dyfrakcyjne, a więc wybór kryształu i zebranie refleksów były zrealizowane samodzielnie przez doktoranta, czy tylko z jego biernym udziałem?

### Wyniki i dyskusja

Jest to niewątpliwie najciekawsza i bardzo wszechstronnie opracowana część rozprawy, przynosząca nie tylko fakty, ale i dostarczająca wiele informacji wynikających z porównań i kompleksowego opracowania obserwowanych, indywidualnych cech strukturalnych. Fakt, że znaczna część wyników została opublikowana w *Acta Crystallographica Section E*, czasopiśmie wydawanym przez International Union of Crystallography jest dowodem na poprawność wykonanych pomiarów i rzetelność uzyskanych wyników. Znany mi jest dokładnie sposób i metody kwalifikacji prac oraz precyzja z jaką weryfikowane są dane eksperymentalne przez edytorów, specjalistów krytalografów, z którymi recenzująca tę rozprawę nie ma zamiaru się porównywać.

Nieco inaczej wygląda sytuacja w przypadku porównań i kompilacji zbiorczych, bo te dotychczas ocenie recenzentów nie podlegały. Pewne trudności nastęcza samo czytanie niektórych tabel, które doktorant (chcąc prawdopodobnie zmieścić je na jednej stronie A4) wypełniał tak drobną czcionką, że do czytania potrzebna była lupa. Ekstremalny przykład to Tab. 16. Niekiedy pojawiają się drobne błędy (np. Rys.38 zamiast Rys. 39 w nagłówku Tabeli 13, czy błędny zapis wiązań wodorowych na Rys. 60), niedopatrzienia (np. w kodach symetrii dla 4FPhX, Tabela 18), lub żargon (np. wielokrotnie używana nazwa „masa atomowa podstawnika” na str. 56, czy centrum symetrii zamiast środek symetrii). Histogramy, na których  $N=1$  nie wyglądają zbyt poważnie. Są to jednak usterki niewielkie, nie wpływające na moją **bardzo wysoką ocenę tego bardzo wypełnionego informacjami i bardzo trudnego do całościowego ogarnięcia i opracowania fragmentu pracy**. Jest ono pierwszym i jak dotąd jedynym dostępnym dla chemiluminogennych soli akrydyniowych.



## **Podsumowanie**

Rozprawę kończą blisko cztery strony szczegółowego podsumowania, przedstawionego w postaci 11 punktów ujmujących kolejne aspekty przeprowadzonej wielostronnej analizy porównawczej. Nie ma większego sensu wyliczanie w tym miejscu szczególnych osiągnięć, bo z punktu widzenia założonych celów badawczych, wszystkie są istotne i to podsumowanie grupuje je w najbardziej zwartej formie.

## **Bibliografia**

Wybór literatury jest obszerny. Poszczególne pozycje cytowane są poprawnie, a ich dobór pokazuje dobrą orientację doktoranta zarówno w obszarze zagadnień dziś już historycznych jak i w najnowszej literaturze przedmiotu.

## **Wniosek końcowy**

Przedstawiona mi do oceny rozprawa w sposób przejrzysty dokumentuje pełną realizację założonych na wstępie celów badawczych i z całą pewnością spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim przez Ustawę o stopniach i tytule naukowym. Wnoszę zatem o dopuszczenie mgr Damiana Trzybińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

---

Jednocześnie, mając na względzie moją wysoką ocenę merytoryczną rozprawy, duży element nowości naukowej potwierdzony przez fakt opublikowania znacznej części wyników oraz wyróżniający się sposób napisania samej pracy, pozwalam sobie złożyć wniosek o wyróżnienie rozprawy.

