



Warszawa, 19.06.2019

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Sandry Ramotowskiej
pt. „Charakterystyka chemosensorów opartych na
sygnalizacyjnym układzie antrachinonu”

Przedstawiona do recenzji praca liczy 168 stron i ma typowy układ: główne części to część literaturowa (54 strony), cel pracy, część eksperymentalna (12 stron), opracowanie i dyskusja wyników (67 stron), podsumowanie i wnioski (4 strony). Praca zawiera również wykaz stosowanych skrótów, spis tabel i rysunków, bibliografię oraz streszczenie po polsku i po angielsku.

Część literaturowa (nazwana: "Wstęp teoretyczny") jest obszernym opracowaniem odwołującym się do 115 pozycji literaturowych ze 139 odnośników umieszczonych w bibliografii i zawiera prawidłowy dobór literatury z uwzględnieniem najnowszych źródeł. Rozdział ten omawia kolejno definicję chemii supramolekularnej i związane z nią typy oddziaływań, zasady rozpoznawania molekularnego i typy receptorów, klasyfikację rozpuszczalników a także omówienie właściwości organicznych związków azotu (aminy, poliaminy, aminokwasy). Kolejne podrozdziały dotyczą eterów koronowych i azakoronowych oraz antrachinonu i receptorów zawierających antrachinon. Omówiona część pracy stanowi bardzo dobre wprowadzenie do tematyki badań własnych, a Autorka dokonała trafnej selekcji informacji z obszernych dziedzin związanych z badaniami.

Następnym rozdziałem jest cel pracy. Został on określony jako "Projektowanie skutecznego chemosensora bazującego na sygnalizacyjnym układzie antrachinonu". Brakuje mi tu wyjaśnienia, jakie cechy ma mieć skuteczny chemosensor oraz jakie anality są brane pod uwagę przy jego konstruowaniu. Dalsze akapity tego krótkiego rozdziału to raczej plan badań niż ich cel. Niemniej jednak podjęcie zaplanowanej tematyki jest celowe z punktu widzenia z punktu widzenia rozszerzenia wiedzy o ważnych z punktu widzenia potencjalnych

zastosowań związków. Rozprawa jest kontynuacją badań nad chemia pochodnych antrachinonu prowadzonych w Katedrze Chemii Analitycznej Uniwersytetu Gdańskiego.

Kolejnym rozdziałem jest część eksperymentalna podzielona na następujące podrozdziały: Badane związki, Materiały, Metodyka badań i Wyznaczanie stałych pK_a i stałych trwałości kompleksów. Autorka przedstawia na schematach badane związki klasyfikując je w 3 grupach i podając ich pochodzenie, zwięźle omawia metodykę badań UV-Vis i miareczkowań potencjometrycznego i spektrofotometrycznego (niezbyt jasno nazwanego tu "pH-spektrofotometryczne" - chodzi o wykresy trójwymiarowe, umieszczone w następnym rozdziale) oraz kompleksometrycznych. Tu pojawia się (str. 69) informacja o przeprowadzeniu badań IR "aby potwierdzić hipotezy dotyczące struktury niektórych związków" oraz pomiarów metodą spektroskopii fluorescencyjnej dla sprawdzenia możliwości wykorzystania związków grupy B jako chemosensorów fluorescencyjnych - bez dodatkowych wyjaśnień. Zrozumienie tego fragmentu jest możliwe dopiero po zapoznaniu się z wynikami badań omówionymi na stronach 131 i 132. Autorka podaje krótką informację o pomiarach w środowisku niewodnym, a także charakterystykę elektrody kombinowanej i opis jej kalibracji. Następny fragment dotyczy woltamperometrii cyklicznej. Rozdział kończy się podaniem podstawowych wzorów dotyczących wyznaczania badanych wielkości. Zdaniem recenzenta w rozdziale tym brakuje bardziej szczegółowych informacji dotyczących szczegółów prowadzenia pomiarów oraz sposobu obróbki danych z wykorzystaniem oprogramowania do wyznaczania parametrów ilościowych. Brakuje również ustosunkowania się do błędów i dokładności wykonywanych pomiarów.

Rozdział 5 to „Opracowanie i dyskusja wyników”. Każdy z jego podrozdziałów dotyczy jednej z badanych grup związków, a Autorka kolejno omawia ich właściwości spektroskopowe, kwasowo-zasadowe i redoks, a dla typu drugiego (B) dodatkowo właściwości kompleksotwórcze. Dla typu A wprowadzenie makrocyklu w pozycje 1 antrachinonu zamiast grupy NH_2 powoduje przesunięcie maksimum pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ od 475 nm do ok. 500 nm. Autorka zbadala wpływ liczby atomów azotu makrocyklu i ich pozycję na położenie, szerokość i intensywność pasm i wyjaśnia zmiany tworzeniem wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Zaproponowała też mechanizm protonowania, wyjaśniający pochodzenie pasma przy 400 nm. Przy opisie równowag kwasowo-zasadowych szczegółowo analizuje wpływ różnic w liczbie i położeniu atomów azotu w makrocyklu na typ równowagi kwasowo-zasadowej (jedna lub dwie stałe) oraz wartości pK_a , opisując prawidłowości i wyjaśniając zaobserwowane różnice między poszczególnymi związkami. Kolejny fragment poświęcony jest opisowi pomiarów

elektrochemicznych badanych związków. Jest to najbardziej rozbudowana część, w której badano wpływ wprowadzonego makrocyklu na przebieg krzywych woltamperometrycznych. Zachowanie układów porównano z opisanymi w literaturze wynikami dla antrachinonu podstawionego grupą dietyloaminową. Doktorantka zbadała i przedyskutowała wpływ zwiększania liczby atomów azotu w pierścieniu na charakterystykę procesów redoks. Badania prowadziła dla różnych wartości pH dla powiązania charakteru kwasowo-zasadowego z przebiegiem krzywych woltamperometrycznych. Przeanalizowała kształt pików na diagramach oraz wartości potencjałów redukcji i utleniania.

Kolejne podrozdziały, dotyczące związków z grup B i C, mają taki sam układ. Autorka omawiając wyniki brała pod uwagę różnice typów związków w stosunku do grupy A. W przypadku fragmentu antrachinonowego wbudowanego w cząsteczkę makrocyklu (B) oceniła wpływ rzędowości łącznikowych atomów azotu, liczbę i rodzaj heteroatomów w makrocyklu oraz wpływ wprowadzenia łącznika polioksa, tworzącego trójwymiarową strukturę przestrzenną. Ze względu na potencjalne możliwości kompleksowania przez takie układy jonów metali, przeprowadziła badania dla szerokiej gamy jonów metali grup głównych i przejściowych metodami UV-Vis i emisji fluorescencji. Stwierdziła, że dla wybranych jonów tworzą się kompleksy o różnej stechiometrii. Autorka omówiła również trudności w wyznaczaniu stałych trwałości niektórych kompleksów.

Trzecia grupa badanych związków (C) zawiera fragment aminokwasowy, który daje możliwość ich potencjalnych zastosowań biologicznych. Podobnie jak poprzednio, Autorka przeprowadziła badania spektroskopowe, kwasowości i woltamperometryczne tych związków. Badania te zastały uzupełnione spektroskopią IR dla oceny możliwości tworzenia wiązań wodorowych. Tworzenie stabilnego dimeru przez jeden ze związków zostało potwierdzone obliczeniami metodą DFT.

Zaprezentowane wyniki i ich dyskusja wskazują na to, że Doktorantka nie tylko opanowała stosowane techniki badań i opracowanie otrzymanych danych, ale również potrafi przeanalizować ich wyniki dla zaplanowania dalszych badań. Przeprowadzone badania są obszerne i szczegółowo przedstawione. Podkreślenia wymaga zastosowanie kilku metod badawczych wzajemnie się uzupełniających, co podnosi wiarygodność otrzymanych wyników.

Ostatnim rozdziałem rozprawy jest podsumowanie, stanowiące zwięzłe, ale jednocześnie wystarczająco szczegółowe omówienie uzyskanych wyników. Szkoda, że Autorka w tym miejscu nie przedstawiła propozycji tematyki dalszych badań w tej dziedzinie - oczekuję przedstawienia tego podczas publicznej obrony.

Rozprawa doktorska Pani mgr Sandry Ramotowskiej został bardzo starannie przygotowana pod względem edytorskim. Wszystkie schematy, rysunki i wykresy są bardzo czytelne. Praca została poddana szczegółowej korekcie, znalazłem w niej tylko pojedyncze "literówki" i błędy interpunkcji, np. str. 125 "nie pozwały" zamiast "nie pozwalały". Nieco więcej błędów jest w cytowaniu literatury, np. odnośniki 5 i 6 to prace zbiorowe pod redakcją G. Schroedera; odnośniki 11 i 12: brak wydawnictwa; odnośniki 8 i 11 są takie same; odn. 37: rok 782007; odn. 61: trzy błędy w nazwiskach (Arcamone, Animati, Capranico), jest zresztą więcej autorów; w odn. 118 brak źródła.

Poniżej zamieszczam uwagi do niektórych fragmentów rozprawy.

- str. 8: definicję Jean-Marie Lehna (a nie Jeana-Marie...) chemii supramolekularnej dobrze byłoby podać w całości jako: "chemię złożonych cząsteczek będących wynikiem asocjacji dwóch lub więcej indywiduów chemicznych związanych siłami międzycząsteczkowymi".
- Oznaczenia badanych związków (str. 65-67): Idea oznaczania związków typu B i C jest łatwa do zrozumienia, ale dla grupy A zdecydowanie nie. AQ to antrachinon, A12C4 to aza-12-korona-4, ale oznaczenia AA i A₂ dla związków A2 i A3 są niejasne. Na szczęście na wykresach podano wzory strukturalne. Warto znaleźć lepszą formę oznaczania związków, szczególnie przy prezentacjach.
- str. 76, wiersz 5: czy jest to praca magisterska Autorki rozprawy? Brak odnośnika!
- str. 79, rys. 60: w jakich warunkach zostały zarejestrowane widma formy sprotonowanej?
- str. 82: objaśnienia wymaga termin A-diagramy - najlepiej w rozdziale "Metodyka badań". Co to jest "proces dysocjacji protonu" ?
- str. 92, rys. 69: czemu odpowiadają krzywe różnych kolorów ?
- str. 131, rys. 103: jakie jest źródło tej struktury (doświadczalna czy obliczona) ? Brak odnośnika!
- w wielu miejscach: "ilość atomów azotu" (w makrocyklu) zamiast "liczba". Ale w kilku miejscach jest poprawnie.

Wyniki opisane w pracy zostały częściowo opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Całkowity dorobek naukowy mgr Ramotowskiej jest znaczący i obejmuje 4 publikacje w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i rozdział w monografii polskojęzycznej. Szczególnego podkreślenia wymaga duża aktywność Doktorantki w postaci

wystąpień na seminariach i konferencjach krajowych (13) i międzynarodowych (2) oraz prezentacji swoich wyników w postaci posterów (odpowiednio 18 i 12).

W konkluzji stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska jest obszernym, wartościowym przedstawieniem dobrze przygotowanych, przeprowadzonych i opracowanych badań dotyczących ważnych z punktu widzenia potencjalnych zastosowań układów. Rozprawa spełnia wymagania wynikające z obowiązującej ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dn. 14 marca 2003 r. z późniejszymi zmianami. Wnoszę zatem o dopuszczenie Pani mgr Sandry Ramotowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. inż. Andrzej Sporzyński