



UNIWERSYTET GDAŃSKI



WYDZIAŁ CHEMII
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej



80-952 Gdańsk, ul. Wita Stwosza 63, tel. (+48 58) 523 50 61, e-mail: lech@chem.univ.gda.pl, www.chem.ug.edu.pl

Gdańsk, 5.09.2016 r.

Prof. dr hab. Lech Chmurzyński
Profesor zwyczajny

OCENA

Rozprawy doktorskiej **mgr Anny Wcisło**

z tytułu:

„Badania właściwości spektroskopowych i elektrochemicznych pochodnych chinonów w aspekcie rozpoznawania molekularnego”

przedstawionej

Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego

celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych w zakresie chemii

wykonanej

w Katedrze Chemii Analitycznej UG

pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Tadeusza Ossowskiego

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Anny Wcisło została przygotowana w tradycyjnej, opisowej formie rozprawy doktorskiej chociaż dorobek naukowy (6 publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej, w tym dwa razy jako pierwszy autor oraz 6 kolejnych publikacji innych) kandydatki do stopnia doktora upoważniły ją do przygotowania rozprawy w formie tzw. „spinki” czyli zbioru publikacji opatrzonego krótkim komentarzem. Uważam,

iż wybór ten był bardzo słuszny, gdyż charakter tej pracy, *de facto* fizyko-chemicznej, wymagał szczegółowej analizy wyników, a było ich naprawdę dużo.

Recenzowana praca dotyczy wpływu ugrupowań bocznych pochodnych aminoantrachinonu na ich właściwości spektroskopowe, elektrochemiczne, kwasowo-zasadowe i kompleksujące. Przebadane zostały 24 pochodne tego typu, a podstawowym celem badań było scharakteryzowanie badanych związków pod kątem ich przydatności do konstrukcji analitycznych układów rozpoznania molekularnego.

Struktura rozprawy jest zbliżona do typowej; składa się ona z 6 podstawowych rozdziałów, tj. **Wstępu** (3 strony), części literaturowej nazwanej tutaj **Badaniami literaturowymi** (40 stron), **Części eksperymentalnej** (5 stron), **Celu pracy** (5 stron), **Prezentacji i omówienia wyników** (89 stron) oraz **Podsumowania i wniosków** (5 stron). Tych sześć zasadniczych rozdziałów uzupełnionych jest **Literaturą cytowaną**, wykazem najważniejszych skrótów i symboli stosowanych w pracy oraz spisem publikacji wchodzących w skład dorobku naukowego kandydatki. Rozprawa liczy razem 157 stron i zawiera 122 cytowane pozycje literaturowych.

W bardzo krótkim rozdziale pierwszym, tzn. **Wstępie**, kandydatka omawia zwięźle problematykę rozpoznawania molekularnego oraz rolę chinonu oraz jego pochodnych w analitycznych układach rozpoznania molekularnego.

Część **Badania literaturowe** zawiera osiem rozdziałów, z których 3 poświęcone są problematyce chinonów w kontekście ich właściwości i zastosowania. Z pozostałych najobszerniejszy jest ten opisujący podstawy teoretyczne zastosowanych eksperymentalnych metod badawczych, tzn. spektroskopii UV-Vis, woltamperometrii cyklicznej i potencjometrii. Pozostałe zajmują się problematykami ciekłych środowisk reakcji, pH i równowag kwasowo-zasadowych oraz kompleksotwórczych, w tym w środowiskach niewodnych.

Część eksperymentalna jest bardzo lakoniczna, wręcz za lakoniczna. W opinii recenzenta brakuje w niej przede wszystkim opisu dwóch ważnych aspektów pracy eksperymentalnej. Po pierwsze zabrakło opisu sposobu oczyszczania rozpuszczalników niewodnych, a po drugie opisu sposobu otrzymywania i oczyszczania badanych pochodnych aminoantrachinonu. Odsyłanie do innych pracowników nauki lub do literatury, w opinii recenzenta, nie jest właściwe. Znalazła się natomiast w tej części informacja, iż wszystkie pomiary prowadzone były w temperaturze pokojowej (ok. 20° Celsjusza). Domyślam się, iż kandydatka miała na myśli temperaturę otoczenia, czyli inaczej, pomiary prowadzone były bez termostatowania.

Cel pracy (rozdział drugi) spełnia swoje zadanie podając nie tylko formalne zamierzenia zaplanowanych badań, ale również ich motywację. W kontraście do **Części eksperymentalnej** jest on bardzo rozbudowany poprzez szczegółową kategoryzację, wraz z podaniem struktur, badanych związków. Informacje te zaciemniają nieco przejrzystość celu pracy i mogłyby z powodzeniem znaleźć w innych częściach pracy, np. we wprowadzeniu lub dyskusji wyników.

Prezentacja i omówienie wyników zawiera analizę zależności pomiędzy strukturą a właściwościami fizyko-chemicznymi badanych pochodnych chinonu – dokładniej podstawionych 9,10 antrachinonów, na podstawie wyników uzyskanych metodami spektroskopii UV-Vis oraz woltamperometrycznej. Analiza została wykonana dla poszczególnych grup pochodnych, czyli pochodnych zawierających jedno ugrupowanie aminowe w położeniu 1 pierścienia antrachinonu, pochodnych z dwoma podstawnikami w pozycjach 1 i 4, dalej 1 i 5, 1 i 8 oraz pochodnych zawierających poza podstawnikiem aminowym atom chloru jako drugi podstawnik. Analiza ta bierze pod uwagę właściwości kwasowo-zasadowe badanych pochodnych na podstawie wyznaczonych wartości pK_a w środowiskach polarnych rozpuszczalników aprotonowych i amfiprotionowych, odpowiednio acetonitrylu i metanolu. Wykonana została również analiza właściwości kompleksotwórczych badanych pochodnych, a w szczególności wpływ struktury pochodnych antrachinonu na trwałość powstających kompleksów mierzona wartością stałej trwałości (z wybranymi jonami metali). W części elektrochemicznej charakterystyka właściwości pochodnych aminoantrachinonu obejmuje m.in. omówienie mechanizmu procesu redukcji oraz analizę wpływu podstawnika oraz środowiska na właściwości elektrochemiczne badanych pochodnych

Ostatni rozdział **Podsumowanie i wnioski** zawiera szereg szczegółowych wniosków dotyczących wpływu podstawnika na właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne badanych aminowych pochodnych 9,10 antrachinonu pod kątem ich przydatności do budowy analitycznych układów rozpoznawania molekularnego. Wykonane badania pozwoliły na skorelowanie struktury badanych pochodnych z ich właściwościami fizyko-chemicznymi, co pozwala tak modyfikować pochodne aby uzyskiwać pożądane właściwości w aspekcie rozpoznawania molekularnego. Wnioskiem o znaczeniu praktycznym jest wskazanie pochodnych 1,8-diaminoantrachinonu jako potencjalnych sensorów optyczno-elektrochemicznych.

Przystępując do podsumowania oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej chciałbym rozpocząć od postawienia pytania czy pracę tą można by zaprojektować i wykonać nieco inaczej, np. z zastosowaniem szerszej lub innej gamy metod badawczych czy też wykorzystaniem innych wariantów wykorzystanych w pracy technik. Stąd pytania:

1. Czy kandydatka rozważała wykorzystanie innych metod eksperymentalnych w celu wyznaczenia pełniejszej charakterystyki badanej grupy związków? Czy wskazanym byłoby wykorzystanie którejś z technik kalorymetrycznych?
2. Jakie były powody przeprowadzenia pomiarów w temperaturze pokojowej i czy kandydatka była świadoma konsekwencji takiego wyboru?
3. Dlaczego do badań jako środowiska reakcji zastosowane zostały acetonitryl i metanol w przypadku pomiarów potencjometrycznych oraz acetonitryl i dimetylosulfotlenek w przypadku pomiarów woltamperometrycznych?
4. Z jakich powodów nie podjęto próby wyznaczenia pK_a badanych aminoantrachinonów w środowisku wodnym?

Sposób pisanie rozprawy, w opinii recenzenta, jest precyzyjny, a pomimo tego czyta się ją z łatwością. Zdarzają się wprawdzie drobne błędy językowe typu niewłaściwego stosowania przecinków, rozpoczynania zdania od spójników, angielskojęzycznego szyku wyrazów (np. elektrodonorowe grupy), zamieszanie z czasami – niepotrzebnie często używany jest czas teraźniejszy, stosowania niefortunnych językowo zwrotów typu „słaby moment dipolowy” czy „wzrost pasma ICT”. Zostały ponadto zastosowane niewłaściwe symbole reakcji odwracalnych. Przyznać jednakże trzeba, iż jest tych uchybień relatywnie mało.

Z obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na kilka przykładowych niedociągnięć i błędów:

1. Jak można podać przykłady „cząsteczek anionowych i kationowych”? (str.7)
2. Czy na pewno kationy tetrabutylamoniowe a aniony nadchloranowe? (np. str. 34)
3. Czy podział ciekłych środowisk reakcji nie jest zbyt uproszczony? (str.40-42)
4. Jak poprawniej nazwać stałą dielektryczną? (str. 41)
5. Kwasowy proton czy też kwaśny? (str.46)

Wszystkie wymienione w tekście recenzji uwagi i pytania mające charakter dyskusyjny, jak również powyżej wymienione drobne błędy i niedociągnięcia, nie zmieniają mojej jednoznacznie pozytywnej opinii o przedstawionej mi do oceny rozprawie. Zawiera ona wymagane elementy nowości naukowej wnosząc wkład do rozwoju chemii.

Biorąc pod uwagę powyższe stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane ustawą o tytule i stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. Ust. nr 65, poz. 595 z dalszymi zmianami) oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. 2015 r., poz. 1842, z dnia 10 listopada 2015 r.) a także zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie rozprawy do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Gdańsk, 5 września 2016 r.

