



Prof. dr hab. Grzegorz Schroeder

Poznań, 15.08.2016 r.

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Anny Wcisło pt. „Badania właściwości spektroskopowych i elektrochemicznych pochodnych chinonów w aspekcie rozpoznania molekularnego” wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Tadeusza Ossowskiego.

Antrachinony, związki szeroko rozpowszechnione w przyrodzie, są pochodnymi antracenu o wyjątkowych właściwościach chemicznych. Niektóre pochodne antrachinonu wykazują dużą aktywność biologiczną. Związki te zastosowano w farmakoterapii m.in. w lekach o działaniu przeczyszczającym, przeciwzapalnym i przeciwnowotworowym. Obecnie antrachinony testowane są, jako leki przeciwmalaryczne, przeciwwirusowe i przeciwgrzybicze. Pochodne antrachinonów wykazują działanie antyoksydacyjne. Pochodne antrachinonów znalazły również zastosowanie w chemioterapii nowotworów, czego przykładem są antybiotyki antracyklinowe, zawierające w swej strukturze antrachinon. To szerokie zastosowanie pochodnych 9,10-antrachinonu powoduje, że pomimo iż sam związek znany i badany jest od ponad 150 lat to corocznie pojawiają się nowe prace dotyczące syntezy i właściwości nowych pochodnych tego układu.

Przedłożona praca doktorska pani mgr Anny Wcisło pt. „Badania właściwości spektroskopowych i elektrochemicznych pochodnych chinonów w aspekcie rozpoznania molekularnego” doskonale wpisuje się w ten nurt badań i wnosi do literatury światowej szereg istotnych informacji/danych dotyczących tej grupy związków. Praca doktorska została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Tadeusza Ossowskiego w Katedrze Chemii Analitycznej, Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

ul. Umultowska 89b, 60-780 Poznań
Tel. 604-817-938
NIP 777 00 06 350, REGON 000001293
wchem@amu.edu.pl

www.chemia.amu.edu.pl

Praca doktorska została przygotowana w tradycyjnej formie, liczy 157 stron i jest podzielona na klasyczne rozdziały. W część literaturowej rozprawy (Badania literaturowe), obejmującej 40 stron maszynopisu, Doktorantka przedstawiła podstawowe informacje dotyczące właściwości i zastosowania 9,10- antrachinonu i jego pochodnych. Ponadto przedstawiła podstawy teoretyczne stosowanych metod badawczych w badaniach nowych aminowych pochodnych antrachinonu. Część literaturowa jest przygotowana w oparciu o 88 prac przeglądowych i oryginalnych obejmujących najważniejsze prace z tego zakresu.

Cel pracy został zdefiniowany w kolejnym 5 stronicowym rozdziale dysertacji. Celem pracy doktorskiej było ustalenie wpływu wybranych podstawników aminowych w cząsteczce 9,10-antrachinonu na parametry spektroskopowe i elektrochemiczne oraz określenie zdolności do tworzenia kompleksów z jonami metali nowych aminowych pochodnych 9,10-antrachinonu. Badaniami objęto 8 pochodnych monopodstawionych 9,10-antrachinonów, 14 pochodnych zawierających dwa identyczne podstawniki w pozycjach: 1 i 4, 1 i 5 oraz 1 i 8 oraz 5 pochodnych zawierających dwa różne podstawniki w pozycjach 1, 5 i 8.

Część doświadczalna to 5 stronicowe opracowanie przedstawiające przede wszystkim techniki i procedury pomiarowe. W tej części pracy znajduje się również informacja, że konieczne do badań związku pochodne aminowe antrachinonu zostały zsyntetyzowane w Katedrze Chemii Analitycznej UG przez dr Pawła Niedziałkowskiego i mgr Elżbietę Wnuk a ich metoda syntezy jest objęta zgłoszeniem patentowym.

Rozdział „Prezentacja i omówienie wyników”, obejmuje 89 stron maszynopisu. W tej części pracy przedstawiono w sposób systematyczny wyniki wykonanych pomiarów w zakresie: spektroskopii UV-Vis, badań kwasowo-zasadowych, badań elektrochemicznych oraz badań zdolności kompleksowania jonów metali dla pochodnych aminoantrachinonu.

W tym zakresie zbadano i przedyskutowano wpływ ilości i położenia podstawników aminowych w cząsteczce 9,10-antrachinonu na położenie pasm absorpcji oraz wartość molowego współczynnika absorpcji w różnych rozpuszczalnikach oraz ustalono wpływ pH środowiska na położenie tych pasm. Dla wszystkich badanych związków wyznaczono wartości pKa w różnych rozpuszczalnikach. Uzyskane wyniki potwierdzają złożony charakter równowag kwasowo-zasadowych zależny od ilości, rodzaj i rozmieszczenia podstawników w cząsteczkach aminoantrachinonów. Zbadano na podstawie pomiarów spektroskopowych zdolność do tworzenia kompleksów pomiędzy wybranymi jonami metali a cząsteczkami aminoantrachinonów. Wyznaczono stałe trwałości tych kompleksów. Na podstawie pomiarów elektrochemicznych określono wpływ struktury cząsteczek aminoantrachinonów na procesy utlenienia-redukcji oraz ustalono mechanizm tych procesów w dimetylosulfotlenku.

W trakcie analizy tej części pracy nasuwają się następujące pytania, które pragnę przedyskutować z autorką pracy w trakcie publicznej obrony:

1. jakie były kryteria doboru aminowych podstawników w badanych pochodnych antrachinonu,

2. ustalono, że niektóre jony metali odbarwiają roztwory badanych aminowych pochodnych antrachinonu. Jaki jest minimalny nadmiar stężenia jonów metali w stosunku do stężenia aminoantrachinonu, aby nastąpiło całkowite odbarwienie roztworu (rys. 84, 86 i 88). Czy ten proces zachodzi również w przypadku obecności innych jonów w roztworze czy tylko w przypadku jednoskładnikowych roztworów (jeden jon w roztworze). Jaka jest selektywność takich układów do tworzenia kompleksów z jonami metali?

3. jaki jest wpływ pH roztworu na proces tworzenia kompleksów aminoantrachinonów z jonami metali.

Na podstawie uzyskanych wyników kilka z badanych związków może potencjalnie znaleźć zastosowanie w chemorecepcji. Na podstawie kompleksowych przeprowadzonych badań mgr Anna Weisło sformułowała kilka ogólnych wniosków dotyczących zastosowania aminoantrachinonów, jako chemosensorów:

1. ilość, rozmieszczenie i struktura różnych aminowych podstawników w cząsteczce antrachinonu ma istotny wpływ na właściwości kwasowo-zasadowe i optyczne badanych układów;

2. wszystkie analizowane związki wykazują intensywną barwę w zakresie 400-600 nm wynikającą z wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku. Położenie pasma absorpcji (barwa), jak i wartość molowego współczynnika absorpcji (intensywność barwy) kompleksów aminoantrachinonów zależy od budowy związku (gospodarza) oraz od typu oddziaływania z cząsteczkami gościa i może być wykorzystane, jako element sygnalizacyjny w optycznych sensorach chemicznych. Optymalnym układem dla tego typu sensorów byłaby molekula 1,8-dippAQ;

3. wyznaczony potencjał redukcyjno-utleniający techniką cyklicznej woltamperometrii w roztworach dimetylosulfotlenku dla badanych układów oraz ustalony mechanizm tych przemian pozwala na opracowanie antrachinonowych sensorów elektrochemicznych dla wybranych jonów, w których cząsteczki aminoantrachinonów umieszczane byłyby na powierzchniach elektrod. Najlepszym tego typu układem, byłaby zdaniem autorki dysertacji, cząsteczka 1,8-diaminoantrachinonu.

Cała praca doktorska napisana jest poprawnym językiem uwzględniającym fachowe słownictwo chemiczne. Rezultaty pracy doktorskiej wskazują, że cel pracy postawiony we

wstępie rozprawy został w pełni zrealizowany, a uzyskane wyniki znacznie poszerzają wiedzę podstawową o chemii antrachinonów, w zakresie właściwości kwasowo-zasadowych, optycznych i elektrochemicznych. Wyznaczano stałe równowagi kwasowo-zasadowej, parametry spektroskopowe, potencjały utlenienia-redukcji dla 24 pochodnych aminoantrachinonu oraz wyznaczono stałe trwałości kompleksów aminoantrachinonów z jonami metali w acetonitrylu. Tak kompleksowe badania w tym zakresie, nie były do tej pory prowadzone, a uzyskane wyniki w pracy doktorskiej przez mgr A. Wcisło wypełniają tę lukę.

Praca doktorska jest zakończona bibliografią zawierającą 122 pozycje literaturowe, obejmujące najważniejsze prace dotyczące tematyki rozprawy doktorskiej. Praca doktorska edytorsko i językowo przygotowana jest bardzo starannie i zawiera wiele bardzo dobrze udokumentowanych wyników badań.

Dorobek naukowy pani mgr A. Wcisło składa się z: sześciu prac oryginalnych opublikowanych, w czasopismach z listy filadelfijskiej oraz czterech rozdziałów w monografiach wydanych w kraju oraz dwóch artykułów opublikowanych w języku angielskim w Copernican Letters. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt cytowania oryginalnych prac doktorantki przez innych autorów, odnotowany w bazie danych Scopus. Prace mgr A. Wcisło były 8 razy cytowane przez innych autorów (dane Web of Science z dnia 07.08.2016).

Przedstawiona rozprawa doktorska udowodniła, że Doktorantka posiadała umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz interpretacji uzyskanych wyników.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Anny Wcisło pt. „Badania właściwości spektroskopowych i elektrochemicznych pochodnych chinonów w aspekcie rozpoznania molekularnego” spełnia zwyczajowe i prawne wymogi stawiane pracom doktorskim zgodnie z przepisami ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii, Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. G. Schroeder