



UNIwersytet GDAŃSKI



Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, tel. +4858 523 5010

dr hab. Karol Krzymiński, prof. UG

Katedra Chemii Fizycznej

tel.: +4858 523 5114

e-mail: karol.krzyminski@ug.edu.pl

Gdańsk, 27 listopada 2013 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Justyny Czupryniak pod tytułem „Studia nad właściwościami centrów chromoforowych, jonoforowych i redoks-aktywnych, włączonych w struktury łańcuchów zawierających ugrupowania amidowe i aminowe”.**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Justyny Czupryniak jest obszerna i wielowątkowa. Dotyczy badań elektrochemicznych, spektroskopowych i powierzchniowych z udziałem kilkudziesięciu nowych połączeń reprezentujących rodzinę oligopeptydów z ugrupowaniem antrachinonowym, otrzymanych w grupie badawczej Profesora Tadeusza Ossowskiego.

Chciałbym na wstępie podkreślić rozmach tematyczny, w którym poruszała się Autorka, jej niewątpliwą pracowitość i ambicję. Działalność Doktorantki na polu chemii powierzchni w grupie Profesora Ossowskiego można uznać za pionierską. Z drugiej strony odnosi się wrażenie, że chęć całościowego ujęcia rozległej tematyki, spowodowała że Autorka wpadła w pułapkę powierzchniowego potraktowania niektórych zagadnień.

Praca liczy 150 stron maszynopisu, zawiera 21 tabel, 59 rysunków oraz 219 cytowanych pozycji literaturowych, spośród których około 90% stanowią odniesienia do prac oryginalnych. Układ rozprawy jest klasyczny – wstęp literaturowy zajmuje około 40% maszynopisu, dalej mamy sformułowany zwięźle cel pracy (w postaci punktów), 10 stronicowy rozdział „Materiały i metody badawcze” oraz „Omówienie wyników” i „Podsumowanie”, które zajmują łącznie nieco ponad 40% objętości rozprawy. Na pozostałych 20 stronach umieszczono spisy tabel, rysunków, publikacji



DZIEKANAT  
Wydziału Chemii UG

Wpłynęło dn. 2.12.2012

L.dz. 8910-WCH/IP-AGSA/2013



własnych oraz zestawienie cytowanej literatury. Co do układu pracy mam dwa zastrzeżenia. Podrozdział 1.6 („Badane związki”, str. 61) należałoby przenieść z „Części literaturowej” do kategorii „Materiały i metody badawcze”, gdyż zaprezentowano w nim struktury oryginalnych związków wykorzystywanych w badaniach własnych. Kolejna sprawa to zdublowanie odnośników literaturowych, opisów tabel i rysunków – z jednej strony znajdują się one w tekście pracy i dodatkowo powtórzono je też na końcu pracy. Nie wydaje się to konieczne i zwiększa i tak już pokazną objętość pracy.

Wstęp teoretyczny (ponad 50 stron maszynopisu), zawiera miejscami encyklopedyczny opis wielu stosowanych współcześnie metod elektrochemicznych. Niektóre z omówionych zagadnień nie są bezpośrednio związane z badaniami własnymi Autorki, można by je zatem pominąć, skupiając się na obszarach, gdzie samodzielnie prowadzono badania. Przywołana na str. 21 teoria Marcusa przeniesienia elektronu wymaga sprecyzowania, podobnie jak związane z nią równanie 18, podane bez objaśnień. Teoria Marcusa posiada ograniczenia, szczególnie w opisie wpływu środowiska, które odgrywało istotne znaczenie w prowadzonych badaniach. Mam nadzieję na rozwinięcie tego wątku podczas obrony.

Autorka we wstępie literaturowym wprowadza też czytelnika w zagadnienia tworzenia i metod badania samoorganizujących monowarstw (*ang.: Self Assembled Monolayers – SAMs*) na różnych nośnikach. *SAMs* to uporządkowane zespoły molekularne, utworzone spontanicznie w procesach chemisorpcji i samoorganizacji długich łańcuchów cząsteczek organicznych na odpowiednio przygotowanych podłożach. To interesujące zjawisko posiada obecnie duże znaczenie w badaniach biologicznych, umożliwiając konstruowanie złożonych struktur o wymiarach rzędu nanometrów; znalazło też szereg zastosowań praktycznych we współczesnej inżynierii materiałowej, elektronice i pokrewnych dziedzinach. Monowarstwy alkanotioli, tworzone w wyniku wiązania kowalencyjnego d-d między atomami siarki i złota oraz oddziaływaniami wanderwalsowskimi między przyłączonymi łańcuchami organicznymi, to najlepiej po dziś dzień poznane układy typu *SAMs*. Do zalet monowarstw budowanych na złocie należy zaliczyć – oprócz względnej prostoty wykonania – dobrą gęstość uzyskiwanych osadzeń oraz dostępność handlową różnie podstawionych substratów tiolowych. Biorąc pod uwagę powyższe, można zrozumieć, dlaczego właśnie ten wariant *SAMs* wybrała do swoich badań Doktorantka.

Ogólnie rzecz biorąc, wstęp literaturowy przedłożonej pracy doktorskiej jest interesujący merytorycznie, jednak miejscami jest zbyt rozległy tematycznie w stosunku do zakresu podjętych badań. Z drugiej strony zabrakło w nim choćby skrótowego omówienia stosowanych przez



Doktorantkę metod spektrofotometrycznych. Cierpi przez to na brak spójności, zawiera też dużą ilość usterek edycyjnych (interpunkcja, kropki, spacje, etc.), stylistycznych i formalnych. W konsekwencji czytelnik odnosi wrażenie pewnej chaotyczności. Kilka szczegółowych uwag dotyczących tego fragmentu pracy podaję poniżej:

- Krótkie i niedokończone wprowadzenie dotyczące kwasów nukleinowych jest luźno związane tematyką badań. Brakuje nawiązania do badań własnych, nie jest zatem jasne, jaką rolę ma ono spełniać.
- Wiele stwierdzeń jest zagmatwanych, przykładowo na str. 35–36 Autorka pisze: „Podczas pomiaru woltamperometrią cykliczną miejsca nieuporządkowanego tworzące luki między łańcuchami, umożliwia zbliżenie się elektrolitu do powierzchni elektrody, co zwiększa prąd pojemnościowy, który następnie jest rejestrowany”. Takich zdań jest niestety więcej i czasem trudno wyłowić sens.
- Str. na 41 i dalej. Pierwszorzędowa stała szybkości przeniesienia elektronu powinna być oznaczana małą literą ( $k_{et}$ ) a nie  $K_{et}$  (duża litera jest zarezerwowana dla opisu równowag). W wielu miejscach Autorka stosuje rozmaite określenia (parametr, współczynnik, czy po prostu stała) oraz skróty literowe dla wspomnianej wyżej wielkości. Należałoby to uporządkować.
- Str. 61: dwa różne związki zakodowano w ten sam sposób – jako KKKK. Nie jest też dla mnie zrozumiałe, dlaczego lizynę i argininę raz oznacza się jako Lys czy Arg, a raz jako K lub R. Zamieszanie ze skrótami daje o sobie znać w „Podsumowaniu” (str. 128 u góry), gdzie Autorka przywołuje związek o kodzie AQN(CH<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>))KBoc – nie figurujący w zestawieniu podanym na stronach 61–70. Sugerowałbym uproszczenie kodów stosowanych do oznaczenia związków, względnie ich ponumerowanie.
- Str. 61–70. W pracy badano kilkadziesiąt nowych połączeń chemicznych. W związku z tym konieczne jest wskazanie, gdzie można znaleźć informacje potwierdzające ich strukturę oraz odpowiednią do badań spektralnych i elektrochemicznych czystość.

Cele pracy (str. 71) sformułowane są w punktach na jednej stronie maszynopisu, co w mojej opinii należy uznać za walor. Tym niemniej zbyt ogólnikowe wydaje się uzasadnienie wyboru obiektów badań. Zdanie „Aminokwasy i pochodne antrachinonowe stanowią elementy strukturalne aktywnych biologicznie molekuł, dlatego zbadanie tych właściwości ma istotne znaczenie” – można bowiem odnieść do wielu układów chemicznych. Nasuwa się pytanie dlaczego wybrano akurat te, a nie inne aminokwasy, ten a nie inny układ chromoforowy?

W szczególności, Autorka założyła sobie realizację następujących zadań:



1. Charakterystykę kwasowo-zasadową oligopeptydów lizyny, argininy i szeregu ich pochodnych zawierających jedno lub więcej ugrupowań redoks-aktywnych antrachinonu. Ten cel w mojej opinii został w pełni osiągnięty.
2. Określenie zależności typu struktura – właściwości w grupie oligopeptydów argininy i lizyny związanych z ugrupowaniem antrachinonu. To zadanie również zostało zrealizowane – z zastrzeżeniem, że chodzi o wybrane właściwości elektrochemiczne i spektralne.
3. Opracowanie i optymalizację metod modyfikowania powierzchni z udziałem z redoks-aktywnych oligopeptydów. Ten wątek badawczy też należy uznać za zrealizowany, choć jeśli mowa o „opracowaniu metod” należy omówić też rezultaty innych prób eksperymentalnych, podejmowanych w celu optymalizacji warunków.
4. Scharakteryzowanie oddziaływań między monowarstwą aminokwasową a powierzchnią elektrody złotej. Ten ambitny cel w moim odczuciu został zrealizowany jedynie częściowo. Praca na pewno wiele by zyskała, gdyby zastosować inne niż elektrochemiczne techniki badawcze, pozwalające na ich bardziej wszechstronną charakterystykę.
5. Określenie geometrii nowych związków metodami chemii teoretycznej. Temu celowi ostatecznie nie poświęcono w pracy dostatecznej uwagi. Opis stosowanej metodyki zawarty na str. 82–83 jest zbyt ogólnikowy, żeby możliwe było odtworzenie obliczeń. W dyskusji na str. 116–117 znalazłem dwuzdaniową relację dotyczącą tego wątku; w podsumowaniu Autorka w ogóle już o tym nie wspomina. Praca na pewno by zyskała, gdyby ten wątek rozwinięto we współpracy z wyspecjalizowanym zespołem badawczym. Z drugiej strony, korzystne byłoby wprowadzenie przez Doktorantkę podejścia teoretycznego w obszarze badań elektrochemicznych, które intensywnie prowadziła – choćby poprzez skorzystanie z jednego z programów symulacyjnych do woltamperometrii cyklicznej. Zwiększyłyby to wiarygodność stawianych tez i wysnuwanych wniosków.

Dalej następuje najważniejsza część rozprawy, mianowicie omówienie stosowanych metod i uzyskanych wyników. Lektura tych obszernych rozdziałów jest interesująca, ze względu na wieloaspektowość, jednak nie należy do łatwych – z powodu dużej liczby uchybień formalnych.

Poniżej podaję kilka bardziej szczegółowych uwag dotyczących tych fragmentów pracy.

- Str. 75. Numery rozdziałów, w których zaprezentowano struktury badanych układów chemicznych podano niewłaściwie.
- Str. 77. Autorka (na całej stronie) prezentuje dobrze znany mechanizm tworzenia wiązania



amidowego wspomaganego obecnością *N,N'*-dicykloheksylokarbodiimidu. Ten i inne typowo „książkowe” opisy można pominąć – należy dodać odnośnik źródłowy, którego w tym miejscu brakuje.

- Str. 83. Zdanie: „Obliczenia ab initio (półempiryczne) zostały obliczone przy użyciu pakietu CAChe 7.5 (Jujitsu, Japonia)” – jest nielogiczne. Brakuje też informacji i odniesień dotyczących tego programu oraz metodyki przeprowadzonych badań teoretycznych. Jeśli się wspomina o geometrii związków, należałoby podać choćby najważniejsze parametry, względnie odsyłać do oryginalnej publikacji z udziałem Autorki, gdzie to można znaleźć.
- Str. 87. Sposób zapisu równań równowag wymaga korekty. Strzałki, które zastosowano, nadają się raczej do opisu zjawiska mezomerii niż odwracalnych reakcji chemicznych. W mojej ocenie, nie ma też potrzeby zapisywania całej strony bliźniaczymi równaniami – wszystkie można bowiem ująć prostym schematem:



- Str. 88. Należy sprecyzować zagadnienie zasadowości lizyny podane pod Tabelą 2 i wskazać skąd zaczerpnięto wartości literaturowe.
- Str. 98, 107. Autorka, odwołując się do literatury oryginalnej dotyczącej właściwości spektroskopowych i elektrochemicznych antrachinonu, cytuje prace 40–50 letnie (np. poz. lit. 209–213). Zapewne są dostępne nowsze, bardziej miarodajne badania na tym polu, szczególnie wobec faktu, że tematyka ta jest uprawiana w macierzystej grupie badawczej od dłuższego czasu.
- Na stronie 99 podano wykres, na którym Autorka porównuje elektronowe widma absorpcyjne 4 podobnych chemicznie związków – pochodnych antrachinonu i blokowanej lizyny. Całkowicie odmienne widmo związku oznaczonego jako Boc-L-Lys(AQN(Me)Et sugeruje jego zanieczyszczenie albo rozkład w warunkach eksperymentu. Proszę o wytłumaczenie tak dużej odmienności tego widma.
- Str. 100. Przesunięcie pasma absorpcyjnego w kierunku krótszych fal to przesunięcie hipsochromowe, a nie batochromowe.
- Str. 108: „Efektem dwuelektrodowej redukcji jest utworzenie hydrochinonów, nie zaś semichinonów”. Przedstawione równania sugerują jednak proces jednoelektrodowy; brak jest też odniesień literaturowych na poparcie stawianych tez.
- Str. 114. Odwracalność czy nieodwracalność obserwowanych procesów elektrochemicznych badanych metodą CV jest zależna od różnych czynników związanych z warunkami pomiaru. Między innymi – o czym Autorka pisze obszernie we wstępie – jest związana z szybkością przemiatania



potencjałem. Czy zatem przeprowadzono tego typu eksperymenty przed sformułowaniem wniosków podanych na str. 114?

- Na str. 114 czytelnik znajdzie kuriozalne zdanie: „Tylko w związku Boc-L-Lys(AQN) drugi etap reakcji jest odwracalny. W pozostałych z badanych przypadków nie można mówić o pełnej odwracalności drugiego etapu, który jest całkowicie nieodwracalny”.
- Rezultaty badań elektrochemicznych nad monowarstwami cechują się raczej niewielką zmiennością (np. woltamperogramy na str. 123, Rys. 58; str. 125, Rys. 59). W tej sytuacji zasadne wydaje się podjęcie prób scharakteryzowania uzyskanych monowarstw za pomocą alternatywnych metod – na przykład spektroskopii FT-IR, Ramana, pomiarów fluorescencji, badania kąta zwilżenia, mikroskopii AFM czy innych (wspomniałem o tym powyżej). Czy podejmowano takie próby i jeśli tak, to z jakim skutkiem?
- Str. 128. Wniosek drugi od dołu jest nadinterpretacją. Krzywe woltamperometryczne nie wskazują jednoznacznie na budowę strukturalną związków – jak sugeruje Autorka. CV jest na pewno użyteczną techniką do badań jakościowych układów aktywnych elektrochemicznie. Pozwala uzyskiwać cenne informacje o reakcjach elektrodowych, stopniach utlenienia indywiduów, porównywać ich względną stabilność, czy badać procesy przeniesienia elektronów – jak ma to miejsce w przedstawionej pracy. Niekoniecznie jest to jednak miarodajna metoda do badań ilościowych, a tym bardziej do badań strukturalnych.
- Str. 130. W opisie tabel nr 6, 7, 8 pojawia się błąd, powtarzany również w tekście pracy. Nie badano pochodnych 1,9-antrachinonu, a pochodne 9,10-antrachinonu (antraceno-9,10-dionu), podstawione w pozycji 1, względnie w pozycjach 4 i 5.

Rozprawa doktorska mgr Justyny Czupryniak poparta jest pracami oryginalnymi, w których Doktorantka była współautorem, bądź autorem wiodącym. W prezentowanym na stronach 134–142 zestawieniu w kategorii „Publikacje w czasopismach z listy filadelfijskiej” wymieniono aż 9 publikacji, dalej Autorka podaje 6 pozycji w kategorii „Publikacje monograficzne”, przedstawia 6 „Publikacji innych”, po czym prezentuje zestawienie 45 „Komunikatów na konferencjach krajowych i zagranicznych”. Niestety, w tym fragmencie pracy również pojawia się sporo nieścisłości. I tak, w najważniejszej kategorii „Publikacje z listy filadelfijskiej” nie wiadomo jaki jest obecny status pracy o numerze 1 – nie podano bowiem jej numeru *doi*, ani nie załączono tzw. „szczotki”. Z kolei pozycje o numerach 5 i 6 to krótkie prace pokonferencyjne (*Proceedings*), nie posiadające określonego liczbą współczynnika wpływu i dlatego nie powinny znaleźć się w tej grupie. Pozostałe



wymienione na stronach 134–135 „Publikacje z listy filadelfijskiej” dotyczą różnych dziedzin, z których jedynie prace oznaczone numerem 2 i 3 – w których Doktorantka jest pierwszym autorem – są bezpośrednio związane z tematyką poruszaną w rozprawie. Zgodnie z dobrym zwyczajem, kopie tych prac warto byłoby załączyć do rozprawy. W kolejnej kategorii, określonej jako „Publikacje inne” większość stanowią doniesienia konferencyjne, zatem również powinny być przeniesione do odpowiedniej grupy. Co się tyczy samych doniesień konferencyjnych, zarówno ich ilość (45), zakres tematyczny, a czasami liczba autorów (nawet kilkanaście osób) – przyprawiają o zawrót głowy.

Podsumowując ten fragment, należy podkreślić znaczący dorobek Doktorantki i jej aktywność konferencyjną. Autorka powinna jednak przedstawić poprawnie skategoryzowaną listę swoich dokonań i określić, które z nich stanowią podstawę pracy doktorskiej. Należałoby też pochylić się nad stroną edycyjną, która pozostawia wiele do życzenia – konieczny jest jednolity zapis tytułów, uporządkowanie spacji, przecinków, dodanie kropek, etc.

Reasumując, przedstawiona do recenzji praca doktorska jest na pewno wartościowa i dotyka aktualnie badanych na świecie problemów. Autorka założyła sobie wiele ambitnych celów i większość z nich udało jej się zrealizować w sposób w pełni zadowalający lub zadowalający. Należy podkreślić wszechstronność, zaangażowanie i samodzielność mgr Justyny Czupryniak. W przyszłości sugeruję Autorce zwrócić więcej uwagi na precyzję i jasność wypowiedzi, ostrożne formułowanie wniosków oraz staranną korektę stylistyczną i edytorską. W mojej ocenie korzystne byłoby pogłębienie dyskusji merytorycznej o przyczynach obserwowanych zjawisk, kosztem zawężenia obszaru działań.

Niniejszym stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa mgr Justyny Czupryniak zatytułowana „Studia nad właściwościami centrów chromoforowych, jonoforowych i redoks-aktywnych, włączonych w struktury łańcuchów zawierających ugrupowania amidowe i aminowe” spełnia wymagania stawiane ustawą o stopniach i tytule naukowym. Zwracam się zatem z wnioskiem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie mgr Justyny Czupryniak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Krzysztof Ryszewski