

RECENZJA

rozprawy doktorskiej w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych
w dyscyplinie nauki chemiczne
magister Agnieszki Lipke
z tytułowanej:

„WŁAŚCIWOŚCI SPEKTROSKOPOWE I BIOKATALITYCZNE WYBRANYCH PORFIRYN IMMOBILIZOWANYCH W ŻELACH KRZEMIONKOWYCH Z DODATKIEM SURFAKTANTÓW”

Zdolność porfiryn do egzystowania w specyficznych warunkach geochemicznych przyczyniła się, w toku naturalnej ewolucji, do zaangażowania ich w przebieg szeregu procesów komórkowych, nadając tym samym obecną formę (oraz barwę) organizmom żywym. Nie dziwi zatem fakt, że zainteresowano się możliwościami wykorzystania porfiryn w szeroko rozumianym sektorze life – science, analityce i diagnostyce biomedycznej, jak również w nowoczesnej medycynie do leczenia chorób o różnej etiologii, a także ochronie zdrowych tkanek podczas terapii. Z tych powodów za badaniem układów zawierających naturalne oraz syntetyczne porfiryny przemawiają zarówno aspekty poznawcze, jak i względy praktyczne.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Agnieszki Lipke zrealizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierownictwem prof. dra hab. Marka Majdana dotyczy charakterystyki właściwości spektroskopowych oraz biokatalitycznych porfiryn

immobilizowanych w żelach krzemionkowych z dodatkiem surfaktantów. Uważam, że tematyka rozprawy doskonale wpisuje się w obszar aktualnych i ważnych tematów badawczych.

W niniejszej pracy, Doktorantka zwróciła uwagę na interesujący i jednocześnie wymagający głębszego poznania i zrozumienia aspekt związany z możliwością zastosowania porfiryn jako fotokatalizatorów utleniania związków organicznych. Wskazała tym samym ważny kierunek badań, stawiając pytanie, czy syntetyczne porfiryny unieruchomione w matrycy krzemionkowej są zdolne do naśladowania naturalnych odpowiedników, a przez to, czy mogą one stanowić alternatywę wobec stosowania naturalnych enzymów. Aktywność katalityczna tych ostatnich bowiem jest często osłabiana za sprawą niekorzystnych warunków eksperymentalnych (wpływ rodzaju rozpuszczalnika oraz temperatury), a także niepożądanym działaniem substratów i/lub produktów. Uzasadnionym wydaje się wobec tego podjęcie badań w tym właśnie kierunku. Jest to temat ciekawy i stosunkowo łatwo można tutaj znaleźć elementy nowości naukowej. Jednocześnie pojawia się perspektywa otrzymania nowych materiałów o szerokim zastosowaniu praktycznym w diagnostyce laboratoryjnej, a także działalności technologicznej. Świadczy to o potencjale innowacyjnym badanych przez Doktorantkę materiałów porfiryńowych.

Ocena strony redakcyjnej i wartości merytorycznej pracy

Rozprawa doktorska Pani mgr Agnieszki Lipke została przygotowana w postaci monografii. To opracowanie, uwzględniające wyniki prac własnych, ma klasyczną „konstrukcję” i liczy ogółem 277 ponumerowanych stron. Układ pracy jest prawidłowy. Kolejność rozdziałów oraz podział treści jest właściwy.

W części literaturowej Doktorantka przedstawiła w sposób zwięzły i przejrzysty podstawowe wiadomości z zakresu chemii porfiryn. Biorąc pod uwagę obszerność tematu, uważam, że Doktorantka poradziła sobie z tym zadaniem bardzo dobrze. Przedstawiony w tym rozdziale rys historyczny, występowanie i rola porfiryn w środowisku, a także charakterystyka strukturalna i fizykochemiczna układów porfiryńowych wprowadzają czytelnika w problematykę badawczą Doktorantki i zachęcają do dalszej lektury pracy.

Na osobną uwagę zasługuje zamieszczony w rozdziale drugim opis sposobu wykorzystania technik spektroskopowych do oceny procesów agregacji porfiryn. Ten fragment dysertacji stanowić może dodatkowo, cenne źródło informacji również dla studentów i doktorantów rozpoczynających prace badawcze w nieznanym im uprzednio temacie.

W rozdziale trzecim Doktorantka przytacza wybrane przykłady, ilustrujące wpływ rodzaju surfaktantu (kationowy, obojętny anionowy) oraz jego stężenia na zdolność porfiryn do tworzenia agregatów. Informacje dotyczące aktualnego stanu wiedzy na ten temat są ważne w kontekście opisu wyników badań własnych Autorki. Sądzę jednak, że z uwagi na dużą ilość danych literaturowych, lekturę tej części pracy można by ułatwić wyciągając ogólne wnioski i przedstawiając w sposób bardziej uporządkowany obserwowane prawidłowości (ze wskazaniem ewentualnych odstępstw), zamiast opisywać osobno poszczególne przypadki. W rozdziale czwartym Autorka zwraca uwagę na doniesienia dotyczące perspektyw wykorzystania właściwości fotokatalitycznych porfiryn w szeroko rozumianej praktyce klinicznej, natomiast rozdział piąty porusza temat możliwości zastosowania związków porfiryńowych jako fotosensybilizatorów w diagnostyce i terapii nowotworów. Przedstawione zostały w nim również mechanizmy generowania reaktywnych form tlenu.

Kolejną część rozprawy Autorka określa jako „Doświadczalna”. Celowość podjętej tematyki badawczej oraz strategię prowadzonych badań Pani mgr Agnieszka Lipke przedstawiła w sposób jasny i szczegółowy. W świetle przedstawionych w części literaturowej informacji zastanawiam się, dlaczego Autorka dokonała takiego wyboru tenzydów do badań. O ile nie uzyskam bliższych wyjaśnień w trakcie publicznej obrony, to z pewnością o nie zapytam.

Rozdział ósmy pt. „Metodyka i analityka badań” zawiera spis odczynników, a także opisy syntezy, aparatury pomiarowej oraz warunków prowadzenia eksperymentów. Po zapoznaniu się z tą częścią pracy nasunęły mi się drobne uwagi i pytania:

- a) W spisie odczynników brakuje informacji na temat czystości badanych porfiryn oraz substratów.
- b) Synteza materiałów: Jakim było kryterium doboru stężeń poszczególnych surfaktantów użytych do syntezy badanych materiałów?

- c) W jaki sposób porównać i ocenić skuteczność testowanych w pracy katalizatorów w odniesieniu do innych związków, obecnie wykorzystywanych w reakcjach utleniania α -pinenu i limonenu?

Doktorantka do oceny właściwości fizykochemicznych materiałów zastosowała szereg wzajemnie się uzupełniających technik pomiarowych. Dzięki temu uzyskała dane pozwalające w sposób wystarczająco dokładny przeprowadzić charakterystykę badanych materiałów oraz ocenić ich właściwości katalityczne. Przeprowadzenie badań w tak szerokim zakresie technik pomiarowych wymaga zarówno dużego doświadczenia np. w doborze odpowiednich warunków eksperymentalnych, jak i obsłudze instrumentów pomiarowych, a także specjalistycznej wiedzy niezbędnej podczas analizy wyników pomiarów. Praca jest zasadniczo napisana w trybie bezosobowym (przeprowadzono, wyznaczono, itd.), a to z kolei nie pozwala wprost określić autorstwa prezentowanych wyników. Z własnego doświadczenia wiem, że jest to mało prawdopodobne, aby w dzisiejszych czasach naukowiec samodzielnie wykonywał wszystkie pomiary. W przeciwnym razie duża część prac przedstawiających uzyskane wyniki miałyby jednego autora. Umiejętność pracy w zespołach badawczych oraz korzystanie z danych dostarczonych przez wyspecjalizowane pracownie dysponujące coraz droższą oraz coraz bardziej zaawansowaną aparaturą jest kluczowe, aby prowadzić badania na najwyższym poziomie. Nie zwalnia to jednak Doktorantki ze znajomości zasad pomiaru, czy umiejętności interpretacji otrzymanych wyników. Nie bez znaczenia pozostaje również umiejętność wskazania, kto ewentualnie jest odpowiedzialny merytorycznie za przedstawiony w pracy wynik. W przypadku rozprawy doktorskiej, która ma jednego autora, to ocena jego umiejętności jest podstawą kwalifikacji do otrzymania, bądź nie, stopnia doktora. W tekście pracy nie znalazłem informacji na temat udziału Doktorantki w przeprowadzeniu tak szerokiego zakresu prac. Czy Doktorantka mogłaby wyszczególnić w trakcie obrony zadania, które osobiście zrealizowała, a które realizowane były we współpracy lub wymagały pomocy innych osób? Bardzo proszę o krótkie wyjaśnienie.

Kolejna część rozprawy (rozdział 9) zawiera omówienie i dyskusję wyników badań własnych Doktorantki. Mgr Agnieszka Lipke scharakteryzowała właściwości spektroskopowe oraz fizykochemiczne 12 układów porfirynowych zawierających różne stężenia związków powierzchniowo

czynnych. Wybrane materiały przebadana w celu określenia możliwości ich wykorzystania w roli fotokatalizatora reakcji utleniania α -pinenu i limonenu. Lektura tej części dysertacji nie jest łatwa ze względu na ogromną liczbę danych oraz szczegółów. Ponadto, osobna charakterystyka każdego z analizowanych układów nie ułatwia czytelnikowi prześledzenia wprost korelacji pomiędzy rodzajem porfiryny lub budową tenzydu, a właściwościami badanych materiałów. Oczywiście moja opinia ma charakter subiektywny i przedstawiam ją z punktu widzenia osoby, dla której prezentowane w pracy zagadnienia nie są tak bliskie jak dla Autorki pracy. Po zapoznaniu się z tym fragmentem rozprawy nasunęło mi się kilka pytań oraz uwag. Prosiłbym Doktorantkę o ustosunkowanie się do poniższych kwestii w trakcie obrony pracy:

1. W jaki sposób zidentyfikowano lotne produkty rozkładu (etanol, H_2O , CO_2) uwalniające się na poszczególnych etapach termicznych przemian badanych materiałów?
2. Wyniki analizy termicznej wykazały, że badane materiały nie są trwałe i już w temperaturach poniżej $100\text{ }^\circ\text{C}$ obserwuje się ubytek masy próbki. To z kolei może powodować zmiany we właściwościach fizykochemicznych badanych układów. Czy zatem sposób przygotowania próbek do pomiarów metodą porozymetrii gazowej (tj. odgazowywanie próbki w temperaturze $100\text{ }^\circ\text{C}$) mógł mieć wpływ na wynik pomiaru?
3. Proszę o wyjaśnienie poniższych stwierdzeń:
 - a) str. 142 „Przyczyną tego są reakcje wymiany jonowej kationów HDTMA⁺ z grupami silanolowymi $\equiv\text{Si-OH}$ połączone z uwolnieniem protonów”.
 - b) str. 171 „Następuje ono jako rezultat polaryzacji cząsteczek wody pod wpływem kationów surfaktantu i zachodzenia reakcji wymiany: $\text{HDTMA}^+ + \text{H-O-H} = \text{HDTMA-O-H} + \text{H}^+$ ”.
4. Zamieszczone na Rysunkach 84 – 96 wykresy przedstawiają zależność zmian intensywności fluorescencji badanych próbek oraz parametru „R” w funkcji stężenia surfaktantu (oś X). Dlaczego oś X na wykresach nie została podana w skali wartości, lecz jako kolejne etykiety danych? Czy takie podejście (tj. brak zachowania skali wartości) nie wpływa na obraz przebiegu linii łączących poszczególne dane, a tym samym na dyskusję otrzymanych wyników? Powyższa uwaga dotyczy również wykresów zamieszczonych na Rysunkach 105 – 108 (str. 182 – 185).



5. Co oznacza zapis „SDS” w poniższym zdaniu (str. 227)?:
„Reagują one następnie z anionem SDS⁻ i kolejno z tlenem według następujących reakcji: ...”.
6. Jaka jest powtarzalność wyników w sytuacji, gdy stopień przereagowania przyjmuje wartości poniżej 5% (Tabela 30)? Czy ilość wytworzonych produktów utlenienia odpowiadała ilości przereagowanego substratu?
7. Który z produktów utlenienia substratu jest zdaniem Doktorantki najważniejszy (i dlaczego) z punktu widzenia możliwości zastosowania badanych materiałów w roli katalizatorów?

Rozprawę zamykają dwie strony wniosków (rozdział 10), które wskazują, że przedstawione w rozdziale szóstym cele badawcze zostały w pełnym zakresie zrealizowane. Sądzę jednak, że Autorka wykazuje przesadny optymizm stwierdzeniem, że należałoby rozważyć zwiększenie skali eksperymentu z uwzględnieniem zastosowań przemysłowych. Co prawda, wiemy już dużo na temat aktywności fotokatalitycznej otrzymanych materiałów, ale to wciąż „kropla w morzu”, nawet w zakresie tak pozornie wąskim jakim jest fotoutlenianie α -pinenu i limonenu.

Praca zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim (rozdział 11) oraz wykaz zamieszczonych rysunków i tabel (rozdział 12). Literatura tematu uwzględnia ważne i aktualne publikacje z tej dziedziny. Do rozprawy dołączono wykaz prac (37) opublikowanych w latach 2009 – 2022, w których Doktorantka jest współautorem oraz spis wystąpień konferencyjnych (58) świadczący o aktywności naukowej Doktorantki i potwierdzający jej potencjał do dalszego rozwoju. Brakuje w tej części pracy informacji, które z wymienianych pozycji przytaczają zawarte w rozprawie wyniki lub dotyczą poruszanych w niej problemów.

Podsumowanie

Przedstawioną do recenzji pracę doktorską cechuje niezwykle obszerny zakres zrealizowanych prac badawczych. Z pewnością wymagało to od Doktorantki dużego przygotowania merytorycznego, a także umiejętności w planowaniu i samodzielnym prowadzeniu pracy naukowej. Uzyskane wyniki zawierają elementy nowości naukowej poszerzające naszą wiedzę z zakresu chemii porfiryn i jednocześnie wskazują na potencjał innowacyjny badanych materiałów. Uwagi i komentarze jakie



Uniwersytet
Gdański



Uczelnia
Fahrenheita

przedstawiłem w recenzji mają charakter formalny lub polemiczny i nie zmieniają mojej pozytywnej opinii o przedstawionej mi do oceny rozprawie.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że spełnione są wszystkie wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim (USTAWA z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dz. U. r 65, poz. 595). Wnoszę zatem do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczenie Pani mgr Agnieszki Lipke do dalszych etapów postępowania o nadanie jej stopnia doktora nauk chemicznych w dyscyplinie chemia.

Dariusz Wyrzykowski