



Dr hab. inż. Jacek Grams
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116



Łódź 9 grudnia 2013 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Eweliny Wielgus pt.: „Zastosowanie spektrometrii mas w badaniach wybranych chiralnych połączeń heterocyklicznych”

Spektrometria mas jest jedną z najpopularniejszych metod wykorzystywanych w analizie chemicznej. Jej zastosowanie umożliwia uzyskanie informacji zarówno na temat składu jakościowego jak i ilościowego analizowanych substancji. Szybki rozwój spektrometrii mas związany z udoskonaleniem stosowanych technik jonizacji próbek oraz detekcji powstających jonów pozwala na analizę coraz bardziej skomplikowanych związków chemicznych. Należy jednak zwrócić uwagę na często pojawiające się trudności w interpretacji uzyskanych wyników. Dlatego niezwykle istotne jest dokładne poznanie i zrozumienie procesów zachodzących podczas analizy badanych substancji. Zdając sobie sprawę z tego faktu, Pani mgr Ewelina Wielgus w swojej pracy doktorskiej podjęła się wykonania badań mających na celu:

- określenie wpływu efektów stereochemicznych na zachodzące w warunkach jonizacji elektronami procesy fragmentacji pochodnych 1,2-diaminoalkanofosfonianu dietylu (obserwowane różnice pozwalają na rozróżnianie układów diastereoizomerycznych),
- charakterystykę związków o wysokiej reaktywności na przykładzie azydków, w tym przypadku Doktorantka również skupiła się na określeniu wpływu różnic w strukturze badanych związków na przebieg procesów fragmentacji w warunkach jonizacji elektronami,
- badania termicznej trwałości krótkich peptydów przy użyciu spektrometrii mas i spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego w cieple stałym jako głównych technik analitycznych.

Rozprawa doktorska mgr Eweliny Wielgus liczy 157 stron i składa się z rozdziałów zawierających: wprowadzenie, dorobek naukowy, część literaturową, cel i zakres pracy, wyniki i ich dyskusję, podsumowanie i wnioski, metodykę badań oraz cytowaną literaturę (220 pozycji). Na końcu pracy Doktorantka zamieściła dodatek zawierający kopie publikacji jej autorstwa.

W części literaturowej mgr Ewelina Wielgus opisała zagadnienia związane z zastosowaniem spektrometrii mas w rozróżnianiu związków chiralnych. Podała informacje na temat głównych technik jonizacji i typów analizatorów wykorzystywanych w analizie izomerów optycznych, metod rozróżniania enancjomerów oraz sposobu rozróżniania chiralnych diastereoizomerów. Omówiła wpływ efektów stereochemicznych na procesy fragmentacji diastereoizomerów w warunkach jonizacji elektronami oraz sposoby rozróżniania diastereoizomerów z wykorzystaniem „łagodnych” technik jonizacji.

W części doświadczalnej mgr Ewelina Wielgus opisała związki chemiczne, które wykorzystwała podczas badań jako układy modelowe. Omówiła również warunki prowadzenia analiz przy użyciu spektrometrii mas (zwracając uwagę na jonizację elektronami, jonizację chemiczną oraz spektrometrię mas jonów wtórnych w ciekłej matrycy), spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego w ciele stałym, skaningowej kalorymetrii różnicowej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej. W dalszej części pracy przedstawiła i zinterpretowała uzyskane wyniki. Dodatkowo, w niektórych przypadkach Doktorantka porównała dane eksperymentalne z rezultatami obliczeń teoretycznych wykonanych za pomocą programu GAUSSIAN, co potwierdziło trafność przeprowadzonych rozważań. Wykonane badania wykazały, że spektrometria mas może być z powodzeniem wykorzystana jako metoda pozwalająca na charakterystykę skomplikowanych związków organicznych. Mgr Ewelina Wielgus potwierdziła, że nawet nieznaczne różnice w budowie strukturalnej badanych substancji mogą mieć wpływ na stopień i rodzaj fragmentacji obserwowanej podczas wykonywania analiz. Dzięki temu możliwe jest wykorzystanie wyżej wymienionej techniki do identyfikacji szerokiej grupy związków chemicznych.

Oceniając pracę doktorską mgr Eweliny Wielgus należy podkreślić staranność w opracowaniu i przedstawieniu wyników. Rozprawa zawiera bogaty materiał doświadczalny, jednakże jej lektura nasuwa również pewną ilość uwag i elementów polemicznych, które przedstawiam poniżej.

Praca dotyczy zastosowań spektrometrii mas do analizy różnych grup związków organicznych. Co jest w takim przypadku zrozumiałe, każdy z rozdziałów jest związany

z nieco inną tematyką badawczą. Proszę jednak o uzasadnienie wyboru właśnie takich obiektów badawczych i ewentualne przedstawienie ich potencjalnych zastosowań.

W tekście pojawia się niewielka liczba błędów stylistycznych i edytorskich. Z obowiązku recenzenta wymienię kilka z nich. Na str. 7, 13, 15 i 41 w tłumaczeniu na język angielski nazwy spektrometrii mas używany edytor tekstu dokonał błędnej „poprawki”, co nie zostało zauważone przez Autorkę. Umieszczone na str. 35 i 37 schematy powinny zostać oznaczone numerami, tak jak rysunki. W tabeli 10 na str. 79 nie zamieszczono informacji na temat jednostki, w której podawane są poszczególne wartości. W tekście na str. 114, 115 i 117 znajdują się błędne odwołania do rysunków. Na rys. 61 (str. 124) skala na zdjęciach SEM jest słabo widoczna.

Na str. 11 Doktorantka wspomina o możliwości zastosowania techniki ICP-MS do analizy próbek stałych i pomiarów związanych z obrazowaniem powierzchni. Proszę o komentarz w tej sprawie. Uważam również, że na uściślenie zasługuje opis zasady działania analizatora czasu przelotu przedstawiony na str. 17.

Informacja zamieszczona w pierwszym akapicie na str. 43 jest niejasno sformułowana. Autorka opisując metodę ruchliwości jonów wspomina, że „Mimo, że metoda ta odnosi się tylko do cząsteczek o niewielkich wymiarach, to ze względu na fakt, że nie wymaga wprowadzania dodatkowych cząsteczek odnośnika czy związku kompleksowego czyni ją dość obiecującą w analizie bardziej skomplikowanych układów optycznie czynnych.”. Proszę o sprecyzowanie tego fragmentu.

Na str. 68 mgr Ewelina Wielgus opisuje różnice w trwałości zjonizowanych form związków *cis*-1_a i *trans*-2_a. Podaje konkretną wartość energii 5.9 kcal/mol powołując się na tabelę 6 na str. 67. Niestety nie udało mi się znaleźć tej wartości we wspomnianej tabeli.

W rozdziale 3.2.1. na str. 98 Doktorantka omawia wyniki badań skaningowej kalorymetrii różnicowej. Opisując przebieg termogramów charakteryzuje wszystkie endotermiczne piki nie wspominając jednak o pochodzeniu sygnału świadczącego o przebiegu procesu egzotermicznego z maksimum w temperaturze 177°C. Taka informacja pojawia się dopiero na str. 105, co nieco utrudnia czytelnikowi podążanie za tokiem myśli Autorki.

Na str. 114-117 mgr Ewelina Wielgus opisuje wyniki badań zmian w strukturze analizowanych substancji zachodzących w wyniku działania podwyższonej temperatury. Eksperymenty wykonane za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej stanowią podstawę do wyboru temperatury ogrzewania próbek przygotowywanych do badań przeprowadzonych przy użyciu spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego. Dlaczego w przypadku

aspartamu wybrano temperaturę 190°C, która znajduje się 10°C za jednym z maksimum obserwowanych na termogramie DSC, gdy w kolejnym przypadku dotyczącym analizy dipeptydu zastosowano temperaturę 230°C, która odpowiada dokładnie temperaturze maksimum jednego z sygnałów widocznych na termogramie DSC wykonanym dla tej substancji?

Analizując termiczną trwałość badanych substancji Doktorantka wykonała również pomiary przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej. Interpretując uzyskane wyniki, na zdjęciach zauważyła obecność różnych indywidualów nazywając je „nanorurkami” i „nanosłomkami”. Proszę o określenie różnic pomiędzy tymi obiektami. Czy istnieją jakieś doniesienia literaturowe na ten temat, które mogłyby być podstawą takiego podziału?

Na str. 139 opisano warunki prowadzenia pomiarów w warunkach jonizacji elektronami. Proszę o zdefiniowanie zdolności rozdzielczej spektrometru, o której wspomina Autorka.

Rozdział „Podsumowanie i wnioski” jest zbyt obszerny. Myślę, że bardziej czytelne byłoby wydzielenie wniosków i przedstawienie ich w nieco skróconej formie.

Zawarte w recenzji uwagi oraz elementy dyskusyjne nie wpływają na końcową pozytywną ocenę pracy. Rozprawa jest napisana dobrym językiem. Doktorantka umie zaplanować eksperymenty i w rzeczowy sposób przedstawić uzyskane wyniki. Praca doktorska dotyczy aktualnej tematyki badawczej, co zostało potwierdzone publikacją artykułów we wiodących zagranicznych czasopiśmie naukowych o zasięgu międzynarodowym. Praca w istotny sposób wzbogaca wiedzę w zakresie określenia wpływu niewielkich różnic w budowie wybranych związków organicznych na przebieg procesów fragmentacji zachodzących podczas analiz przy użyciu spektrometrii mas.

Dorobek naukowy mgr inż. Eweliny Wielgus stanowi 5 publikacji (w tym 4 w renomowanych czasopiśmie zagranicznych o IF = 2,5-4,8 – stan na rok 2012). Ponadto doktorantka jest współautorką 10 wystąpień konferencyjnych.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Eweliny Wielgus spełnia całkowicie wymagania określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z tym, zwracam się do Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi z wnioskiem o dopuszczenie mgr inż. Eweliny Wielgus do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Joach Gwems