



UNIwersYTET  
WARSAWSKI

Wydział Chemii



Warszawa, 03.09.2018

dr hab. Andrzej Kudelski, prof. UW  
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

**Recenzja rozprawy doktorskiej magistra Grzegorza Zająca pod tytułem „*Badania spektroskopowe chiralnych ksantofili oraz ich supramolekularnych agregatów*” wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Małgorzaty Barańskiej**

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska magistra Grzegorza Zająca została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w grupie prof. dr hab. Małgorzaty Barańskiej. Praca liczy 141 stron, ma układ klasyczny, czyli zawiera opis celu prowadzonych badań, streszczenie pracy w języku polskim i angielskim, wstęp teoretyczny, opis wykorzystanych procedur eksperymentalnych i stosowanych technik obliczeniowych, opis uzyskanych wyników i ich dyskusję, rozdział podsumowujący, spis cytowanej literatury oraz spis prac własnych.

Celem pracy doktorskiej magistra Grzegorza Zająca była analiza przy wykorzystaniu spektroskopii absorpcyjnej UV-Vis, elektronowego dichroizmu kołowego, spektroskopii ramanowskiej i ramanowskiej aktywności optycznej (ROA) wybranych chiralnych związków z grupy ksantofili i ich supramolekularnych agregatów. W pracy zaprezentowano zarówno wyniki przeprowadzonych pomiarów spektroskopowych jak i wyniki symulacji różnego rodzaju widm przy pomocy metod chemii teoretycznej i obliczeniowej. Podjęte przez magistra Zająca badania są badaniami bardzo ambitnymi, których wyniki, w mojej ocenie, mogą okazać się bardzo przydatne w rozwoju spektroskopii ramanowskiej aktywności optycznej. Panu magistrowi Zającowi udało się między innymi zaobserwować nowy efekt wzmocnienia rezonansowego sygnału ROA indukowanego agregacją, podjął on również próby lepszego zrozumienia mechanizmu tego zjawiska. Poza obserwacją indukowanej agregacją rezonansowej ramanowskiej aktywności optycznej, mgr Zajac usystematyzował znane w literaturze markery spektroskopowe w widmach ramanowskich różnego typu agregatów ksantofili oraz zaproponował wykorzystanie nowych zmian widmowych do identyfikacji różnych struktur supramolekularnych. Uzyskane przez magistra Zająca wyniki stanowiły podstawę do przygotowania 5 publikacji w prestiżowych czasopismach międzynarodowych (trzy publikacje w „*The Journal of Physical Chemistry B*”, jedna publikacja w „*Physical Chemistry Chemical Physics*” i jedna publikacja w czasopiśmie „*Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*”). We wszystkich wymienionych powyżej publikacjach mgr Zajac jest pierwszym autorem. W mojej ocenie wymienione powyżej

osiągnięcia naukowe magistra Zająca są zdecydowanie wyróżniające jak na obecny etap jego kariery naukowej.

Prowadzone przez magistra Zająca pomiary widm ramanowskiej aktywności optycznej były często bardzo trudne technicznie. Intensywność sygnału w „standardowym” widmie ramanowskiej aktywności optycznej jest bowiem kilka rzędów wielkości mniejsza niż intensywność sygnału w standardowym widmie Ramana. Z tego powodu pomiary widm ROA mogą trwać wiele dni, czy też nawet wiele tygodni (co recenzent może w pełni potwierdzić na podstawie własnych doświadczeń ze spektroskopią ROA). Choć mgr Zajac o tym wyraźnie nie wspominał w swojej rozprawie doktorskiej, z doświadczeń recenzenta wynika, że wymagany jest również ciągły i pracochłonny nadzór nad spektrometrem – ze względu na bardzo słaby sygnał ROA w wyniku wystąpienia nawet bardzo drobnych nieprawidłowości w sposobie działania spektrometru można uzyskać fałszywe widma. Choć recenzent nie miał okazji pracować na spektrometrze używanym przez magistra Zająca, wydaje mu się, że z podobnymi bardzo dużymi problemami eksperymentalnymi i on musiał się zmierzyć – na świecie jest zresztą tylko jeden producent spektrometrów ROA i wszystkie kupione przez różne laboratoria spektrometry pochodzą z jednego źródła. Na podstawie lektury przedłożonej mi do recenzji rozprawy doktorskiej mogę jednak stwierdzić, że mgr Zajac jest w pełni świadomy problemów pojawiających się w trakcie rejestrowania widm ROA i prowadzone przez niego eksperymenty zostały wykonane zgodnie ze wszystkimi zasadami sztuki. Warto wspomnieć, iż pomimo tego, że spektroskopia ROA nie jest standardowo wykorzystywaną metodą spektroskopową, jest to metoda o bardzo dużym potencjale rozwojowym. Widmo ROA związku chiralnego zazwyczaj zawiera wiele dodatnich i ujemnych sygnałów (widmo ROA mierzone jest jako widmo różnicowe), przy czym widma ROA pary enancjomerów zawierają pasma przy tych samych częstościach i o takich samych intensywnościach, ale różniące się znakiem. Dzięki temu, na podstawie widma ROA, posiłkując się odpowiednimi obliczeniami teoretycznymi, można wyznaczyć konfigurację absolutną badanego związku, co może okazać się istotne gdy nie można zastosować metod rentgenograficznych.

Wartość merytoryczną pracy doktorskiej magistra Zająca oceniam bardzo wysoko. Nie mam żadnych uwag co do zasadności wyboru analizowanych próbek, sposobu przeprowadzenia pomiarów spektroskopowych, sposobu wykonania symulacji komputerowych oraz interpretacji uzyskanych wyników. Biorąc pod uwagę czasochłonność i kosztochłonność prowadzonych badań, ciężko również sugerować zwiększenie zakresu przeprowadzonych prac – w przypadku wykorzystywania tak czasochłonnej metody eksperymentalnej jak ROA, zbadanie kolejnego układu mogłoby przedłużyć o wiele miesięcy czas niezbędny na przygotowanie rozprawy.

Praca napisana jest ładnym językiem. Czytałem ją z dużą przyjemnością. Autor nie ustrzegł się jednak przed popełnieniem kilku błędów redakcyjnych, takich, jak na przykład użycie niewłaściwej formy danego wyrazu: „zasadniczymi zagadnieniem przy projektowaniu” (strona 41), „do obliczeń widm ROA wykonywano w warunkach pre-rezonansu” (strona 105), „zmian strukturalnych i widmowych pod wpływem różnej otoczenia” (strona 113), „metod chiralooptycznych takich elektronowy dichroizm kołowy” (strona 130); czy też postawieniem nawiasu nie w tym miejscu co trzeba – patrz strona 114. Pojawianie się tego typu drobnych błędów jest jednak w pełni naturalne gdy przygotowuje się tak obszerne opracowanie jakim jest doktorat. Chciałbym jednak zwrócić uwagę na trzy drobne błędy, co, w moim odczuciu, może

przydać się Autorowi w przyszłości. Wielokrotnie pisząc o rzeczach policzalnych: „sprzężonych wiązaniach podwójnych”, „centrach chiralności”, „cząstkach” mgr Zajac używa słowa „ilość” zamiast „liczba”. Na przykład, „ilość centrów chiralności” zamiast „liczba centrów chiralności”. Autor błędnie używa również w swoim doktoracie pisany po polsku jako separatora dziesiętnej kropki zamiast przecinka, co, jak rozumiem, wynika z przyzwyczajenia Autora do takiego zapisywania liczb w tekstach pisanych po angielsku. Autor opisuje również spektroskopię ramanowską (patrz strona 25) jako „jedną z metod spektroskopii oscylacyjnej” zapominając o tym, że można uzyskać również ramanowskie widma rotacyjne, czy też ramanowskie widma elektronowe.

Wielokrotnie mgr Zajac niepotrzebnie używa tak zwanych „skrótów myślowych”, na przykład:

- „niezbędne jest aby długość fali przejścia elektronowego znajdowała się w pobliżu linii lasera spektrometru ROA” (strona 7),
- „Luteina ... wraz z zeaksantyną tworzy plamkę żółtą”, „Głównym izomerem optycznym luteiny, tworzącym plamkę żółtą oka” (strona 12),
- „skręcenie płaszczyzny polaryzacji światła liniowego” (strona 23),
- „Niski zakres widm ECD” (strona 56),
- „spektrometr ROA charakteryzuje się linią lasera 532 nm” (strona 70),
- „Większość stosunków rozpuszczalników dawało struktury” (strona 92).

Na stronie 73 Autor błędnie odsyła czytelnika do rysunków 6.5.11 i 6.5.12 (rysunków o takich numerach nie ma zresztą w pracy) zamiast do rysunków 6.1.11 i 6.1.12. Analogiczny błąd występuje na stronie 78, zamiast odesłania do rysunku 6.1.15. Autor odsyła do rysunku 5.1.15.

Na stronie 126 Autor pisząc o przesunięciach pasma z 441 nm do 427 nm, z 424 nm do 420 nm i z 478 nm do 469 nm nazywa takie przesunięcia przesunięciem „ku wyższym długościom fali” zamiast przesunięciem ku wyższej liczbie falowej.

Cytowana pozycja literaturowa 112 jest taka sama jak pozycja 113.

Na stronie 16 mgr Zajac napisał: „Niskie pH roztworu powoduje deprotonację grup OH”. Jeśli Autor podtrzymuje to stwierdzenie, to byłbym wdzięczny za uzyskanie stosownych wyjaśnień w trakcie obrony.

Wszystkie wymienione powyżej drobne uchybienia nie wpływają jednak na moją bardzo wysoką ocenę przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej. Nie mam wątpliwości, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w zakresie chemii, tak więc, przedstawiona rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz. 882 i 1311). W mojej ocenie poprzez zauważenie nieobserwowanego wcześniej efektu rezonansowego wzmocnienia sygnału ROA indukowanego agregacją magister Zajac wniósł rzeczywisty wkład w rozwój spektroskopii ramanowskiej aktywności optycznej. Uzyskane przez magistra Zajaca wyniki stanowiły podstawę do przygotowania 5 publikacji w prestiżowych czasopismach międzynarodowych, w których to publikacjach mgr Zajac jest pierwszym autorem. Suma współczynników oddziaływania IF tych prac równa się 16,224. Poza publikacjami bezpośrednio związanymi z pracą doktorską, mgr Zajac jest również współautorem 6 innych publikacji w prestiżowych

czasopismach międzynarodowych, których suma współczynników oddziaływania IF równa się 18,124. Tak więc, łączna suma współczynników oddziaływania IF prac, których magister Zając jest współautorem, wynosi 34,348. Dodatkowo, mgr Zając jest współautorem dwóch rozdziałów w monografiach wydanych przez John Wiley and Sons oraz przez PWN. Osiągnięcia naukowe magistra Zająca są więc zdecydowanie wyróżniające jak na obecny etap jego kariery naukowej. Dlatego też, z pełnym przekonaniem występuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o wyróżnienie pracy doktorskiej magistra Grzegorza Zająca.



dr hab. Andrzej Kudelski, prof. UW