

Recenzja

pracy doktorskiej mgra Kamila Szpotkowskiego
pt. "Dynamika molekularna i przejścia fazowe w układach fosfolipidy-surfaktant"

Praca doktorska mgra Kamila Szpotkowskiego, wykonana została pod kierunkiem prof. dr hab. Stefana Jurgi w Zakładzie Fizyki Makromolekularnej Wydziału Fizyki Uniwersytetu A. Mickiewicza w Poznaniu. Dotyczy ona komplementarnych badań dynamiki molekularnej i przejść fazowych układów fosfolipid – surfaktant, celem pracy było określenie oddziaływań pomiędzy surfaktantem typu gemini a cząsteczkami trzech pochodnych fosfatydylocholiny. Pomiary, których wyniki stanowią podstawę pracy, wykonano za pomocą kilku sprawdzonych technik fizyko-chemicznych, a mianowicie: spektroskopii w podczerwieni (FT IR), szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS), różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), mało-kątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS) oraz dyfuzyjnych metod NMR (DOSY NMR).

Zarówno wybór badanych substancji, jak i wykorzystanie dostępnych metod badawczych uważam za bardzo trafny. Fosfolipidy, wchodzące w skład błon biologicznych, stanowią grupę związków o bardzo charakterystycznej strukturze (patrz rys.2.3), mimo to fosfolipidy mają na tyle zróżnicowaną budowę chemiczną, że mogą spełniać wiele ważnych funkcji biologicznych. Dlatego poznanie ich dynamiki molekularnej, przejść fazowych oraz wpływów surfaktanta to nie tylko czysty problem badawczy, lecz także informacje, które mogą zostać wykorzystywane praktycznie. Rozpuszczanie i płynność fosfolipidów, na które wpływa obecność surfaktantów, jest bowiem ważnym problemem w przemyśle spożywczym, naftowym, włókienniczym i papierniczym. Surfaktanty, znane popularnie jako mydła i środki piorące, są związkami powierzchniowo czynnymi i dlatego mogą modyfikować strukturę lipidów, zmieniając ich rozpuszczalność w wodzie.

Jako przykładowe próbki układów fosfolipid-surfaktant autor pracy wybrał roztwory trzech pochodnych fosfatydylocholiny o różnych długościach łańcuchów alkilowych (rys.3.1), które skrótowo nazwał jako DMPC, DPPC i DSPC i do których dodawał surfaktanta typu Gemini (nazwanego skrótowo GEM-1K1) w czterech stężeniach 0.1%, 0.5%, 1% i 5%. Tak wybrane próbki, wraz z próbkami roztworów samych fosfolipidów (razem 15) pozwalają, po przebadaniu, na odpowiedź na pytanie o oddziaływania pomiędzy surfaktantem a

fosfatydylocholiną, co było celem pracy. Autor pracy miał możliwość korzystania, jak już wyżej wspomniałam, z kilku metod badawczych. Zestaw tych komplementarnych względem siebie metod fizycznych, stosowanych szeroko przez fizyków ciała stałego, rokował otrzymanie cennych informacji o dynamice molekularnej i przejściach fazowych w wybranych przez autora próbkach.

Wyniki pomiarów, na którym oparta jest praca mgra Kamila Szpotkowskiego są liczne i różnorodne. Docenić tu należy wysiłek doktoranta, który wykonując takie pomiary musiał poznać bliżej tajniki używanych przez siebie technik. Porównanie wyników otrzymanych różnymi technikami także nie była łatwa. Najważniejszym z wniosków pracy jest twierdzenie, że surfaktant Gem-1K1 powoduje zmiany konformacyjne i strukturalne fosfatydylocholiny. Zmiany te obniżają temperaturę przemian fazowych oraz poszerzają ich zakres temperaturowy, zależnie od stężenia surfaktantu. W dyskusji wyników autor tłumaczy obserwowane fakty opierając się na modelach przejść fazowych, hydratacji polarnej grupy fosfolipidu, rozsunięciach cząsteczek fosfolipidu, zwiększenia liczby tworzących się wiązań wodorowych w dwuwarstwie i innych. Wnioski, które w punktach zebrane zostały w rozdziale VI i opisowo przedstawione w podsumowaniu (rozdział VII), pokazują, że cel pracy został w pełni osiągnięty.

Bardziej szczegółowe omówienie przedstawionej pracy rozpocznę (zgodnie z jej porządkiem) od pierwszych dwóch rozdziałów, zawierających opis fizyko-chemicznych własności fosfolipidów i surfaktantów oraz użytego materiału i metod badawczych. Moim zdaniem, w drugim rozdziale - zatytułowanym Materiał i Metody, obok koniecznych informacji o typie aparatury, powinien zostać przedstawiony również materiał zawarty w aneksie; nie umiem znaleźć powodu przeniesienia teoretycznych podstaw użytych metod poza główne rozdziały pracy. Dlatego, w dalszym czytaniu pracy, przeskoczyłam do aneksu, spodziewając się znaleźć tam szersze opisy najbardziej istotnych aspektów pomiarowych każdej z metod. Jednakże, mimo że aneks jest dość obszerny (30 stron) zawiera on zbyt wiele wiadomości podstawowych, znanych z kursów uniwersyteckich (cytowana jest tu literatura podręcznikowa m.in. Szczeniowski 1967, Kęcki 1998, Hryniewicz, Rokita 1999), podczas gdy równocześnie autor pomija pewne istotne zagadnienia, konieczne do interpretacji otrzymanych wyników. Przykładowo pozwolę sobie tutaj podać, że:

- niejasno opisany rys. A.6 nie obejmuje mechanizmów relaksacji charakterystycznych dla układów złożonych oraz relaksacji ładunku przestrzennego (space charge polarization), co należałoby także uwzględnić w dyskusji wyników,

- w opisie metod dyfuzyjnych DOSY NMR nie wyjaśnia zjawiska echa stymulowanego, które jest wykorzystywane w impulsowej metodzie PFGSTE pomiaru współczynnika dyfuzji. Wprawdzie sekwencja impulsów w.cz. i gradientów przedstawiona została na rys. 3.2, ale ani ta metoda, ani rysunek ten nie zostały objaśnione.

Aneks napisany jest nierówno, miejscami znośnie (A.1, A.3), miejscami jednak zawiera wiele niejasności. Najgorzej (według mnie) napisano podrozdział A5, w którym fragmenty opisujące zjawisko NMR i echo spinowe Hahna są jakby mechanicznym tłumaczeniem obcojęzycznego i do tego kiepskiego podręcznika. Nie objaśniono, co było tu konieczne, metody pomiaru dyfuzji przy zastosowaniu impulsowego gradientu podanej przez Stejskala i Tannera, stanowiącej podstawę dwuwymiarowej PFGSTE. Nie opisano także szczegółów przykładowego widma DOSY (rys.A15).

Ale wróćmy z powrotem do tekstu rozprawy, której najbardziej obszernym rozdziałem pracy jest rozdział IV (57 stron), przedstawiający otrzymane wyniki. Kolejne podrozdziały przedstawiają je na rysunkach zawierających:

- widma FT IR w zakresie częstości $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ i wynikające z nich temperaturowe zależności liczby falowej poszczególnych drgań,
- częstotliwościowe zależności przenikalności elektrycznej i przewodnictwa,
- termogramy DSC i wynikające z nich zależności temperatur przejścia fazowego i entalpii od stężenia surfaktantu,
- krzywe rozpraszania promieniowania rentgenowskiego i wynikające z nich temperaturowe zależności pików dyfrakcyjnych,
- przykładowe widmo DOSY dla 10% roztworu DMPC/D₂O i rozkłady wielkości badanych cząstek oraz wyniki eksperymentów FT PGSTE.

W rozdziale tym niektóre rysunki wymagają dodatkowego objaśnienia, a są to:

- str.75, rys.4.4.3, nie wyjaśniono dlaczego zaznaczono przejście fazowe, mimo, że nie ma skoku w temp.287 K,
- str. 80, rys. 4.4.10, nie wyjaśniono dlaczego krzywa rozpraszania dla DMPC/1% Gem-IK1 różni się wyraźnie od sąsiednich, podczas gdy dla pozostałych próbek obserwuje się w tym miejscu przejścia stopniowe.

Już w kilku miejscach tego rozdziału autor analizuje zaobserwowane fakty powołując się na dane literaturowe, mimo że szerszej dyskusji wyników poświęcony jest osobny rozdział V. Autor prowadzi tu dyskusję szczegółowo, cytując liczne odnośniki literaturowe. Niestety utrudnieniem ustosunkowania się do interpretacji autora staje się, obok braku wyczerpujących podpisów pod rysunkami, bardzo niestarannie opracowanie literatury w rozdziale VIII. Spis cytowanych przez autora artykułów i książek zajmuje aż 7 stron (ok.240 pozycji) i byłoby to imponujące, gdyby nie istotne błędy utrudniające, a nawet uniemożliwiające, odszukanie tej literatury. Spis jest bowiem sporządzony alfabetycznie według nazwisk pierwszych autorów, ale część z nich zostało zapisanych z inicjałami imion przed nazwiskiem i wtedy porządek ten się załamuje. Ponadto kilka pozycji podanych jest podwójnie oraz niektóre nie mają podanego tomu, strony i roku wydania, część nazw czasopism podano skrótowo, część pełną nazwą, nie mówiąc już o przecinkach i kropkach!

Dodatkową szczegółową listę zauważonych mniej istotnych błędów załączam poniżej. Szkoda, że niedociągnięcia w pisaniu pracy, wynikające z niestaranności autora, obniżają jej wartość. Jednakże, jak już napisałam wcześniej, praca zawiera cenny materiał badawczy i wartościowe wnioski, dlatego spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim.

Wnioskuje zatem o dopuszczenie mgra Kamila Szpotkowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Barbara Blicharska, prof. UJ

Błędy i literówki

- str. 5, w podpisie pod rys.1.2 zamiast *lamelarne* winno być *lamelarnej*,
- str. 34 , wiersz 7 od góry, autor podaje dokładność temperatury do 0.1°C, a trzy wiersze niżej wynosi ona 0.2 K,
- str. 32, 33 i 34 w podawanych zakresach temperatur brakuje *od* ,
- str. 36, rys. 3.2, podano bez opisu metody (nie ma jej też w aneksie) ,
- str. 37, wiersz 8 od dołu, brakuje *sa*,
- str. 39, w tekście nie ma opisu i odnośnika do rys. 4.1.2,
- str. 41, wiersz 6 od dołu, zamiast *przepdrzeście* winno być *przedprzejście*,
- str. 46, wiersz 5 od dołu, zamiast *zależność* winno być *zależności*,
- str. 48, wiersz 5 od góry, w nawiasie brakuje *rys.*,
- str.48, rys. 4.1.10 ma odwróconą poziomą skalę liczby falowej (widma są też odwrócone) względem pozostałych rysunków,
- str.50, temperatura na rys. 4.1.14 zaczyna się od 279 K, podczas gdy na str.34 napisano, że pomiary wykonywano już od 273 K,
- str. 51, wiersz 7 od dołu, zamiast *kanformerów* winno być *konformerów*,
- str. 57 i 58 , dlaczego rysunek 4.2.3 nie został podzielony lub umieszczony na jednej stronie?
- str. 70, wiersz 5 od dołu, zamiast *surfakantu* winno być *surfaktantu*,
- str. 71, ostatni akapit rozdziału powinien się znaleźć w dyskusji wyników,
- str. 91, pierwszy wiersz od tabelą, zamiast *PfGSTE* winno być PFGSTE,
- str. 94, wiersz 6 od góry, dwa razy napisano słowo *surfaktantem*,
- str. 103, wiersz 18 od góry, zamiast *pradopodobna* winno być *prawdopodobna*,
- str. 105, wiersz 4 pod rysunkiem, zdanie z podsumowaniem odnosi się do pomiarów kalorymetrycznych, a umieszczono go po omówieniu pomiarów dielektrycznych.
- str.106, rys. 5.5 umieszczono o stronę za późno, wśród dyskusji o wynikach z DSC, brak jest jego opisu w tekście,
- str. 106, wiersz 8 od dołu, nie ma cytatu *Prossner* w literaturze,
- str. 108, w podpisie pod rysunkiem zamiast *fuknkacja* winno być *funkcja* i co znaczy (a)?
- str. 110, rys. 5.8 i 5.9, kto i gdzie wykonał te obrazki? Jeśli sam autor, to nie wspomina o tym ani w rozdziale III, ani w rozdziale IV,

- str. 129, wiersz 6 od góry, nie rozumiem opisu tego typu drgań,
- str. 143, wiersz 7 od dołu, zamiast *rozproszonego* winno być *rozproszone*,
- str. 143, wiersz 1 od dołu, zamiast *emitowane* winno być *emitowane*,
- str. 149, wiersz 1 od dołu, o które prawo Ficka chodzi?
- str. 150, wiersz 8 od góry: co oznacza z ?,
- str. 150, wiersz 9 od góry, zamiast *odległość* winno być *odległości*,
- str. 151, wiersz 6 od góry, jednostką jest Pa.s,
- str. 151, wiersz 13 od góry, rozszczepienie poziomów energetycznych jąder atomowych w polu magnetycznym to efekt Zeemana, a nie odkrycie wymienionych autorów,
- str. 151, wiersz 2 od dołu i str.152, wiersz 9 od góry, zamiast *współczynnik giromagnetyczny* winno być *współczynnik żyromagnetyczny*,
- str. 152, wiersz 2 od góry, zamiast *siły pola magnetycznego* winno być *natężenia pola magnetycznego*,
- str. 152, wiersz 15, zamiast *zaburzający* winno być *zaburzającym*,
- str. 153, wiersz 15 od dołu, zamiast *Hanh'a* winno być *Hahna*.