



dr hab. Robert Wieczorek, profesor nadzwyczajny UWr

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski

Recenzja rozprawy doktorskiej „Badania równowag przeniesienia protonu dla pirazyno-2-amidooksymu metodami doświadczalnymi i obliczeniowymi” autorstwa mgr Angeliki Moniki Głębockiej.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Angeliki Moniki Głębockiej wykonana pod opieką prof. Mariusza Makowskiego w Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego przedstawia wyniki badań eksperymentalnych oraz teoretycznych dotyczące równowag kwasowo zasadowych, właściwości strukturalnych i spektralnych pirazyno-2-amidooksymu. Treść pracy odpowiada jej tytułowi. Praca zawierająca łącznie prawie 100 stron składa się z czterech części: ponad 20 stronicowego wstępu, około 10 stron wprowadzających rozważań metodologicznych, blisko 40 stron opisu wyników dotyczących przeprowadzonych badań oraz około 30 stron materiałów dodatkowych, które znacznie ułatwiają lekturę dysertacji.

Przedmiot badań jest starannie wybrany i aktualny, zagadnienia badawcze wpisują się w obszar zainteresowań Zespołu Naukowego oraz Promotora. Cytowana literatura obejmuje 143 pozycje. W pracy znajdują się sformułowania, których Doktorant powinien unikać np. „ilość elektronów” zamiast „liczba elektronów”, „sfery scentrowane”, „analiza geometryczna” itp. Są to jednak wyjątki.

Warto zauważyć, że już na wstępie Autorka wprowadza bardzo przejrzyste i ciekawe, w mojej ocenie, uzasadnienie prezentowanych badań. We wstępie można znaleźć między innymi definicję pK_a , którą na poziomie rozprawy doktorskiej można by, być może, pominąć jak również opis metodologii jej wyznaczania co do którego Recenzent czuje nieokreślony niedosyt i o rozwinięciu tej części dysertacji prosiłbym Autorkę w trakcie publicznej obrony tej rozprawy. Kolejną częścią pracy jest krótki opis stosowanych metod chemii kwantowej, ponieważ Doktorantka ich nie rozwija



uważam go za wystarczający. Chciałbym jednak zapytać Autorkę czy rzeczywiście funkcje Slatera, a dokładniej rzecz ujmując bazy funkcyjne oparte o nie generują większy koszt obliczeniowy w porównaniu do baz funkcyjnych opartych na funkcjach typu Gaussa? Klasycznym przykładem jest przypadek opisu oddziaływań dalekozasięgowych - mały wykładnik baz typu Slatera uwalnia badacza od konieczności stosowania funkcji rozmytych.

Badacze używający narzędzi kwantowochemicznych najczęściej ograniczają się do metod teoretycznych, a standardowe dziś określenie struktury przestrzennej i innych ich właściwości np. właściwości spektralnych jest dla wielu Świętym Graalem. Tu powinna być dostrzeżona bardzo mocna część Dysertacji czyli rzadko wykonane przez jednego jedną osobę badania zarówno teoretyczne jak i eksperymentalne oraz konfrontacja tych dwóch podejść. Autorka przedstawia bardzo dokładnie przebadaną przestrzeń tautomeryczną pirazyno-2-amidooksymu, która składa się z piętnastu form położonych w przedziale energii swobodnej od 0 kcal/mol do ponad 62 kcal/mol. Zwraca uwagę staranność przeszukania hiperpowierzchni związku, w materiałach uzupełniających znajdziemy aż 112 struktur definiujących hiperpowierzchnię tej cząsteczki. Jest to najbardziej pełny z opisów, który jest obecnie dostępny.

Bardzo interesujący jest wykres zależności energii swobodnej przedstawiony na 48 stronie dysertacji. Dodatkowego posmaku tajemniczości dodaje brak oznaczenia oraz tytułu, ale z treści go poprzedzającej można wnioskować, że Autorce chodzi o Rysunek 22a. Ponieważ najczęściej rotacja wokół wiązania podwójnego (tu C7=N9) jest mocno zahamowana ze względu na kształt orbitali molekularnych to przedstawiona wysokość bariery (51.1 kcal/mol) powinna być potwierdzona odpowiednią strukturą stanu przejściowego, o prezentację którego chciałbym przy okazji poprosić Doktorantkę, ponieważ brak go na prezentowanym rysunku.

Autorka prezentuje częstości drgań cząsteczki otrzymane zarówno teoretycznie jak i eksperymentalnie co umożliwiło Jej przypisanie pasm i porównanie wyników otrzymanych w obu podejściach co z kolei pozwoliło na identyfikację izomerów badanego związku. W pracy znajduje się również wyczerpujący opis równowag kwasowo-zasadowych pirazyno-2-amidooksymu oraz właściwości tej cząsteczki jako protonodora oraz protonoakceptora. Krzywe dopasowania



stałych pKa uzyskanych teoretycznie do wartości eksperymentalnych pokazują jak ważne jest uwzględnienie rozpuszczalnika w obliczeniach nawet w najprostszym przybliżeniu – modelu ciągłym. Jest to ważny wniosek wpływający z Dysertacji.

W podsumowaniu Autorka podejmuje udaną próbę zebrania i usystematyzowania najważniejszych wyników płynących z dysertacji, ten rozdział jest zwięzły choć może przedstawienie najważniejszych wniosków w punktach ułatwiłyby podkreślenie spójności otrzymanych wyników.

Pani mgr Angelika Monika Głębocka jest współautorką 3 prac opublikowanych i 1 pracy wysłanej do redakcji Chemical Science.

KONKLUZJA RECENZJI

Przedłożona mi do oceny rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane ustawą o tytule i stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. Ust. nr 65, poz. 595) oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. nr 204, poz. 1200, z dnia 22 września 2011 r.), a także zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę o dopuszczenie mgr Angeliki Moniki Głębockiej do etapu publicznej obrony tej dysertacji.