



UNIwersytet
OPOLSKI

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052, Opole
tel. 077 452 71 00
fax 077 452 71 01
chemia@uni.opole.pl
www.chemia.uni.opole.pl

Prof. dr hab. Teobald Kupka

RECENZJA

pracy doktorskiej Pana mgr Sergeia Molchanova pt.

“Badania równowagi w roztworach na podstawie rozbieżności parametrów NMR obliczonych i obserwowanych”

wykonanej pod opieką Pana prof. dr hab. inż. Adama Gryffa-Kellera w formie spójnego tematycznie cyklu czterech artykułów, opublikowanych w czasopismach naukowych

Niniejsza recenzja została przygotowana w odpowiedzi na pismo Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej z dnia 3 Sierpnia 2023, dotyczące oceny rozprawy doktorskiej Pana mgr Sergeia Molchanova. Promotorem przedłożonej mi do recenzji rozprawy doktorskiej, wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej jest Pan prof. dr hab. inż. Adam Gryff-Keller.

Na wstępie pragnę wspomnieć, iż praca ta jest mi szczególnie bliska gdyż, podobnie jak ja to robię w swojej pracy zawodowej, Pan Sergei stosuje symbiozę chemii doświadczalnej, wykorzystującej spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego wysokiej rozdzielczości (NMR) oraz modelowanie molekularne do rozwiązywania konkretnych problemów chemicznych.

W przeszłości, w czasie różnych konferencji, miałem okazję słuchać wykładów promotora pracy. Bardzo dobrze wspominam ciekawe dyskusje, dodatkowo wyjaśniające szczegóły pomiarów NMR oraz powiązanie uzyskanych wyników badań z aspektami chemicznymi badanych procesów fizyko-chemicznych. Ponadto, ze względu na bliską mi tematykę, czytałem kolejne publikacje wychodzące z zespołu promotora niniejszej rozprawy

doktorskiej. Pragnę w tym miejscu zaznaczyć, iż nie istnieje konflikt interesów w stosunku do autora dysertacji i jego promotora.

Po tym krótkim wstępie przechodzę do omówienia przedłożonej mi do oceny pracy Pana Molchanova. Praca została wydrukowana w typowym formacie wydawnictwa Politechniki Warszawskiej i stanowi oryginalne osiągnięcie naukowe w postaci czterech spójnych tematycznie publikacji naukowych i zwięzłego przewodnika (komentarza) autora.

Interesująca jest chronologia publikowania czterech prac doktoranta wchodzących w skład dysertacji – jedna w 2006, dwie w 2017 i jedna w 2018. Ponadto Pan Sergei jest współautorem 23 publikacji poza tematyką dysertacji. Należy zaznaczyć iż prace wchodzące w skład dysertacji zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach z zakresu chemii organicznej, fizycznej i teoretycznej (*J. Org. Chem.*, 2006/2007 IF = 3.959, 21 cytowań bez autocytowań). Kolejne dwie prace zostały opublikowane w *J. Phys. Chem. A* w roku 2017, (IF 4.805, cytowań 7 i 13) oraz ostatnia praca w *J. Phys. Chem. A* (z roku 2018, IF 4.805, 5 cytowań). Sumaryczna liczba cytowań bez autocytowań czterech publikacji z cyklu dysertacji wynosi 46. W przypadku wszystkich publikacji, liczba cytowań wynosi 195 a współczynnik Hirscha jest równy 9. Powyższe liczby wskazują zarówno na znaczną aktywność naukową Pana magistra oraz na uznanie i zainteresowanie jego tematyką badawczą w krajowym i zagranicznym środowisku naukowym. Z drugiej strony, ze względu na nieco niszową i zmuśną tematykę badań, trudno się spodziewać bardzo dużej liczby cytowań publikacji z tej trudnej dziedziny wiedzy.

Rozprawa doktorska autora została wykonana w sposób nietradycyjny (nowy) w formie krótkiego opisu (str. 1 – 43) czterech monotematycznych publikacji, zamieszczonych w załączniku Nr 1. W części opisowej dysertacji autor umieścił po dwie strony streszczenia w języku polskim i angielskim oraz słowa kluczowe. Ponadto, krótki spis treści znalazł się na 9 stronie. Spis publikacji wchodzących w skład dysertacji i pozostałych prac autor umieścił na stronach 10-13. Następnie, w jednym rozdziale (na stronach 15-19) autor umieścił wstęp, cel i zakres pracy. W tym fragmencie komentarza w zwięzły i prosty sposób „poinformował” czytelnika iż głównym celem jego pracy naukowej było opracowanie metody określenia zawartości procentowej różnych form związku chemicznego w roztworze w warunkach szybkiej wymiany chemicznej (w skali czasu NMR) stosując technikę NMR wspomaganą modelowaniem molekularnym. Ponadto przedstawił specyfikę badań NMR w roztworze, obliczenia struktury geometrycznej potencjalnych form badanych związków chemicznych, ich energii oraz przewidywanych parametrów widm NMR – izotropowych wartości ekranowania

magnetycznego, przeliczanego do wartości przesunięć chemicznych stosując TMS jako wzorzec teoretyczny oraz parametry sprzężenia spinowo-spinowego.

Na stronach 20-39 autor przedstawił rozdział zatytułowany „Opis publikacji” zawierający czytelne wzory badanych substancji oraz fragmenty widm NMR ilustrujące rozwiązania problemów opisywanych w publikacjach wchodzących w skład cyklu osiągnięcia naukowego. Ten fragment pracy autora stanowił najciekawszą część jego dysertacji, zachęcającą do sięgnięcia do literatury przedmiotu. Warto również podkreślić, iż prace te były opublikowane w bardzo dobrych czasopiśmie, znanych ze skrupulatnych recenzji.

Ostatnia część zawiera podsumowanie prezentowanych wyników badań i wnioski. Dopiero w tym miejscu autor wspomina o zastosowanym sposobie modelowania molekularnego – Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT), tradycyjnego i stosunkowo skutecznego hybrydowego funkcyjonału B3LYP w połączeniu z bazami funkcyjnymi typu Pople’a. Ponadto, Pan Sergei stosował model ciągły rozpuszczalnika (PCM) który opisuje w sposób przybliżony wkład środowiska do wypadkowego przesunięcia chemicznego. Warto zauważyć, iż stosowane bazy 6-311G(2d,p) i 6-311++G(2d,p) stanowią rozsądny wybór uwzględniający kompromis pomiędzy nakładem czasu procesora i dokładnością uzyskanych wyników.

Z obowiązku recenzenta spojrzałem nieco krytycznie na ten fragment dysertacji. Uważam, że „szczegółowy” warsztat pracy lepiej przemawiałby do czytelnika na początku dysertacji, tj. przed omówieniem opublikowanych prac. Oczywiście, jest to moje subiektywne odczucie.

Autor wspomina, iż zastosowana metodyka do analizy udziału poszczególnych konformerów i tautomerów w badanym roztworze jest mniej skomplikowana niż analiza solwatów. Zdaję sobie sprawę, iż uwzględnienie modelu dyskretnego rozpuszczalnika jest znacznie trudniejsze i kosztowniejsze obliczeniowo. Z drugiej strony, PCM nie jest zdolny do dokładnego opisu wiązania wodorowego. Chciałbym się dowiedzieć w trakcie publicznej obrony, czy autor nie myślał o dyskretnym modelowaniu wpływu rozpuszczalnika poprzez uprzednią lokalizację molekuł rozpuszczalnika techniką dynamiki molekularnej (MD)?

Ten rozdział pracy autor kończy stwierdzeniem, iż zaproponowana metoda określania składu roztworu w warunkach równowagi chemicznej jest skuteczna - świadczą o tym jego publikacje umieszczone w dysertacji.

Na kolejnej stronie autor zamieszcza spis stosowanych skrótów (7 pozycji) oraz cytuje cztery (!) pozycje literaturowe. Taka zwięzłość prawdopodobnie wynika z faktu, iż podstawowe cytowania (15, 35, 57 i 42 pozycje) zostały już opublikowane w poszczególnych pracach wchodzących w skład cyklu publikacji.

Dysertacja kończy się Załącznikiem Nr 1, zawierającym pełne teksty prac Nr 1 – 4 oraz kopiami oświadczeń współautorów tych prac (kolejne 9 stron), wykazujących dominujący wkład Pana mgr Sergeia Molchanova w ich powstanie i opublikowanie (Załącznik Nr 2). Potwierdza to również fakt, że w dwóch artykułach jest On pierwszym autorem.

Uważam, iż niewątpliwą zaletą dysertacji, jest precyzja języka i prostota opisu badanych zjawisk, włączając w to wzory chemiczne oraz formuły fizyczne i matematyczne. Ponadto, jest to lektura bardzo spójna i prosta w odbiorze. Z drugiej strony, pomimo swojej zwięzłości zawiera ona wszelkie niezbędne informacje i czytelnik nie musi sięgać do literatury fachowej, podręczników czy też artykułów źródłowych.

Z obowiązku recenzenta należy też wspomnieć o zauważonych błędach językowych i nieścisłościach w tekście rozprawy. Na szczęście, w tak krótkiej pracy trudno było doszukać się większych potknięć językowych lub merytorycznych.

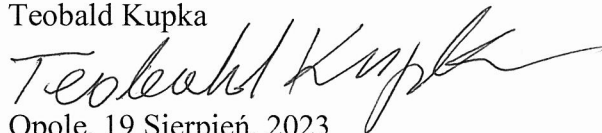
Wśród podstawowych osiągnięć (i nowości naukowych) autora dysertacji chciałbym wymienić:

1. Wprowadzenie systematycznego opisu składu ilościowego substancji występujących w kilku formach w roztworze w warunkach równowagi chemicznej przy pomocy pomiarów ^1H i ^{13}C NMR wysokiej rozdzielczości, dodatkowo wspomaganych modelowaniem molekularnym na poziomie teorii DFT.
2. Określenie dominującego udziału formy tautomerycznej endo-enolu 2-acylcykloheksano-1,3-dionu w roztworze ($> 80\%$).
3. Określenie stopnia solwatacji uracylu i jego wybranych pochodnych w roztworze DMSO z jedną i dwiema molekułami rozpuszczalnika.
4. Solwatacja prostych i cyklicznych amidów w roztworze chloroformu i DMSO (w tym przypadku PCM nie wystarczał do dobrego odtworzenia widm NMR).
5. Określenie złożonego procesu równowagi pomiędzy poszczególnymi konformacjami cynchonidyny w roztworze.

Na koniec pragnę zaznaczyć, iż moje wcześniejsze uwagi krytyczne nie mają wpływu na ostateczną, bardzo pozytywną ocenę przedstawionej rozprawy doktorskiej. Tekst rozprawy Pana Sergeia świadczy o doskonałym opanowaniu nowoczesnych technik eksperymentalnych oraz chemii teoretycznej. Ponadto, autor wykazuje umiejętność rozwiązywania bardzo trudnych problemów z pogranicza chemii i fizyki roztworów.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr Sergeia Molchanova stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i w pełni spełnia wymogi formalne Ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późniejszymi zmianami. Dział V, Rozdział 2, Oddz. 1) oraz zwyczajowe, stawiane kandydatom do uzyskania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie chemia. **Z pełnym przekonaniem wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny „Nauki Chemiczne” Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pana mgr Sergeia Molchanova do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Teobald Kupka



Opole, 19 Sierpień, 2023

Tel. 665 921 475; e-mail:

teobaldk@gmail.com; teobald@uni.opole.pl

