



dr hab. Marcin Hoffmann

Poznań, 9 września 2013 r.

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej pana magistra Jacka Ściebury
„DYNAMICZNA INDUKCJA CHIRALNOŚCI W ZWIĄZKACH
DI- I TRIFENYLOMETYLOWYCH”**

**wykonanej w Zakładzie Stereochemii Organicznej, Wydziału Chemii,
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu**

pod kierunkiem profesora doktora habilitowanego Jacka Gawrońskiego

Przedstawiona mi do recenzji praca jest owocem udanego połączenia badań obejmujących syntezę organiczną i obliczenia wykorzystujące metody chemii kwantowej. Najogólniej charakteryzując liczącą 115 stron dysertację, trzeba zauważyć jej szeroki zakres tematyczny, co wobec stosunkowo niewielkiej liczby stron prowadzić musiało do daleko posuniętej zwięzłości wypowiedzi. Praca doktorska została podzielona w sposób klasyczny na wstęp (1 str.), część literaturową (25 str.), opis badań własnych (57 str.), podsumowanie (4 str.), charakterystyka związków (9 str.), spis literatury obejmujący 136 pozycji (119 przypisów). Całość poprzedzona jest spisem stosowanych skrótów. Rozprawa przygotowana jest w języku polskim i nie jest opatrzona streszczeniem w języku angielskim.

Celem pracy sformułowanym przez Autora we wstępie i powtórzonym w pierwszym zdaniu rozdziału pt. „Badania własne” było: „zbadanie w jaki sposób konfiguracyjnie stabilny atom węgla indukuje chiralność na konfiguracyjnie labilnych elementach cząsteczki, tj. grupie tritylowej lub benzydrylowej oraz w przypadku pochodnych aminowych na atomie azotu”. Rzeczywiście na przykładach pochodnych tritylowych i benzydrylowych achiralnych amin i eterów zaobserwowano znaczące różnice w widmach UV wynikające z symetrii chromoforu. Wykazano, że ugrupowania te przyjmują konformacje helikalne, które z powodzeniem można badać za pomocą dichroizmu kołowego przy użyciu - w toku interpretacji - wyników pochodzących z obliczeń na poziomie teorii funkcjonału gęstości. Dzięki połączeniu metod eksperymentalnych i obliczeniowych pokazano w jaki sposób jest indukowana helikalność grupy tritylowej bądź benzydrylowej. Wykazano, że dla związków z grupą benzydrylową jak i tritylową dodatniej helikalności tych ugrupowań odpowiada dodatni efekt Cottona w długofalowej części pasma 1B [i odpowiednio ujemnej helikalności ujemny efekt Cottona].

Jak już wspominałem cechą pracy doktorskiej magistra Jacka Ściebury jest daleko posunięta zwięzłość wypowiedzi. W niektórych przypadkach zbyt daleko posunięta – w szczególności opis przeprowadzonych badań nie zawsze przedstawia informacje umożliwiające ich powtórzenie. Na przykład na str. 37 czytamy:

„Analizy konformacyjne zostały przeprowadzone według schematu w którym początkowe struktury zostały wyszukane według algorytmu Monte Carlo i następnie zoptymalizowane przy użyciu metod z nurtu DFT.”

O ile w dalszej części znajdują się informacje (bardzo zwięzłe) na temat faktycznie użytych metod DFT o tyle nie znalazłem jakichkolwiek bliższych informacji na temat

jak zrealizowano początkowe wyszukanie struktur. (poziom obliczeniowy?, energie konformerów?, ich akceptacja?, generowanie liczb [pseudo]losowych? ...). Przy uważnym prześledzeniu pracy na str. 31 w nawiasie można znaleźć wprowadzającą informację:

„wstępne wyszukiwanie Monter Carlo w polu siłowym MM z następującą reoptymalizacją na poziomie B3LYP/6-31G(d,p)”

Niestety ciągle nie wiemy co to za pole siłowe MM. Nie wystarczy informacji by powtórzyć badania.

Przechodząc do uwag szczegółowych

Bardzo daleko posunięta zwięzłość wypowiedzi w przypadku przedstawienia wyników analizy populacyjnej poszczególnych konformerów (str. 40, 44, 67, 71, 84) nie pozwala wywnioskować czy uwzględniono wpływ czynnika entropowego związanego z degeneracją energii z uwagi na symetrię, (np. C. J. Cramer, D. G. Thuhlar, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3892; M. Hoffmann, J. Rychlewski, U. Rychlewska, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1921) co z uwagi na niewielkie różnice pomiędzy poszczególnymi konformacjami miałyby istotne znaczenie.

Podobnie nie do końca jasne jest skąd wzięto, bądź jak wyznaczono, współczynniki skalujące, o których mowa na str. 37-38.

Nie jasne jest jakimi kryteriami kierował się Doktorant wnosząc czy porównanie obliczonych widm CD z tymi będącymi wynikiem pomiarów jest zadowalające bądź niezadowalające, wypada dobrze bądź niedobrze (str. 32, 62, 66). Szkoda, że nie podjęto próby wprowadzenia parametru w sposób ilościowy przedstawiającego efekt takiego porównania.

Nie zrozumiałe jest zdanie na str. 42:

„W celu uniknięcia pomyłki przy wyborze siły rotatora do nakreślenia mapy użyłem R długofalowej części pasma do nakreślenia mapy użyłem R długofalowej części pasma 1B widma, wykreślonego ze szerokością półwkową przedziału równą 0,4 eV, danego konformeru. ... Przedstawione wartości zostały przeskalowane razy 0,173 (tj. średni współczynnik skalujący R dla związków z grupą benzhydrylową).”

Pewne wątpliwości budzi podpis pod rysunkiem 3 (str 41) mapa względnych różnic energii elektronowych (kcal/mol) Ph_2CH_2 w funkcji kątów θ . – Czy rzeczywiście nie uwzględniono na rysunku wkładów do energii pochodzących z odpychania jąder? Jeśli tak to w jakim celu.

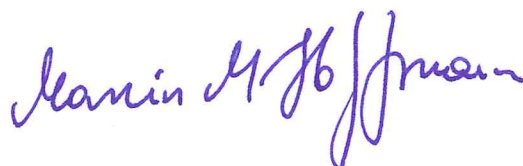
Uwagi natury redakcyjnej

Praca napisana jest poprawną polszczyzną. Nieliczne wyjątki, jak trudno akceptowalne: „stan bardziej lub mniej energetyczny” (str. 17), „pasma absorpcji scentrowane w okolicach” (str. 11), „wiązania ukośne do płaszczyzny pierścienia” (str. 12), „metody z nurtu DFT” (str 13), „zmierzenie widma” (str. 31) nie wpływają na tę pozytywną ocenę.

Nieuniknionych oczywistych omyłek pisarskich jest stosunkowo mało, np.: „racemat ... została wprowadzona do obrotu” (str. 12), „widma ECD enencjomerów leczy nie zbadano” (str 28), „ciekawym zastosowanie” (str 33), „grupa ... wykazuj” (str. 51), symbole stopni [zamiast procentów] w tabelach 8 i 10 (str. 51, 54). Na str. 16 użyto skrót „edmp”, którego nie ma go na liście skrótów przedstawionej przez Autora rozprawy. Usterki te jednak nie wpływają istotnie na pozytywną ocenę pracy.

Ocena końcowa

W podsumowaniu mojej oceny rozprawy doktorskiej pana magistra Jacka Ściebury chcę przede wszystkim stwierdzić, że prezentowany dorobek naukowy rozprawy oceniam bardzo wysoko. Biorąc pod uwagę niewątpliwe walory rozprawy doktorskiej i udane połączenie użycia technik obliczeniowych i eksperymentalnych, oceniam rozprawę doktorską pana magistra Jacka Ściebury jako ważny wkład do naszej wiedzy o stereochemii. Oceniam, że rozprawa ta spełnia zwyczajowe i ustawowe wymogi, stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę zatem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie pana magistra Jacka Ściebury do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, which appears to read 'Stanisław Hoffmann'.