

Prof. dr hab. Mirosław Szafran
Wydział Chemii UAM
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

RECENZJA

Rozprawy habilitacyjnej dr inż. Jadwigi Anny Lorenc

p. t. „Właściwości spektroskopowe i strukturalne aminowych i nitrowych pochodnych pirydyny, ich N-tlenków i soli”.

1. Ocena rozprawy habilitacyjnej

Przedstawiona do recenzji rozprawa habilitacyjna jest monotematycznym cyklem 12 publikacji poprzedzonych pięćdziesięciotrzystronicowym wprowadzeniem. Publikacje te ukazały się w dobrych, recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym: *Journal Raman Spectroscopy* (4), *Journal of Molecular Structure* (3), *Vibrational Spectroscopy* (2), *Chemical Physics* (2), *Spectrochimica Acta A* (1). Dwie prace są mono-autorskie, a w pozostałych uczestniczyło 19 współautorów. Jak wynika z załączonych oświadczeń współautorów ich łączny wkład nie przekracza 30%.

Podstawowym obiektem badań były 2-aminopirydyny i ich alkilowe pochodne zawierające grupę nitrową w pozycjach meta i para oraz grupę metylową w różnych pozycjach pierścienia. Opisano także N-tlenki 2-etyloamino-4-nitropirydyn z grupami metylowymi w pozycjach 3 i 5, oraz trzy kompleksy amin z kwasami p-hydroksybenzoesowym, trifluorooctowym i selenowym. Wszystkie związki, w liczbie 21, były syntezowane przez autorów publikacji. Wiele z tych związków otrzymano po raz pierwszy.

Głównymi celami naukowymi prac przedstawionych jako rozprawę habilitacyjną było określenie struktur badanych związków, oddziaływań wewnątrz- i między-cząsteczkowych, wpływu wiązań wodorowych na struktury i właściwości spektroskopowych badanych związków. W badaniach zastosowano dyfrakcję rentgenowską, skaningową dyfrakcję kalorymetryczną (DSC), spektroskopie absorpcyjną IR, Ramana, elektronową UV/VIS i fluorescencyjną oraz obliczenia B3LYP i MPW1PW91 z bazami 6-31G(d,p) lub 6-311++G(d,p).

Wynikiem badań krystalograficznych jest określenie struktur w następujących związkach: p-hydroksybenzenosulfonian 2-aminopirydyniowy (APBS), wodoroselenian 2-amino-5-chloropirydyniowy, trójfluorooctan 2-amino-4-metylo-3-nitropirydyniowy, N-tlenku 2-N-etyloamino-3-metylo-4-nitropirydyny i N-tlenku 2-N-etyloamino-5-metylo-4-nitropirydyny. Pomiar spektroskopowe UV/VIS wykonano dla 7 związków a dla pozostałych pomiary FTIR i FT-Ramana. Dla wszystkich związków wykonano obliczenia metodami

chemii kwantowej na poziomie B3LYP i MPW1PW91 w bazach 6-31G(d,p) lub 6-311++G(d,l). Przeanalizowano geometrie wiązań wodorowych N-H...O i N-H...N dla 5 badanych związków i ich wpływ na widma absorpcyjne.

Z wyników przedstawionych w rozprawie Habilitantka wyciągnęła szereg interesujących wniosków dotyczących struktur, równowag tautomerycznych, wiązań wodorowych i danych spektroskopowych badanej klasy związków. Wartościowa jest analiza wpływu podstawników na strukturę i właściwości spektroskopowe oraz rozkład gęstości elektronów na wybranych atomach. Na wyróżnienie zasługują opisane przemiany fazowe w pochodnych pirydyny uzyskane z pomiarów DSC i skorelowane ze zmianami absorpcji w widmach IR i Ramana w zakresie temperatur 4 – 293° K. Interesujące są widma Ramana w świetle spolaryzowanym kryształu 2-adamantyloamino-5-nitropirydyny. Niektóre pochodne z badanych związków są potencjalnie bioaktywne i znajdują zastosowanie jako antybiotyki, cytostatyki, środki antygrzybiczne lub antykonwulsyjne. Przedstawione prace dowodzą, że Habilitantka ma własną tematykę badawczą i rokuje Jej dalszy rozwój naukowy.

Obliczone częstości FTIR są skalowane przez dwa lub trzy parametry (0.96, 0.97 i 0.98) i porównane z danymi zmierzonymi. Dla pięciu związków policzono PED.

Przedstawione badania mają słabe punkty. Pierwszy z nich to brak widm związków deuterowanych. Efekt izotopowy deuteru pozwala zweryfikować przypisanie drgań rozciągających i deformacyjnych grup OH i NH. Druga kwestia dyskusyjna to problem skalowania widm obliczonych. Widma eksperymentalne są anharmoniczne a policzone harmoniczne. Dalsza różnica między tymi widmami to różne stany skupienia. Widma mierzono w stanie krystalicznym a policzono w stanie gazowym. W konsekwencji pasma w widmach obliczonych są przy wyższych liczbach falowych w porównaniu z danymi doświadczalnymi. Dlatego widma obliczone wymagają skalowania. Stosowane są dwie metody skalowania. Autorzy w swoich pracach zastosowali skalowanie parametrowe i w jednej pracy [J. Lorenc, *Vib. Spectrosc.* 61 (2012) 112] jest wspomniane skalowanie metodą równania, $\nu_{\text{scaled (exp)}} = a + b \nu_{\text{calculated}}$, którą opracował M. Alcolea Palafox (*Int. J. Quantum Chem.* 77 (2000) 661, *Spectrochim. Acta A* 58 (2002) 411). W mojej opinii skalowanie równaniem, jest bardziej obiektywne. W tabelach publikowanych prac nie zamieszczono kolumn z nieskalowanymi częstościami i obliczonymi intensywnościami pasm. Brakuje także wartości energii i momentów dipolowych. Przy powtarzaniu obliczeń takie dane są istotne i informują czy uzyskane wyniki zostały dokładnie odtworzone. Dlaczego dla większości syntezowanych związków nie podano temperatur topnienia, tylko wyniki analiz elementarnych (zawartość procentową C, N i H)?

2. Opinia o dorobku naukowym

Habilitantka opublikowała łącznie 32 prac, w tym 28 po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych, z czego 12 prac wchodzi w skład rozprawy habilitacyjnej.

W pracach niezaliczanych do rozprawy habilitacyjnej opisano syntezy 2-amino-4-nitropirydyn, ich alkilowych pochodnych oraz ich N-tlenków. Opisano także syntezy imidazolo-pirydyn, dwunitro-azo i hydrazo-pirydyn oraz 5 złożonych związków nieorganicznych. Dla wielu wymienionych związków wykonano pomiary widm IR.

Interesujące są wykonane pomiary ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR podstawionych 2-amino-4-nitropirydyn i ich N-tlenków (Spectrochim. Acta Part A 58 (2002) 1425) i skorelowane z policzonymi przesunięciami chemicznymi na poziomie GIAO/DFT.

Dr inż. J. Lorenc wyniki swoich badań przedstawiła na 5 Zjazdach Polskiego Towarzystwa Chemicznego i 7 Konferencjach Międzynarodowych.

Habilitantka ma bogatą działalność dydaktyczną. Prowadziła ćwiczenia, seminaria i wykłady z chemii i biochemii dla studentów II roku na Wydziale Inżynieryjno-Ekonomicznym Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu oraz na studiach niestacjonarnych w filii Akademii Ekonomicznej w Kłodzku. W latach 2011-2012 była opiekunem naukowym studentów I stopnia Wydziału Inżynieryjno-Ekonomicznego Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu.

Dr inż. J. Lorenc otrzymała dwukrotnie nagrodę Rektora Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu za osiągnięcia naukowe.

W podsumowaniu stwierdzam, iż z przedstawionych do recenzji dokumentów dr inż. Jadwiga Anna Lorenc jawi się jako dojrzały badacz naukowy, a przedstawiona rozprawa habilitacyjna spełnia warunki zwyczajowe i te określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym – Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zm. w Dz. U. Z 2005 roku, Nr 164, poz. 1365. Stawiam wniosek o dopuszczenie Jadwiga Anna Lorenc do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Poznań, 30 stycznia 2013

Mirosław Szafran