



Poznań, 16. 06. 2016

prof. dr hab. Andrzej Maciejewski
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

**Ocena osiągnięcia naukowego dr inż. Doroty Prukały
pt. "Badanie fotoidukowanych procesów zachodzących w solach
hydroksystilbazoliowych oraz pochodnych alloksazyn w zależności od polarności i pH
środowiska" oraz Jej dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego dokonana
na potrzeby postępowania habilitacyjnego**

Dr inż. Dorota Prukała jest absolwentem Politechniki Poznańskiej, gdzie w roku 1989 przedstawiła pracę magisterską pt.: "Badanie właściwości elektrostatycznych wybranych IV-rzędowych soli amoniowych", wykonaną pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Juliusza Pernaka. Bezpośrednio po ukończeniu studiów została zatrudniona na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, gdzie pracuje do tej pory. W roku 1997 uzyskała stopień doktora nauk chemicznych, na podstawie rozprawy doktorskiej pt.: "Synteza i właściwości fizykochemiczne potencjalnie biologicznie czynnych N-podstawionych pochodnych aminokwasów", wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Elżbiety Wyrzykiewicz. Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora Pani dr inż. Dorota Prukała została zatrudniona na etacie adiunkta. W latach 1989-2006 pracowała w Zakładzie Spektrometrii Masowej Związków Organicznych. Od 2006 roku pracuje w Pracowni Fotochemii Stosowanej, którą kieruje prof. dr hab. Marek Sikorski.

Przedstawiona mi dokumentacja jest od strony formalnej pełna, spełnia wymogi ustawowe i nie budzi moich zastrzeżeń. Dokumentacja została przygotowana bardzo starannie, co ułatwia Jej ocenę.

Ocena osiągnięcia habilitacyjnego

Osiągnięcie naukowe przedstawione przez dr inż. Dorotę Prukałą to cykl 10 publikacji powiązanych tematycznie. Ukazały się one w bardzo dobrych i dobrych czasopismach międzynarodowych, w większości o wysokim indeksie cytowania. Zgodnie z wymogami Ustawy dr inż. Dorota Prukała szczegółowo określiła swój wkład w każdą z prac stanowiącą osiągnięcie naukowe i dostarczyła oświadczenia współautorów określające ich wkład. We wszystkich publikacjach wkład dr inż. Doroty Prukały jest dominujący. Jasno określiła cele naukowe swojego osiągnięcia, przedstawiła uzyskane wyniki wraz z interpretacją, a także zaproponowała potencjalne wykorzystanie swoich wyników. Celem naukowym badań objętych postępowaniem habilitacyjnym była analiza właściwości spektralnych i fotofizycznych wybranych pochodnych (E)-hydroksystilbazolu, zarówno hemicyjanin jak i merocyjanin, oraz pochodnych związków aromatycznych o strukturze alloksazyn i 5-deazaalloksazyn.

Badania właściwości spektralnych, absorpcyjnych i emisyjnych oraz właściwości fotofizycznych, szczególnie badania solwatochromowe, prowadzono do tej pory dla wielu hemicyjanin i merocyjanin. Stosowano je wielokrotnie jako sondy molekularne. Znane są jako związki, dla których otrzymano bardzo duży efekt solwatochromowy. Silne przesunięcie długofalowego pasma w widmie absorpcji tych związków w stronę krótkofalową obserwowane wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika, tłumaczono najczęściej znacznym zmniejszeniem momentu dipolowego w wyniku wzbudzenia, pomijając wpływ tworzenia wiązań wodorowych z rozpuszczalnikiem. Ponadto obserwowany w widmach absorpcji stilbazoli tak zwany odwrócony solwatochromizm jest przedmiotem wielu badań, ale i kontrowersji co do jego pochodzenia. W badaniach procesów dimeryzacji i agregacji merocyjanin prowadzonych w zakresie stężeń 10^{-5} - 10^{-7} mol·dm⁻³ obserwowano zmiany w widmach absorpcji, w szczególności wybudowywanie się długofalowego pasma. Jego intensywność silnie rosła wraz ze zmniejszaniem stężenia. Na tej podstawie pasmo krótkofalowe przypisano dimerom typu H, a pasmo długofalowe przypisano monomerom. Jednak w badaniach solwatochromowych merocyjanin wpływ stężenia był pomijany także przy stosowaniu dużych stężeń i niepolarnych rozpuszczalników. Z uznaniem należy podkreślić, że w pracach H1-H4 dr inż. Dorota Prukała stosowała bardzo małe stężenia hemicyjanin i merocyjanin oraz polarne rozpuszczalniki o $\epsilon > 10$. Gwarantowało to obecność jedynie monomerów, w całym zakresie stosowanych stężeń. Dzięki temu mogła Ona zbadać rzeczywisty wpływ pH i polarności rozpuszczalnika na procesy zachodzące w solach

hydroksystilbazoliowych oraz w pochodnych alloksazyn, w wyniku absorpcji światła, bez obecności dimerów.

Do najważniejszych osiągnięć dr inż. Doroty Prukały zawartych w osiągnięciu habilitacyjnym zaliczam:

- Wykazanie silnego wpływu śladów wody i zanieczyszczeń kwaśnych na obecność dodatkowego długofalowego pasma w widmie absorpcji stilbazoli. Przyczyną pojawienia się tego pasma, jak wykazała dr inż. Dorota Prukała, jest protonowanie cząsteczeki obserwowane w obecności zarówno śladów wody jak i zanieczyszczeń o właściwościach kwasowych obecnych w rozpuszczalniku. Jak silny może być to wpływ pokazała na przykładzie widma absorpcji chlorku (E)-1-(4-chlorobenzyl)-4-(4'-hydroksystyrylo)pirydyniowy (Rys. 5 str. 17) [H1] i [H2]. Wyjaśnienie pochodzenia długofalowego pasma w widmach absorpcji uważam za bardzo ważne, ponieważ z reguły uważa się, że bardzo mała ilość wody i innych śladowych zanieczyszczeń nie wpływa istotnie na obecność i położenie pasm w widmach absorpcji i emisji badanych związków.

Wyniki otrzymane przez dr inż. Dorotę Prukałę wskazują na to, że obserwowany, nierzadko znaczny, wpływ rozpuszczalnika na wartość stałej dimeryzacji hemicyjanin i merocyjanin mógł pochodzić od tworzenia przez te związki kompleksów z cząsteczkami wody lub kwaśnych zanieczyszczeń. W oparciu o te wyniki należy wyciągnąć ważne wnioski, że aby prowadzić badania procesów dimeryzacji i agregacji konieczne jest wyjątkowo staranne odwadnianie i usuwanie z nich zanieczyszczeń, szczególnie o właściwościach kwasowych. Dotyczy to nie tylko hemicyjanin i merocyjanin, ale wszystkich związków, które tworzą dimery i większe agregaty, a zarazem łatwo ulegają protonowaniu, zarówno w stanie podstawowym jak i w stanach wzbudzonych. Dlatego uważam, że przedstawiona w rozprawie habilitacyjnej metodyka badań, w której (ilościowo) określa się zawartość wody w stosowanym rozpuszczalniku, powinna być powszechnie stosowana, szczególnie w zakresie małych stężeń ($10^{-5} - 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$).

- Wykazanie wpływu pH na obecność i położenie długofalowego pasma w widmie absorpcji i widmie emisji pochodzących od protonowanej i deprotonowanej formy chlorku (E)-1-(4-chlorobenzyl)-4-(4'-hydroksystyrylo)pirydyniowego. Zbadanie wpływu pH na właściwości spektralne i fotofizyczne tego związku [H3].
- Wyznaczenie wartości pKa dla stanów podstawowych i pKa* dla stanów wzbudzonych. Istnieje wiele przykładów związków, których właściwości kwasowo-zasadowe ulegają znacznej zmianie w wyniku wzbudzenia elektronowego, a wartości pKa* różne różnią się

wyraźnie od pKa.. Prawidłowe wyznaczenie tych wartości oraz analiza równowag kwasowo-zasadowych dla badanych w osiągnięciu habilitacyjnym związków nie jest zadaniem prostym. Dlatego na podkreślenie zasługuje opracowanie przez dr inż. Dorotę Pukałę metodyki badań, zarówno pomiarów jak i obliczania wartości pKa*, równowag protonacji/deprotonacji hemicyjanin hydroksystilbazoliowych w singletowym stanie wzbudzonym, o bardzo krótkim czasie życia [H3] i [H4].

- Zastosowanie (po raz pierwszy) korelacji pomiędzy wieloparametrową skalą Catalán'a a skalą polarności rozpuszczalników w funkcji Δf , pozwalające na prawidłowe oszacowanie zmian momentów dipolowych cząsteczek w singletowym stanie wzbudzonym, w rozpuszczalnikach oddziałujących zarówno niespecyficznie, jak i specyficznie [H4] i [H5].
- Zbadanie reakcji protonacji/deprotonacji lumichromu (7,8-dimetyloalloksazyny) oraz jego wybranych pochodnych w stanie podstawowym i w singletowym stanie wzbudzonym przy użyciu technik stacjonarnych i pomiarów czasowo-rozdzielczych [H8].
- Zbadanie (po raz pierwszy) reakcji protonacji/deprotonacji 5-deazaalloksazyny, jej metylowych pochodnych i 5-deazaizoalloksazyny. Wyznaczenie równowag protonacji/deprotonacji dla tych związków w stanie podstawowym i w singletowym stanie wzbudzonym [H9] i [H10].
- Opisanie procesu podwójnego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym, zarejestrowanego po raz pierwszy dla cząsteczki 5-deazaalloksazyny w obecności kwasu octowego [H5].

Ocena całkowitego dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego

Dr inż. Dorota Pukała jest współautorem aż 66 publikacji naukowych. Spośród nich 44 prace zostały opublikowane w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR). Dr inż. Dorota Pukała jest jedynym autorem 6 publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz 5 publikacji spoza listy JCR, jednocześnie jest autorem do korespondencji lub pierwszym autorem aż 26 prac. Jest też współautorem 50 komunikatów zjazdowych prezentowanych na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Sumaryczny Impact Factor Jej publikacji, według bazy JCR, wynosi 83,645. Średni IF na pracę to 1,90. Całkowita liczba cytowań według Web of Science, podana do marca 2016 roku, wynosi 158, (bez autocytowań 114), a indeks Hirscha według Web of Science, $h=6$.

Należy podkreślić, że dr inż. Dorota Pukała zdobyła gruntowne wykształcenie zarówno z chemii organicznej jak i chemii fizycznej. Ma duże doświadczenie i umiejętności w zakresie syntezy i oczyszczania związków organicznych. Dr inż. Dorota Pukała w badaniach

naukowych stosuje różnorodne metody badawcze (UV-VIS, MS, IR, NMR) i techniki pomiarowe. Jest wysokiej klasy specjalistą w zakresie spektrometrii masowej oraz spektroskopii elektronowej absorpcyjnej i emisyjnej. Metody spektroskopowe, tak stacjonarne jak i rozdzielcze w czasie, stosowała prowadząc od 2006 roku badania fotofizyczne i fotochemiczne różnych związków organicznych, szczególnie stilbazoli i alloksazyn. Na szczególne podkreślenie zasługuje szerokie, także niekonwencjonalne, wykorzystanie spektroskopii emisyjnej. Dla uzyskania możliwie pełnej i wiarygodnej interpretacji wyników badań umiejętnie korzysta z obliczeń teoretycznych.

Pani dr inż. Dorota Prukała współpracuje z kilkoma ośrodkami badawczymi krajowymi i zagranicznymi. Dwukrotnie odbyła krótkie staże zagraniczne. Była promotorem pomocniczym w przewodzie doktorskim mgr. Mateusza Gierszewskiego, który w 2015 roku obronił pracę pt.: "Spektroskopia i fotofizyka pochodnych 5-dezalloksazyny. Ujęcie eksperymentalne i teoretyczne". Dr inż. Dorota Prukała sprawowała opiekę merytoryczną i techniczną nad 12 studentami przygotowującymi prace magisterskie. Uczestniczyła, jako główny wykonawca lub wykonawca w 5 projektach naukowych finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz Narodowe Centrum Nauki.

Rozległa wiedza i doświadczenie dr inż. Doroty Prukały pozwala Jej prowadzić różne zajęcia dydaktyczne. Prowadziła ćwiczenia laboratoryjne i fakultatywne, seminaria i proseminaria (także w języku angielskim) zarówno z chemii organicznej, biochemii, chemii polimerów jak i chemii fizycznej, spektroskopii i fotochemii.

Konkluzja

Moja ocena zarówno merytoryczna jak i formalna całkowitego dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego dr inż. Doroty Prukały jest zdecydowanie pozytywna.

Habilitantka w zupełności spełnia wszelkie wymogi formalne i zwyczajowe stawiane kandydatom do uzyskania stopnia doktora habilitowanego. Uważam, że dr inż. Dorota Prukała jest w pełni ukształtowanym badaczem, potrafiącym samodzielnie stawiać i rozwiązywać istotne i trudne problemy naukowe. Jej dorobek naukowy jest znaczący, zawiera szereg oryginalnych i wartościowych wyników. W moim przekonaniu na szczególną uwagę zasługują publikacje, wchodzące w skład osiągnięcia habilitacyjnego, w których dr inż. Dorota Prukała wykazuje silny wpływ zarówno pH środowiska jak i zanieczyszczeń o małym i bardzo małym stężeniu (w tym wody) na wyniki badań spektralnych i fotofizycznych.

Zatem na podstawie Art. 16 Ustawy ust. 1 i 2 z dnia 14 marca 2003 roku (z późniejszymi zmianami) „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie

sztuki" oraz dodatkowo na podstawie pozytywnej oceny osiągnięć dr inż. Doroty Pukały dokonanej zgodnie z kryteriami ujętymi w rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 1 września 2011 roku (Dz. U. Nr 196, poz 1165) w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego z pełnym przekonaniem popieram wnioski o nadanie dr inż. Dorocie Pukale stopnia doktora habilitowanego w zakresie nauk chemicznych.

Andrzej Maciejewski