



Prof. dr hab. Aleksander Filarowski

Wrocław, 2023-08-17

Zakład Chemii Fizycznej

Wydział Chemii,

Uniwersytet Wrocławski

Recenzja rozprawy doktorskiej magistra Sergeia Molchanova pt.:
„Badania równowagi w roztworach na podstawie rozbieżności parametrów
NMR obliczonych i obserwowanych”.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pana magistra Sergeia Molchanova została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Promotorem pracy doktorskiej był Pan Profesor doktor habilitowany inżynier Adam Gryff-Keller.

Rozprawa doktorska Pana Sergeia Molchanova dotyczy opracowania metody wyznaczania udziałów poszczególnych form izomerycznych w stanie równowagi w roztworze metodą spektroskopii NMR oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych. Cel pracy niewątpliwie jest interesujący i ważny w rozwoju badań efektów dynamicznych metodą spektroskopii NMR.

Doktorant przedstawił wyniki swoich badań w postaci spójnego tematycznie zbioru czterech współautorskich artykułów [1-4] opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych ACS, w dwóch pracach jest on pierwszym autorem. Rozprawa doktorska stanowi zwięzły przegląd tych czterech publikacji. Integralną część rozprawy stanowi zbiór publikacji do niej załączony. Rozprawa doktorska zawiera streszczenie rozprawy doktorskiej w językach polskim i angielskim (cztery strony), spis treści (jedna strona), spis publikacji (4 strony), wstęp, cel i zakres pracy (5 stron), opis publikacji (20 stron), podsumowanie i wnioski (dwie strony), wykaz skrótów i literatura (1 strona). Rozprawa zawiera również dwa załączniki: kopie publikacji wchodzących w skład rozprawy i oświadczenia współautorów. Strona redakcyjna dysertacji jest przedstawiona starannie i dobrane rysunki, ilustrujące rozwiązywane zagadnienia, nie stanowią zastrzeżeń.

W rozdziale „Wstęp, cel i zakres pracy” rozprawy doktorskiej Autor przedstawił zagadnienie naukowe i metodę, na podstawie której oceniał udziały poszczególnych form konformacyjnych pochodnych formylocykloheksano-1,3-dionu, opisywał równowagi w

roztworze pomiędzy solwatami wybranych zasad azotowych, charakteryzował równowagi w roztworze pomiędzy poszczególnymi konformacjami cynchonidyny oraz problemy solwatacji amidów. Następnie, w rozdziale „Opis publikacji” Autor przedstawił analizę swoich wyników uzyskanych za pomocą zaproponowanej metody. W podsumowaniu (strony 40 i 41) Autor przedstawił zalety i możliwości zastosowania opracowanej metody.

Za najważniejsze osiągnięcia przedstawionej rozprawy doktorskiej uważam:

Po raz pierwszy wyznaczono ilościowy udział form tautomerycznych *egzo* i *endo* pochodnych formylocykloheksano-1,3-dionu z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym na podstawie widm eksperymentalnych oraz obliczonych stałych ekranowania metodą B3LYP/6-311(2d,p) w fazie gazowej i ciekłej (opis rozpuszczalników w przybliżeniu PCM). Korzystając z metody badawczej opartej na obliczeniach kwantowo-mechanicznych Autor oszacował udział formy *endo*-enolowej na 87%, wynik ten potwierdził pomiarami widm NMR. Tu warto podkreślić szczególne znaczenie przeprowadzonych badań. Pochodna formylocykloheksano-1,3-dionu (2-[2-nitro-4-(trifluorometylo)benzoilo] cykloheksano-1,3-dion) jest stosowana w leczeniu tyrozynemii i możliwość wyznaczenia przewagi określonej formy w roztworze pozwoli na projektowanie nowych bardziej skutecznych leków.

Kontynuując badania biologicznie aktywnych układów, Autor wybrał pochodne uracylu, które tworzą międzycząsteczkowe wiązania wodorowe z cząsteczkami DMSO. Autor z powodzeniem zastosował różne modele do oceny stopnia solwatacji wybranych pochodnych uracylu z cząsteczkami rozpuszczalnika, opracowując metodę analityczną. Stosując model wielocząsteczkowego otoczenia badanych układów („supercząsteczka”), pokazał dobrą zgodność doświadczalnych i obliczonych wartości przesunięcia chemicznego dla szeregu amidów, przy uwzględnieniu dimeryzacji badanych cząsteczek, czym udowodnił poprawność stosowanego podejścia.

Precyzyjnie opisał widma NMR cynchonidyny, skomplikowanego z punktu widzenia równowag izomerycznych układu, wykorzystując trzy modele w opracowanej metodzie.

Za najważniejsze osiągnięcie Autora rozprawy doktorskiej uważam opracowanie metody, opartej na obliczeniach kwantowo-mechanicznych i pomiarach widm NMR, pozwalającej ilościowo opisać udział poszczególnych form izomerycznych obserwowanych w roztworze.

Warto podkreślić, że Autor rozprawy doktorskiej skutecznie wykorzystywał podejście komplementarne w swoich badaniach różnorodnych układów wykorzystując metody chemii kwantowej i doświadczenia tradycyjnego.

Na uznanie zasługuje bardzo duży sumaryczny dorobek publikacyjny Pana magistra S. Molchanova, który składa się z dwudziestu trzech publikacji w recenzowanych czasopismach z tak zwanej listy filadelfijskiej.

W przedstawionej rozprawie doktorskiej nie znalazłem błędów merytorycznych. Podkreślam również, że dysertacja doktorska przedstawiona przez Pana magistra S. Molchanova stanowi oryginalne rozwiązanie postawionego problemu, co świadczy o głębokiej znajomości przez Autora prezentowanego tematu badawczego. Ponadto jestem przekonany, że przedstawione wyniki przyczynią się do rozwoju badań z wykorzystaniem metody spektroskopii NMR. Po analizie rozprawy doktorskiej i dorobku naukowego Pana magistra Sergeia Molchanova stwierdzam, że jest on badaczem przygotowanym do samodzielnej pracy naukowej.

Uważam, że przedstawiona rozprawa Pana magistra Sergeia Molchanova spełnia warunki określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jedn. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 z późn. zm.) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1669 z późn. zm.) – i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pana magistra Sergeia Molchanova do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie chemia.

A. Filarowski

prof. dr hab. Aleksander Filarowski