



Wrocław 29.01.2025 r.

dr hab. Aneta Jezierska, prof. UWr
Wydział Chemii
Uniwersytet Wrocławski
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
tel.: +48 71 3757224
e-mail: aneta.jezierska@uwr.edu.pl

Recenzja dorobku naukowego dr inż. Agnieszki Kąckiej-Zych oraz Jej osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę przewodu habilitacyjnego zatytułowanego: „Wybrane aspekty fizykochemii estrów kwasów nitronowych” sporządzona na prośbę Komisji Uniwersytetu Łódzkiego do spraw stopni naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne

Recenzja dotyczy wniosku złożonego 22.07.2024 r. o przeprowadzenie postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie Nauk Ścisłych i Przyrodniczych w dyscyplinie Nauk Chemicznych, który Kandydatka złożyła na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (ul. Tamka 12, 91-403 Łódź) za pośrednictwem Rady Doskonałości Naukowej (Plac Defilad 1, 00-901 Warszawa).

• Sylwetka naukowa Habilitantki – informacje ogólne

Pani dr inż. Agnieszka Kącka-Zych ukończyła studia na Politechnice Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki, na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej (na kierunku Inżynieria Chemiczna i Procesowa) i uzyskała tytuł zawodowy inżyniera w 2013 r. na podstawie pracy dyplomowej zatytułowanej: „Materiałowy recykling srebra w procesie Meyera” wykonanej pod kierunkiem Pana dr hab. inż. Radomira Jasińskiego. Kontynuowała studia na Politechnice Krakowskiej na tym samym Wydziale, ale na kierunku Technologia Chemiczna. Tytuł zawodowy magistra otrzymała w 2014 r. na podstawie pracy dyplomowej zatytułowanej: „Reakcja [2+3] cykloaddycji dipodstawionych analogów diazometanu do wybranych sprzężonych nitroalkenów”, której promotorem był również Pan dr hab. inż. Radomir Jasiński. W 2018 r. uzyskała stopień naukowy doktora również na Politechnice



Krakowskiej na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej na podstawie rozprawy doktorskiej zatytułowanej: „Teoretyczne studia nad mechanizmem eliminacji kwasów karboksylowych z estrów nitroalkoholi”. Promotorem rozprawy doktorskiej był również Pan dr hab. inż. Radomir Jasiński, prof. PK. W latach 2014-2017 Pani dr inż. była zatrudniona na stanowisku Starszego Referenta Technicznego na Politechnice Krakowskiej na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej. Od października 2016 r. do czerwca 2017 r. była zatrudniona w Centrum Pedagogiki i Psychologii Politechniki Krakowskiej. Następnie od października 2017 r. do grudnia 2018 r. była zatrudniona na stanowisku Asystenta naukowo-dydaktycznego na Politechnice Krakowskiej na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej. Od stycznia 2019 r. do chwili obecnej jest zatrudniona na stanowisku Adiunkta badawczo-dydaktycznego na Politechnice Krakowskiej na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej. Jak wynika z historii studiów i zatrudnienia, Pani dr inż. Agnieszka Kącka-Zych swoją działalność naukową, jak i dydaktyczną związała z Politechniką Krakowską.

• Ocena działalności naukowej Habilitantki

Pani dr inż. Agnieszka Kącka-Zych jest współautorką 36 publikacji naukowych, a także dwóch monografii naukowych (Elementy preparatyki organicznej ISBN: 978-83-88100-78-9, RTN, Radom (2016) oraz Elementy preparatyki organicznej i heteroorganicznej, wyd. 2 rozszerz., Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin (2018)). Przed uzyskaniem stopnia doktora Habilitantka była współautorką 12 publikacji naukowych (strony 4-6 w „Wykazie dorobku naukowego”) , natomiast po uzyskaniu stopnia doktora w latach 2018-2024 ukazały się 24 prace (strony 2-4, w „Wykazie dorobku naukowego”). Dane te jednak różnią się od informacji zawartych na stronie 14 „Wykazu dorobku naukowego” i te rozbieżności skłoniły Recenzenta do dalszych poszukiwań w Web of Science, gdzie doszukałam się dodatkowych publikacji:

- A DFT study on the molecular mechanism of the conjugated nitroalkenes polymerization process initiated by selected unsaturated nucleophiles. Agnieszka Kącka-Zych, Radomir Jasiński. *Theor. Chem. Acc.* **2020**, 139, 119.



- Regioselectivity, stereoselectivity, and molecular mechanism of [3 + 2] cycloaddition reactions between 2-methyl-1-nitroprop-1-ene and (Z)-C-aryl-N-phenylnitrones: a DFT computational study. Ewa Dresler, Agnieszka Kącka-Zych, Magdalena Kwiatkowska, Radomir Jasiński. *J. Mol. Model.* **2018**, 24, 329.
 - Clean and molecularly programmable protocol for preparation of bis-heterobiaryl systems via a domino pseudocyclic reaction as a valuable alternative for TM-catalyzed cross-couplings. Przemysław Woliński, Agnieszka Kącka-Zych, Oleg M. Demchuk, Agnieszka Łapczuk-Krygier, Barbara Mirosław, Radomir Jasiński. *J. Clean. Prod.* **2020**, 275, 122086.
- oraz dwóch innych wydanych przez polskich wydawców:
- New implementations of Meyer process (Nowe realizacje procesu Meyera). Kącka, A., Dresler E., Jasiński, R. *Przem. Chem.* **2016**, 95, 2334-2337.
 - Sprzężone nitroalkeny jako komponenty nieuzgodnionych reakcji Dielsa-Aldera – najnowsze doniesienia. Ewa Jasińska, Ewa Dresler, Agnieszka Łapczuk-Krygier, Agnieszka Kącka, Ewa Nowakowska-Bogdan, Radomir Jasiński. *CHEMIK* **2015**, 69 (7), 395.

Publikacje Habilitantki ukazały się w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, takich jak np.: *J. Mol. Graph. Model.*, *Molecules*, *J. Clean. Prod.*, *J. Comput Chem.*, *New J. Chem.*, *Int. J. Quantum Chem.*, *J. Mol. Struct.*, *Theor. Chem. Acc.*, *Current Chem. Lett.* (więcej informacji na temat czasopism, w których Habilitantka publikowała wyniki prac badawczych można znaleźć w „Wykazie dorobku naukowego”). Wartość współczynnika oddziaływania (IF) 14 prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego wynosi 52,021. Były one cytowane 153 razy według Web of Science. Index Hirscha Habilitantki wynosi H=15/14 według danych zawartych na stronie 14 „Wykazu dorobku naukowego”. Habilitantka wygłosiła w polskich jednostkach naukowych 5 wykładów na zaproszenie zatytułowanych: „Wybrane aspekty fizykochemii estrów kwasów nitronowych”. Brakuje wykładów na zaproszenie w ramach konferencji krajowych i zagranicznych. Po uzyskaniu stopnia doktora wygłosiła 5 komunikatów ustnych, a także była współautorką 19 prezentacji posterowych. Pani dr inż. Agnieszka Kącka-Zych po uzyskaniu stopnia doktora brała udział w 8 projektach, w których jeden raz pełniła rolę wykonawcy, a w pozostałych siedmiu pełniła rolę kierownika lub kierownika i wykonawcy. Była wykonawcą w projekcie zatytułowanym: „Opracowanie zielonych molekuł z biomasy lignocelulozowej dla chemii odnawialnej”



w ramach konkursu ERANet-LAC 3rd Multi-Thematic Join Call 2017/2018 (12.2020-12.2022). Była kierownikiem i wykonawcą w grantach obliczeniowych przyznanych przez Akademickie Centrum Komputerowe Cyfronet AGH w Krakowie (5 grantów) oraz kierownikiem projektów badawczych zatytułowanych:

- „Teoretyczne badania nad zastosowaniem przyjaznych środowisku technik do otrzymywania bioaktywnych nitrozwiązków – potencjalnych farmaceutyków”, który realizowała w ramach funduszu DS Politechniki Krakowskiej i finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w 2018 roku oraz
- „Reakcje hetero-Dielsa-Aldera (HDA) izobutenu do wybranych nitroalkenów”, który otrzymała w ramach subwencji na finansowanie działalności naukowej służącej rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej w 2021 roku.

Habilitantka nie wykazuje grantu/grantów otrzymanych z Narodowego Centrum Nauki lub innych organizacji/agend krajowych lub zagranicznych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora.

Po uzyskaniu stopnia doktora, Habilitantka wykazuje 3 staże naukowe odbyte w krajowych, jak i zagranicznych jednostkach naukowych:

- w *Universidad de Valencia, Departamento de Química Organica, Unidad de Investigacion Química Organica Teorica, Hiszpania* – 10 dni w 2019 r.
- w *Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie* – 2 miesiące w 2019 r.
- w *Universidad Andrés Bello, Departamento de Ciencias Químicas, Chile* – 15 dni w 2020 roku.

Wymienione powyżej staże można zaliczyć raczej do staży krótkoterminowych, a zatem w życiorysie naukowym Habilitantki brakuje stażu długoterminowego w ośrodku krajowym, bądź też zagranicznym.

Pani dr inż. Agnieszka Kącka-Zych wskazuje w „Autoreferacie” na stronach 41-45, że współpracuje zarówno z jednostkami naukowymi zagranicznymi, jak i polskimi. Współpraca ta została udokumentowana publikacjami naukowymi, a także prezentacjami konferencyjnymi.



Pani dr inż. Agnieszka Kącka-Zych została zaproszona do współpracy przez 4 komitety redakcyjne takich czasopism jak: *Chemistry, Materials, Current Chemistry Letters* i *Compounds*. Natomiast czasopismo *Chemistry of Heterocyclic Compounds* powierzyło Habilitantce rolę redaktora gościnnego (*Guest Editor*) zeszytu specjalnego zatytułowanego: „Synthesis and properties of heterocyclic compounds in the light of the quantum-chemical studies” od grudnia 2023 r. do października 2024 r. Kandydatka jest również zapraszana do recenzowania publikacji naukowych. W latach 2018-2024 wykonała 62 recenzje (strona 12 „Wykazu dorobku naukowego”) dla czasopism takich jak, np.: *RSC Adv.*, *PCCP*, *J. Mol. Struct.*, *Molecules*, *Symmetry*, *Theor. Chem Acc.*, *J. Mol. Model.*, *Struct. Chem.*

Pani dr inż. Agnieszka Kącka-Zych była również laureatką dwóch konkursów:

- na najlepszą pracę doktorską – konkurs zorganizowany przez Akademickie Centrum Komputerowe CYFRONET AGH, gdzie w 2018 r. otrzymała główną nagrodę oraz
- LIDER, gdzie otrzymała jedną z nagród dla najlepszych pracowników badawczych na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej w latach 2019-2022.

• Omówienie osiągnięcia naukowego

Przedłożony do oceny cykl 14 spójnych tematycznie publikacji naukowych stanowi podstawę osiągnięcia naukowego zatytułowanego: „Wybrane aspekty fizykochemii estrów kwasów nitronowych”. W pięciu publikacjach Habilitantka jest jedyną autorką, natomiast pozostałe publikacje są dwu- i wieloautorskie. W każdej z publikacji Kandydatka jest autorem do korespondencji. Z załączonych do wniosku oświadczeń współautorów wynika, że wkład Pani dr inż. Agnieszki Kąckiej-Zych w powstanie tych publikacji naukowych był wiodący (udziały procentowe). Wspólnym mianownikiem tych publikacji naukowych jest badanie właściwości cząsteczek i mechanizmów reakcji chemicznych zarówno z wykorzystaniem metod chemii eksperymentalnej (np. synteza, spektroskopia, badania strukturalne), jak i teoretycznej. Warto podkreślić, że Habilitantka angażowała się zarówno w badania eksperymentalne, jak również symulacje kwantowo-chemiczne. Symulacje kwantowo-chemiczne zostały oparte na Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT). W swojej pracy badawczej Habilitantka stosuje różne metody analizy struktury elektronowej, np.: Teorię Molekularnej Gęstości Elektronowej (MEDT), Funkcję Lokalizacji Elektronów (ELF), teorię Naturalnych Orbitali Wiązań (NBO), Indeks Odziaływań Niekowalencyjnych (NCI), a także molekularny



potencjał elektrostatyczny (MEP). Symulacje najczęściej prowadzone były z zastosowaniem ciągłego modelu rozpuszczalnikowego – PCM w różnych rozpuszczalnikach w zależności od problemu badawczego. Warto w tym miejscu podkreślić trafność doboru stosowanych w badaniach teoretycznych narzędzi chemii obliczeniowej.

W publikacji H1 Autorka przeanalizowała 10 wybranych acyklicznych kwasów nitronowych. W tym celu wykorzystwała różnorodne narzędzia chemii teoretycznej, takie jak Teorię Molekularnej Gęstości Elektronowej, teorię Funkcji Lokalizacji Elektronów, teorię Naturalnych Orbitali Wiązań, czy też Molekularny Potencjał Elektrostatyczny. Zastosowane metody pozwoliły na opis struktury elektronowej wybranych do badań kwasów. Symulacje kwantowo-chemiczne zostały wykonane w oparciu o Teorię Funkcjonału Gęstości na poziomie B3LYP/6-31G(d). Autorka badała wybrane kwasy nitronowe zawierające podstawniki elektronodonorowe i elektronoakceptorowe. Na podstawie wykonanych badań ustaliła, że kwasy nitronowe zawierające podstawniki elektronoakceptorowe wykazują wyższą reaktywność w reakcjach chemicznych. Natomiast obecność podstawników elektronodonorowych powoduje większą stabilność badanych związków. W kolejnej pracy H4, Autorzy analizują powstawanie estrów kwasów nitronowych – nitronatów. Jest to proces [4+3] cykloaddycji. Autorzy zbadali przebieg ścieżki reakcji pomiędzy (E)-2-arylo-1-cyjano-1-nitroetenem a (Z)-C-arylo-N-metylonitronem z zastosowaniem metod kwantowo-chemicznych. Na uwagę zasługują wymodelowane ścieżki przebiegu reakcji z wartościami funkcji termodynamicznych. Jako konkluzję tej pracy Autorzy zaproponowali sposób powstawania 7-członowych nitronatów poprzez polarny, dwustopniowy mechanizm, w którym tworzy się zwitterjonowy produkt przejściowy. Dzieje się to w środowisku nitrometanu, które zostało odtworzone poprzez aplikację modelu IEF-PCM. W pracy H3, która jest pracą wieloautorską, połączone są zarówno rezultaty badań eksperymentalnych, jak i teoretycznych. Godnym podkreślenia jest fakt, że nie tylko symulacje kwantowo-chemiczne, ale również część prac eksperymentalnych wykonała Habilitantka. Tematyka badawcza związana była z reakcjami hetero Dielsa-Aldera. Autorka wraz ze współpracownikami badała reakcje siedmiu analogów (2E)-3-arylo-1-cyjano-1-nitroetenów z izobutenem. Zaproponowała dwie możliwe ścieżki reakcji w oparciu o symulacje kwantowo-chemiczne, ale jak się okazało tylko jedna z nich była możliwa, gdyż druga była zabroniona kinetycznie,



co potwierdziły również wykonane prace eksperymentalne. Warto podkreślić, że w wyniku wykonanych prac została opracowana nowa, w pełni ekologiczna metoda otrzymywania N-tlenków (1,2)-oksazyny. Jest to cenna praca, gdyż pokazuje, że możliwe jest zaprojektowanie/przewidzenie na drodze chemii teoretycznej mechanizmów reakcji, a potem ich weryfikacja na drodze eksperymentalnej. Recenzent ma zastrzeżenie do podpisu Rysunku 2 w „Autoreferacie”. Habilitantka pisze: „według danych obliczeń ω B3LYP(PCM)/6-311+G(d)”, zdaniem Recenzenta nie jest to słuszne określenie, gdyż bardziej precyzyjnie powinno być napisane według rezultatów badań czy też symulacji kwantowo-chemicznych wykonanych na poziomie obliczeniowym ω B97X-D(PCM)/6-311+G(d) zgodnie z Rysunkiem 7 pracy H3. Publikacja H2 również dotyczy zagadnień związanych z reakcjami hetero Dielsa-Aldera. Jest to także praca eksperymentalno-teoretyczna. W pracy tej Autorka wraz ze współpracownikami badała mechanizm reakcji siedmiu pochodnych (2E)-3-arylo-1-cyano-1-nitroetenu z metylenocyklopentanem. Zauważyli oni, że reakcja przebiega w łagodnych warunkach i nie wymaga obecności katalizatora. Na podstawie wykonanych badań zauważyli, że w ramach reakcji otrzymać można jeden regioizomer. Autorzy wskazali również, że na podstawie symulacji kwantowo-chemicznych reakcje te można zaliczyć do procesów „two-stage one-step” według terminologii zaproponowanej przez Domingo. W pracy H9 Habilitantka wraz ze współpracownikiem wykonali badania kwantowo-chemiczne ścieżki reakcji (E)-1,1,1-trifluoro-3-nitrobut-2-enu z 3,3-dimetylo-2-morfolinobutenem, którą również klasyfikuje się jako reakcję hetero Dielsa-Aldera. Autorzy zauważyli, że w pierwszym etapie reakcji tworzy się zwitterjonowy produkt przejściowy, ale co ciekawe, w zależności od orientacji substratów możliwe jest utworzenie się trzech form zwitterjonowych. Jednak tylko jedna z tych form, oznaczona jako Z2 prowadzi do utworzenia acyklicznego adduktu oznaczonego jako 26. Z kolei forma zwitterjonowa Z1 prowadzi do utworzenia produktu oznaczonego jako 22 (6-członowego nitronatu). Jak wskazują Autorzy, analiza wykonana według Teorii Ewolucji Wiązań (BET) potwierdziła stopniowy, zwitterjonowy mechanizm tych reakcji. Według wyników uzyskanych z analizy BET reakcje hetero Dielsa-Aldera pomiędzy (E)-1,1,1-trifluoro-3-nitrobut-2-enem a 3,3-dimetylo-2-morfolinobutenem można podzielić na trzy różne grupy, co związane jest ze zrywaniem/tworzeniem się wiązań w substratach reakcji. Autorka pisze w „Autoreferacie”:



„Obliczenia kwantowochemiczne B3LYP(PCM)/6-31++G(d,p) wykazały, że w pierwszym etapie analizowanej reakcji następuje utworzenie zwitterionowego intermediatu (I)” – według Recenzenta lepiej byłoby napisać: Wyniki symulacji kwantowo-chemicznych na poziomie obliczeniowym B3LYP(PCM)/6-31++G(d,p) wykazały, że w pierwszym etapie analizowanej reakcji następuje utworzenie zwitterjonowego produktu przejściowego. W publikacji H8 Habilitantka bardzo szczegółowo analizuje ścieżki reakcji halogenonitroalkenów z karbenem, gdzie jako produkty otrzymuje się 5-członowe nitronaty. Jednak oprócz mechanizmu cykloaddycji 4+1, rozważyła również ścieżkę cykloaddycji 2+1, która prowadzi do utworzenia nitrocyklopropanu. Wykonała analizę struktury elektronowej substratów w oparciu o teorię ELF wskazując najbardziej znaczące populacje basenów oraz zaproponowała struktury Lewisa. Na podstawie wykonanych badań w oparciu o teorię DFT wykazała, że reakcja cykloaddycji 4+1 zachodzi według mechanizmu dwuetapowego, podczas gdy reakcja cykloaddycji 2+1 – jednoetapowego. Recenzent nie do końca zgadza się z podpisem Rysunku 11. Autorka pisze: „MPWB1K(PCM)/6-311G(d,p) Geometrie struktur krytycznych dla reakcji 41CA i 21CA pomiędzy 27a i 28” – może lepiej byłoby napisać: Struktury krytyczne dla reakcji 41CA i 21CA pomiędzy 27a i 28 otrzymane na poziomie obliczeniowym MPWB1K(PCM)/6-311G(d,p) – wtedy wszystko jest zrozumiałe. Podobnie jest z fragmentem tekstu: „Jak wykazały obliczenia MPWB1K(PCM)/6-311G(d,p)...” – jak wykazały rezultaty obliczeń wykonanych na poziomie MPWB1K(PCM)/6-311G(d,p)... W publikacji H11 Pani dr inż. Agnieszka Kącka-Zych wraz ze współpracownikami badała mechanizm reakcji cykloaddycji [3+2] difenyldiazometanu z (E)-3,3,3-trichloro-1-nitroprop-1-enem. Jest to praca eksperymentalno-teoretyczna. Autorzy badali pięć pochodnych difenyldiazometanu reagujących z (E)-3,3,3-trichloro-1-nitroprop-1-enem. Zaproponowali możliwe mechanizmy reakcji, a także wykonali symulacje kwantowo-chemiczne na poziomie obliczeniowym B3LYP(PCM)/6-31G(d) w celu potwierdzenia stawianych hipotez. Warto również wspomnieć, że obok wartości funkcji termodynamicznych, w publikacji znalazły się szczegółowe analizy struktury elektronowej. Za najważniejszą konkluzję wynikającą z przeprowadzonych badań można uznać fakt, że powstaje tylko jeden produkt ulegający spontanicznej eliminacji HCl. Następnie, produkt ten w protycznym środowisku ulega łatwo powolnemu przekształceniu do 5-członowego nitronatu. W kolejnej publikacji oznaczonej



jako H14, Autorzy za pomocą narzędzi chemii teoretycznej analizowali przebieg reakcji eliminacji bromotrimetylosilanu z czterech pochodnych 2-(trimetylosilyloksy)-3-bromo-3-metylo-izoksazoliny. Symulacje kwantowo-chemiczne zostały wykonane na poziomie obliczeniowym M06-2X/6-31+G(d) z uwzględnieniem efektów rozpuszczalnikowych – zastosowano model PCM wraz z różnymi rozpuszczalnikami. Na podstawie analizy BET Autorzy wykazali, że badana reakcja przebiega dwuetapowo. Zbadali również wpływ polarności rozpuszczalnika na przebieg reakcji i zauważyli, że w zasadzie nie ma on większego znaczenia na sam przebieg reakcji, jednak w bardziej polarnych rozpuszczalnikach energia swobodna Gibbsa stanów przejściowych jest nieznacznie niższa, niż w przypadku benzenu. Zauważono również, że w bardziej polarnych rozpuszczalnikach znacząco stabilizowany jest produkt przejściowy. Recenzent, jak powyżej, ma te same uwagi do podpisu Rysunku 13 i Tabeli 7 w „Autoreferacie”. Następnie, Pani dr inż. Agnieszka Kącka-Zych badała na drodze teoretycznej mechanizm otrzymywania 4-członowych nitronatów na drodze przegrupowania wybranych sprzężonych nitroalkenów – praca H5. Wybrała do badań trzy pochodne dla których przeanalizowała mechanizmy reakcji na różnych poziomach obliczeniowych. Wykonała również analizę ELF w celu zilustrowania zmian w strukturze elektronowej. Wykazała, że powstawanie 4-członowych nitronatów zachodzi według mechanizmu jednoetapowego. Co istotne, zastosowanie analizy BET umożliwiło bardziej dogłębny wgląd w przebieg reakcji. W oparciu o rezultaty otrzymane z analizy BET Habilitantka wykazała, że mechanizm otrzymywania 4-członowych nitronatów można opisać siedmioma topologicznie różnymi fazami. W pracy H13 Pani dr inż. Agnieszka Kącka-Zych opublikowała wyniki swoich badań nad przegrupowaniem estrów kwasów nitronowych w nitronorborneny. Były to badania teoretyczne wykonane na poziomie obliczeniowym B3LYP/6-31G(d) z uwzględnieniem ciągłego modelu rozpuszczalnikowego PCM. Jak wynika z opisu metodologii zamieszczonego w publikacji, Autorka testowała również inne poziomy obliczeniowe. Jako rezultat wykonanych badań, wykazała, że przegrupowanie estrów kwasów nitronowych w nitronorborneny zachodzi zgodnie z jednoetapowym mechanizmem. W publikacji oznaczonej jako H6 Autorzy przedstawili wyniki badań dotyczących przegrupowania N-trialkilosililoksynitronatów w bicykliczne pochodne izoksazoliny. Jest to praca teoretyczna, w której symulacje kwantowo-chemiczne zostały



wykonane na poziomie obliczeniowym ω B97-XD/6-311G(d,p) również z uwzględnieniem efektów rozpuszczalnikowych – model PCM. Autorzy wskazali, że reakcja ta przebiega jako proces domino, obejmujący dwie pseudocykliczne reakcje elementarne: rozpoczynająca się od wewnątrzcząsteczkowej cykloaddycji 3+2 z udziałem fragmentu iminoksyłowego i eliminację trimetylosilanolu. Wskazali również na istnienie drugiej możliwej ścieżki reakcji, ale jak wykazały rezultaty badań teoretycznych – okazała się ona być kinetycznie niekonkurencyjna. Zmiany gęstości elektronowej wzdłuż pierwszej ścieżki reakcji wskazały, że reakcje domino zachodzą według asynchronicznego jednoetapowego mechanizmu. Autorka w „Autoreferacie” pisze: „Symulacje WB97XD(PCM)/6-311G(d,p) wykazały ...”, może lepiej byłoby napisać, że rezultaty symulacji wykonanych na poziomie ω B97-XD(PCM)/6-311G(d,p) wykazały... Recenzent zwraca również uwagę na zapis funkcjonu, który pojawia się nie tylko w „Autoreferacie”, ale również publikacji naukowej. W publikacji oznaczonej jako H12, Habilitantka wraz ze współpracownikami badała na drodze eksperymentalnej i kwantowo-chemicznej reakcję cykloaddycji 3+2 pomiędzy 5-członowymi nitronatami (N-tlenek 3-nitroizoksazoliny) i monopodstawionymi etenami. Pani dr inż. Agnieszka Kącka-Zych zoptymalizowała warunki reakcji i wskazała, że reakcje najlepiej zachodzą w temperaturze pokojowej i w środowisku bezwodnego etanolu. Badania teoretyczne wykazały, że reakcje te przebiegają według mechanizmu jednoetapowego. Autorka pisze: „Obliczenia M06-2X(PCM)/6-31G(d) i M11(PCM)/6-31G(d) dają bardzo podobny obraz przebiegu badanych cykloaddycji (Tabela 9)” – do tego zdania Recenzent ma uwagę, jak powyżej. Jak wskazali Autorzy w pracy, szczegółowa analiza według Teorii Ewolucji Wiązań (BET) w odniesieniu do reakcji cykloaddycji 3+2 N-tlenku 3-nitroizoksazoliny ze styrenem pozwoliła wykazać, że mechanizm tej reakcji można opisać topologicznie za pomocą ośmiu różnych faz, które następnie podzielono na trzy różne grupy ze względu na reorganizację wewnętrzną wiązań oraz tworzenie/zanikanie centrum pseudorodnikowego. Natomiast rezultaty analizy BET dla reakcji N-tlenku 3-nitroizoksazoliny z akrylonitrylem wykazały istnienie dziewięciu różnych faz. Recenzent ma również zastrzeżenia do podpisu Rysunku 19 i proponuje: Profil energii aktywacji uwzględniający pozycje atraktorów ELF dla najważniejszych punktów reakcji N-tlenku 3-nitroizoksazoliny (49) z akrylonitrylem (50b) uzyskany jako rezultat symulacji na poziomie



obliczeniowym M06-2X(PCM)/6-31G(d). W pracy H10 Autorka badała mechanizm reakcji cykloaddycji 3+2 nitronatu z nitroetylenem. Ze względu na charakter push-pull nitronatu rozważała szereg teoretycznie możliwych reakcji, uwzględniając nawet mechanizm dwuetapowy. Rezultaty badań teoretycznych wykonanych na poziomie obliczeniowym B3LYP(PCM)/6-31G(d) wskazały na jednoetapowy mechanizm reakcji. Ostatnim fragmentem osiągnięcia naukowego są teoretyczne badania γ -eliminacji HNO_2 (słabo znanych w odróżnieniu od β -eliminacji HNO_2) z analogów estrów kwasów nitronowych (H7). Autorzy publikacji założyli różne teoretycznie możliwe mechanizmy reakcji, które zbadali dla siedmiu pochodnych. Badania teoretyczne zostały wykonane na poziomie obliczeniowym MPWB1K(PCM)/6-311G(d,p) z uwzględnieniem różnych rozpuszczalników. W oparciu o uzyskane wyniki badań, Pani dr inż. Agnieszka Kącka-Zych wraz ze współpracownikiem wskazali na jednoetapowy mechanizm dla tego typu reakcji. Na podstawie wyników analizy BET zauważyli, że można wyróżnić sześć faz związanych ze zrywaniem/tworzeniem wiązań oraz utworzeniem centrum pseudorodnikowego. Opis osiągnięcia naukowego kończy cytowana literatura, gdzie w spisie znajduje się 12 pozycji.

W podsumowaniu tej części recenzji, zauważam, że przedstawione do oceny osiągnięcie naukowe jako cykl 14 powiązanych tematycznie publikacji, a także uzyskane wyniki badań eksperymentalnych i teoretycznych stanowią znaczący wkład w rozwój dyscypliny Nauk Chemicznych. Warto również zaznaczyć, że Habilitantka wypracowała warsztat badawczy, którym posługuje się w opisie właściwości cząsteczek, a także mechanizmów reakcji. Na uznanie zasługuje fakt, że Pani dr inż. Agnieszka Kącka-Zych łączy pracę eksperymentalną wraz z badaniami w oparciu o nowoczesne narzędzia chemii obliczeniowej.

• Ocena działalności dydaktycznej i popularyzującej naukę

Pani dr inż. Agnieszka Kącka-Zych prowadzi zajęcia dla studentów studiów I i II stopnia na Politechnice Krakowskiej. Są to zarówno ćwiczenia audytoryjne, jak również zajęcia laboratoryjne. W roku akademickim 2021/2022 została kierownikiem modułu Chemia Organiczna na studiach I stopnia dla kierunku Inżynieria Chemiczna i Procesowa. Od roku akademickiego 2018/2019 prowadzi ćwiczenia audytoryjne w ramach modułu Chemia Organiczna na I stopniu studiów na kierunku Biotechnologia. Prowadzi zajęcia



laboratoryjne w ramach modułów:

- Chemia Organiczna dla kierunków Inżynieria Chemiczna i Procesowa oraz Technologia Chemiczna,
- Chemia organiczna związków azotowych dla kierunku Inżynieria Chemiczna i Procesowa,
- Wybrane Działy Chemii Organicznej dla kierunku Technologia Chemiczna,
- Ciecze jonowe dla kierunku Inżynieria Chemiczna i Procesowa oraz
- Chemia dla kierunku Inżynieria Biomedyczna.

Pani dr inż. Agnieszka Kącka-Zych była promotorem pięciu prac dyplomowych, w tym czterech inżynierskich i jednej magisterskiej. Wykonała również cztery recenzje prac inżynierskich. Od roku 2019 pełni funkcję opiekuna sekcji Chemii i Technologii Organicznej (C-2) Koła Naukowego Chemików przy Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Jak zaznacza w „Autoreferacie“, od początku zatrudnienia na Politechnice Krakowskiej angażowała się w prace Koła Naukowego. Pani dr inż. Agnieszka Kącka-Zych była również czterokrotnie opiekunem praktyk zarówno studentów Politechniki Krakowskiej, jak również uczniów Technikum Chemicznego i Ochrony Środowiska w Krakowie. Habilitantka nie wykazuje działalności organizacyjnej, natomiast w ramach popularyzacji nauki, zorganizowała sześć warsztatów (trzy w 2019 r. i trzy w 2021 r.), które były zatytułowane: „Zrób to sam, czyli doświadczenie które wykonasz w domu”, „Podróż w krainę niskich temperatur“, „Konsultacje indywidualne: Termokurczliwe breloczki/Suchy lód, ciekły azot“, „Otrzymywanie mydła oraz jego działanie“, „Otrzymywanie i zastosowanie gazów“ i „Lekarstwa z domowej apteczki - synteza oraz ich uwalnianie”. Warsztaty te były zorganizowane w ramach trzech projektów („Jestem ZA wiedzą” POWR.03.01.00-00-T117/18 – kwiecień-listopad 2021 r. oraz Małopolska Chmura Edukacyjna – nowy model nauczania” realizowany w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego – kwiecień i czerwiec 2019 r.).

Brała również udział w 3 innych projektach jako wykonawca:

- w ramach międzynarodowej wymiany stypendialnej doktorantów i kadry akademickiej, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój – POWER 2019 i 2020 oraz
- „Wakacje z matematyką” projekt fundacji mBanku z 2018 roku.

W podsumowaniu tego fragmentu recenzji zauważam, że Pani dr inż. Agnieszka Kącka-Zych angażuje się w kształcenie młodej kadry, a także popularyzację nauki. Szczegółowe informacje o działalności dydaktycznej i popularyzującej naukę Habilitantki są zawarte w „Autoreferacie”, a także w „Wykazie dorobku naukowego”.

• **Wniosek końcowy**

Przedłożona do oceny rozprawa habilitacyjna pod tytułem: „Wybrane aspekty fizykochemii estrów kwasów nitronowych” oraz całokształt dorobku naukowego Pani dr. inż. Agnieszki Kąckiej-Zych spełniają wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora habilitowanego określone w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).

Zatem popieram wniosek Pani dr inż. Agnieszki Kąckiej-Zych o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, w dyscyplinie Nauk Chemicznych i wnioskuję o dopuszczenie Habilitantki do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

Aneta Jezierska

dr hab. Aneta Jezierska, prof. UWr