



Wrocław 25.11.2022 r.

prof. dr hab. Robert Wieczorek

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski

Recenzja rozprawy doktorskiej „**Fluorowane pochodne naftalenu jako czułe sondy efektu podstawnikowego**” autorstwa mgr Adama Sokoła.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Adama Sokoła została wykonana pod opieką promotora prof. dra hab. Marcina Hoffmanna oraz promotora pomocniczego dra Tomasza Siodły. Dysertacja jest złożona jak pisze sam Autor ... z pięciu rozdziałów. W „Części literaturowej” podano i przypomniano wiadomości potrzebne do zrozumienia opisywanych zależności. Omówiono właściwości, otrzymywanie i zastosowania fluoru i jego związków chemicznych, a także charakter wiązań tworzonych przez ten pierwiastek. Następnie skupiono się na przybliżeniu efektu podstawnikowego, jego rodzajów i składowych. Opisano także podstawowe parametry służące do opisu tego zjawiska. Przedstawiono również najważniejsze metody obliczeniowe chemii kwantowej, wykorzystywane w tej pracy, oraz parametry obliczeniowe opisujące efekt podstawnika. Rozdział „Cele pracy” zawiera najważniejsze idee, jakie przyświecały jej Autorowi, a także głównie kierunki prowadzonych badań. W rozdziale „Materiały i metody” można znaleźć opis badanych struktur, zastosowanych metod obliczeniowych i wykorzystywanych parametrów. Główną część pracy stanowi rozdział „Wyniki i dyskusja”. Zawiera on szczegółowe omówienie uzyskanych wyników oraz próby wyjaśnienia pojawiających się zależności i anomalii. Najważniejsze wnioski wynikające z pracy zawiera rozdział „Podsumowanie i wnioski”. Wyniki badań są udokumentowane bardzo szeroką, w swojej gamie, analizą wyników obliczeniowych. Treść pracy odpowiada jej tytułowi. Praca zawiera łącznie 142 strony.

Przedmiot badań jest starannie wybrany, a podjęte zagadnienie badawcze umożliwiło Autorowi szerokie zestawienie korelacyjne będące soczystym pokłosiem stosowania metod



teoretycznych, które dają komplementarne i spójne wyniki przekute na wynik publikacyjny składający się z jednej prezentacji konferencyjnej pt. „*Fluor jako sonda efektu podstawnikowego w układach aromatycznych*” prezentowanej podczas IV-tego Poznańskiego Sympozjum Młodych Naukowców, w 2017 roku oraz jednej publikacji w czasopiśmie *Molecules* z 2022 roku. Cytowana literatura obejmuje 74 pozycje. Warto zauważyć, że Autor w znakomitej części pracy pisze w sposób zwięzły i przejrzysty. Można znaleźć niestety również mniej szczęśliwe sformułowania takie jak np. cyt. „W przypadku związków organicznych metody semiempiryczne są szeroko stosowane do obliczania ich geometrii i energii.”, „W ramach pracy doktorskiej dokonano optymalizacji geometrii ponad 750 pochodnych naftalenu.”. Są to jednak wyjątki, które chyba zawsze można odnaleźć w dysertacjach pomimo wysiłku promotorów, w tej liczbie posypującego głowę popiołem autora niniejszej recenzji. Niemniej chciałbym prosić Autora aby w czasie publicznej obrony tez dysertacji pokusił się o poprawne wyrażenie powyższych zapisów. Zwyczajowo we wstępie autor powinien uzasadniać potrzebę rozwiązania problemu naukowego podjętego w trakcie przygotowania dysertacji. Autor dokonuje tego z wielką oszczędnością, ocierając się o grzech. Niemniej uważam, że opisane z wielką swadą i lekkością zagadnienia znajdujące się na początku dysertacji takie jak: efekt podstawnikowy, jego rodzaje, efekt indukcyjny, efekt rezonansowy i ich przykłady mogłyby być użyte jako zrab modelowego skryptu dla studentów.

Celem dysertacji było zaproponowanie czułych, kwantowo-chemicznych modeli (sond) dla efektu podstawnikowego i jego składowych (rezonansowej i indukcyjnej). W mojej ocenie założony cel naukowy został osiągnięty. Pan mgr Adamo Sokół zaproponował i opisał nowe sondy efektu podstawnikowego o dużej precyzji i czułości, wykazał istnienie szeregu korelacji między wartościami SESE badanych sond, ich wartościami  $cSAR$  oraz długościami wiązań C-F/C-CF<sub>3</sub>, a stałymi podstawnikowymi typu Hammetta. Wykazał istnienie korelacji między wymienionymi parametrami a tymi samymi parametrami dla benzenu. Istnienie omawianych w dysertacji korelacji zależy od wielu czynników, do których należą m. in.: wzajemne ułożenie i liczba podstawników w pochodnej naftalenu, charakter podstawników: dostarczający lub wyciągający elektrony, obecność lub brak oddziaływań rezonansowych między podstawnikami, a także deformacje pierścieni aromatycznych ze względu na zawadę steryczną podstawników.



Autorowi udało się również scharakteryzować poszczególne pozycje podstawienia w naftalenie, w zależności od ułożenia względem podstawnika. Wykorzystano do tego długości wiązań C-F i C-CF<sub>3</sub> w cząsteczkach badanych pochodnych naftalenu.

Za pomocą korelacji ze stałą indukcyjną i stałą rezonansową została scharakteryzowana składowa rezonansowa i składowa indukcyjna efektu podstawnikowego. Autor pokazał jednocześnie, że opis taki jest możliwy, jeżeli w przypadku korelacji ze stałą rezonansową wziąć pod uwagę wyłącznie podstawniki dostarczające elektrony na sposób rezonansu, a w przypadku korelacji ze stałą indukcyjną pominąć te podstawniki.

Pan mgr Adam Sokół daje się poznać jako wnikliwy chemik-obliczeniowiec o bardzo dobrym warsztacie pracy i olbrzymiej pracowitości. Wyniki tej dysertacji z pewnością będą stanowiły solidny fundament dla dalszych badań.

### KONKLUZJA RECENZJI

Przedłożona mi do oceny rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane Ustawą stanowiąc oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. **Wnoszę o dopuszczenie rozprawy doktorskiej mgr Adama Sokoła do etapu publicznej obrony jej tez.**