



Politechnika Łódzka

Instytut Techniki Radiacyjnej

Profesor dr habil. Piotr Paneth

2022-12-02

RECENZJA
rozprawy doktorskiej mgr Adama Sokoła zatytułowanej

Fluorowane pochodne naftalenu jako czułe sondy efektu podstawnikowego

Rozprawa doktorska mgr Adama Sokoła, powstała w Zakładzie Syntezy i Struktury Związków Organicznych funkcjonującym w strukturze Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, pod kierunkiem profesora dra hab. Marcina Hoffmanna. Poświęcona jest ocenie właściwości podstawionych fluorem lub grupami trifluorometylowymi pochodnych naftalenu w celu znalezienia parametrów opisujących w najczulszy sposób ich właściwości elektronowe i strukturalne. Duża liczba (przekraczająca 700) możliwych podstawień sprawiła, że Doktorant musiał wykonać ogromną, żeby nie powiedzieć katorżniczą, pracę obliczeniową. Rozprawa opatrzona jest obszerną częścią literaturową. Znaczącą część rozprawy stanowią rysunki ilustrujące uzyskane zależności pomiędzy obliczanymi parametrami podstawnikowymi oraz tabele podsumowujące głównie parametry statystyczne uzyskanych zależności, które zostały wykorzystane jako kryterium oceny siły związków pomiędzy parametrami. Rozprawa oparta jest na dobrze dobranej choć nie najnowszej, obejmującej 74 pozycji, literaturze, co ma swoje odbicie w doborze wykorzystanego w obliczeniach poziomu teorii, do czego odnoszę się w dalszej części niniejszej oceny. Pod względem formalnym rozprawa jest napisana klarownie z minimalną (przynajmniej wykrytą przeze mnie) liczbą błędów redakcyjnych. Kwestią indywidualną jest decyzja co powinno znaleźć się we wnioskach końcowych. W moim odczuciu umieszczenie w nich prawie 30 punktów (łącznie z podpunktami) znacząco rozmywa esencję uzyskanych wyników.

Moja merytoryczna ocena pracy jest bardzo wysoka, zaś moje zainteresowanie wynikami uzyskanymi przez mgr Sokoła zwiększał fakt, że z podobnymi zagadnieniami mierzyliśmy się w przeszłości (badając właściwości izomerów trihydroksy- pochodnych naftalenu i reaktywności polichlorowanych pochodnych bifenolu). Niewątpliwie problem właściwego opisu teoretycznego tak licznych pokrewnych układów oprócz dostarczenia informacji o właściwościach badanych układów jest również świetnym poligonem do oceny stosowalności różnych metodologii obliczeniowych. Ta wiedza jest niezbędna gdyż współczesne moce obliczeniowe dalekie są jeszcze od poziomu, przy którym można by przeprowadzić obliczenia nie wzbudzające żadnych wątpliwości.

Choć przedstawione wyniki są bardzo interesujące, mam jednak kilka wątpliwości co do metodologii obliczeń. Czy są to wątpliwości natury polemicznej co do interpretacji wyników zależy od wyjaśnień, które mam nadzieję uda mi się uzyskać podczas obrony, a które być może wynikają z moich przeoczeń podczas studiowania rozprawy. Do najważniejszych należą:



90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116

tel. 042 631 31 99, 042 631 31 88, fax: 042 636 50 08, www.mitr.p.lodz.pl, paneth@p.lodz.pl



1. Doktorant swoje wnioski wyciąga na podstawie obliczeń z wykorzystaniem funkcjonału B3LYP i funkcji bazy 6-311++G(d,p). Wybór ten Doktorant uzasadnia dobrymi wynikami uzyskanymi na tym poziomie teorii we wcześniejszych pracach, a podyktowany był zapewne również dostępnością funkcjonału w używanej wersji oprogramowania. Wyniki porównane zostały również z otrzymanymi na poziomie teorii M06/cc-pVDZ, z którymi ...„wykazują duży stopień zgodności”... Ponieważ jednak badania prowadzone były w ostatnich latach wydaje mi się, że należało, przynajmniej wrywkowo, dokonać porównania z bardziej współczesnymi poziomami teorii lepiej uwzględniającymi dyspersję, która może okazać się istotnym czynnikiem dla układów o dużej niesymetrycznej liczbie podstawień (np. przy wykorzystaniu obecnie wyznaczającego standard funkcjonału ω B97x-D w bazie def2-VPTZ),
2. idąc dalej powyższym tropem byłoby ciekawe jaki wpływ na aromatyczność mają wprowadzane konfiguracje podstawników, wyrażone np. współczynnikiem HOMA (z twórcą którego zespół badawczy prowadzi ożywioną współpracę). Czy na przykład w szczególnych przypadkach (X = -OH) nie pojawia się możliwość tautomerizacji?
3. oczywiste jest że dużą rolę dotyczącą struktury odgrywa środowisko. Dlatego wydaje mi się, że całkowite pominięcie tego aspektu badanych układów nie jest zasadne,
4. w opisie metodyki obliczeniowej nie znalazłem kryteriów uzbieźnienia ani geometrii ani funkcji falowej (wpływającej zarówno na geometrię jak i energię) jak i gęstości siatki integracyjnej, co wskazywałoby na wykorzystanie schematu domyślnego. To ostatnie kryterium wersji 09 programu Gaussian jest ustawione na niezbyt wymagającym poziomie (zmieniono w Gaussianie 16) przez co analizowane wielkości obarczone są błędem mogącym istotnie wpływać na badane korelacje,
5. w świetle wymienionych powyżej możliwych źródeł błędów w optymalizowanych strukturach i ich właściwościach mam również wątpliwości dotyczące zasadności wyciągania pogłębionych wniosków przy porównywaniu korelacji o bardzo zbliżonych wartościach R^2 .

Ponieważ każde badania z wykorzystaniem modeli układu realnego i przybliżonego aparatu fizycznego i matematycznego prowadzą do rozwiązań będących jedynie oszacowaniami, ważne jest żeby zdawać sobie sprawę z charakteryzujących je niepewności. Powyższe wątpliwości mają na celu głównie uszczegółowienie opisu metodologii przeprowadzonych przez Doktoranta obliczeń.

Nie mam żadnych wątpliwości, że zaprezentowana w rozprawie tematyka jest bardzo aktualna i ma duże znaczenie zarówno teoretyczne jak i może wskazać praktyczne wykorzystanie któregoś z modeli jako sondy molekularnej. Za najcenniejsze, a jednocześnie najlepiej udokumentowane w przedstawionych badaniach, uważam wyniki wskazujące na zwiększanie czułości sond efektu podstawnikowego ze wzrostem liczby podstawników (zwłaszcza CF_3) i wykazanie możliwości zastąpienia stałej Hammetta przez SESE również w układach naftalenowych.



Politechnika Łódzka

Instytut Techniki Radiacyjnej

Profesor dr habil. Piotr Paneth
recenzja *Fluorowane pochodne...*
strona 3

Konkludując uważam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia wszelkie wymagania określone w Ustawie o tytule i stopniach naukowych i dlatego wnioskuję do Wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o dopuszczenie mgr Adama Sokoła do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



