

Gdańsk, 03.10.2023 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej **mgr. Łukasza Fojcika**

zatytułowanej:

„Quantum Chemical Studies of the Model Systems Containing Halogen Atoms – Structure and Reactivity”.

Przedstawiona do oceny i napisana w języku angielskim rozprawa doktorska mgr. Łukasza Fojcika została wykonana pod kierunkiem prof. dr. hab. Zdzisława Latajki na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego oraz przy udziale promotora pomocniczego w osobie dr. hab. Dariusza Sarzyńskiego z Wydziału Farmaceutycznego Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu. Opracowanie przygotowano w oparciu o opublikowane wyniki w 4 tematycznych i oryginalnych pracach współautorstwa doktoranta. Dysertacja posiada kilka części i zawiera wszystkie elementy wymagane odpowiednimi przepisami w momencie wszczęcia przewodu, w tym streszczenia w językach polskim i angielskim.

Układ pracy jest typowy i składa się z następujących pozycji: *Streszczenia (Abstract)* w językach angielskim i polskim, *Spis treści*, *Spisy rysunków i tabel* zawartych w pracy wraz z ich numeracją, tytułem oraz wskazaniem strony występowania w rozprawie, informacje o załączonych wydrukach publikacji, będących podstawą dysertacji oraz pozostały dorobek i aktywności naukowe. Opublikowane prace, w których powstaniu brał udział mgr Łukasz Fojcik obejmują od 2 do 6 wszystkich współautorów. Tylko w jednej z nich są podane wkłady poszczególnych autorów w jej powstanie. Prosiłbym kandydata o podanie zakresu wykonanych zadań w pozostałych trzech pracach podczas publicznej obrony. W dwóch publikacjach jest doktorant pierwszym autorem, w tym raz korespondującym, zaś w pozostałych drugim. Pozycja na liście współautorów sugeruje znaczący wkład mgr. Łukasza Fojcika w ich powstanie.

Krótkie, niemal 4-stronicowe wprowadzenie (*Introduction*) jest zbiorem informacji na temat przedmiotu badań, chemii organicznej halogenów allilu oraz zastosowaniem metod obliczeniowych do rozwiązywania stawianych problemów naukowych. Chloropochodne węglowodórów

alifatycznych są uwalniane do środowiska, w tym atmosfery, podczas wytwarzania lub stosowania w przemyśle szeregu produktów, stosowanych jako rozpuszczalniki i półprodukty w produkcji chemikaliów. Procesy, którym ulegają te związki mają ogromne znaczenie dla funkcjonowania środowiska. Przykładowo, reakcje pobierania z nich wodoru odgrywają istotną rolę w chemii atmosfery. Sprzyjają temu obecne w troposferze rodniki hydroksylowe, ozon i azotany. Dokładne ilości chloru i jego prekursorów w atmosferze nie są znane, a mechanizmy odpowiedzialne za utlenianie chloru do postaci bardziej reaktywnych form, tj.: Cl, ClO, Cl₂, HOCl i ClNO₂ nie są do końca jasne i możliwe do określenia za pomocą konwencjonalnego eksperymentu w laboratorium. Z tego powodu ważne jest zrozumienie kinetyki i mechanizmu pobierania wodoru przez atomy chloru, poprzez zbadanie modelowych reakcji, wykorzystując tanie i przyjazne środowisku metody obliczeniowe. Ważne w tym miejscu jest określenie początkowych etapów reakcji, wymuszających procesy następne.

Dwa cele badawcze pracy zostały zdefiniowane przez doktoranta na dwóch stronach dysertacji. Pierwszym było zbadanie mechanizmu i kinetyki odłączania atomu wodoru z wybranych, modelowych chloroalkanów przy użyciu atomu chloru. Zaś drugim było opisanie natury oddziaływania halogenowego (wiązania halogenowego) poprzez określenie jego składowych energii. Uważa się, że wiązanie halogenowe ma istotne znaczenie dla prawidłowego funkcjonowania gruczołu tarczycy jako istotnego elementu gospodarki hormonalnej.

W kolejnym, trzecim rozdziale, zatytułowanym *Research Methodology* (5 stron), opisuje mgr Łukasz Fojcik modelowe chloroalkany, będące wybranymi przez niego obiektami badawczymi, tj.: chloroetan, 1,2-dichloroetan, 2-chloropropan i 1-chloropropan oraz skrótowo charakteryzuje używane metody teoretyczne w kontekście przeprowadzonych eksperymentów w grupie dr. hab. Dariusza Sarzyńskiego z Wydziału Farmaceutycznego Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu. Następny, czwarty rozdział pracy *Description of Computational Methods* zawiera opis metod *ab initio* z wyprowadzeniami istotnych wzorów oraz podstawowy opis teorii gęstości funkcyjnej (*ang. Density Functional Theory – DFT*). Autor wyjaśnia również znaczenie i istotę orbitalnych baz funkcyjnych używanych w obliczeniach. Co ciekawe, doktorant podaje, że do obliczenia energii oddziaływania należy uwzględnić błąd superpozycji bazy według schematu zaproponowanego ponad 60 lat temu przez Boysa i Bernardiego. Fakt ten jest często pomijany przez

młodych badaczy, co można zaobserwować w publikowanych artykułach, a należy pamiętać, iż ze względu na „rozmycie” ładunku badanych indywiduów, nieuwzględnienie błędu superpozycji bazy „delikatnie zafałszowuje” wyniki obliczeń. Dodatkowo. w rozdziale tym, zostały scharakteryzowane najważniejsze podejścia obliczania komponentów energii oddziaływania oraz kwantowa teoria atomu w cząsteczkach (*ang. Quantum Theory of Atom in Molecules – QTAIM*). Do tej części pracy nasunęły mi się dwa pytania. Czy w równaniu 4.52 (s. 30) na zmianę energii oddziaływania nie należałoby uwzględnić czynnik E_{corr} , korekty odpowiadającej wyrazowi wolnemu, związanemu z odstępstwem od wartości eksperymentalnej, gdyby takowa była dostępna? Czy i jeśli tak, w której składowej tego równania (4.52) zostały uwzględnione poprawki energetyczne pochodzące od momentu multipolowego?

Najobszerniejszą częścią rozprawy liczącą 65 stronic jest 5. rozdział zatytułowany *A Detailed Discussion of The Results*. Wyniki omawiane w tej części pracy przeszły już proces fachowej oceny podczas procesu publikowania. Ułatwia to, w sposób znaczący, pracę recenzenta. Skupię się w tym miejscu na najważniejszych aspektach wynikających z przeprowadzonych badań. Na podstawie wyników obliczeń (*Chem. Phys. Lett.* 597 (2014) 86–93) zauważono brak zależności ciśnieniowej kinetyki reakcji odłączenia atomów wodoru i deuteru z $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ i $\text{CD}_2\text{ClCD}_2\text{Cl}$ przez atomy chloru. Określone zależności temperaturowe badanych reakcji są zgodne z wcześniejszymi doniesieniami innych badaczy. Porównanie energii dysocjacji atomu H z grupy $-\text{CH}_2\text{Cl}$ chloroalkanu i 1,2-dichloroalkanu z wiązania C-H wykazało, że różnice między nimi są niewielkie, więc nie są bezpośrednio odpowiedzialne za znaczące zmiany stałych szybkości reakcji. Jednak obliczenia skanów energii potencjalnej i krzywej wzdłuż odległości $\text{C}\cdots\text{H}$ wskazują, że energia potencjalna związana z oderwaniem atomu wodoru jest bardzo niska dla $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Może to tłumaczyć fakt doświadczalny, że stała szybkości dla tego związku jest wielokrotnie wyższa niż dla $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$. Obliczona wysokość bariery była około 12 razy mniejsza niż dla chloroetanu. Potwierdza to, że stałe szybkości dla badanej reakcji nie mogą być podobne, pomimo faktu, że w każdym przypadku atom wodoru został usunięty z grupy $-\text{CH}_2\text{Cl}$. W teoretycznych badaniach rodnikowego odłączenia H/D z cząsteczki 2-chloropropanu stosując metody na poziomach DFT i MP2 (*J. Phys. Chem. A* 122 (2018) 470–481) potwierdzono, czego nie zaobserwowano dla chloroetanu, że na kinetykę oderwania atomu wodoru ma wpływ fakt, z którego atomu węgla zostanie on usunięty. W kolejnej pracy (*Int. J. Chem.*

Kinet. 53 (2021) 1157–1177) została podjęta próba zrozumienia natury reakcji oderwania atomu H/D z każdego z węgli łańcucha. Badania te potwierdziły istnienie różnych pośrednich kompleksów przedreaktywnych, utworzonych przed atakiem atomu chloru w kierunku właściwego atomu H/D oraz kompleksów postreaktywnych krótko przed tym jak dochodzi już do dysocjacji na produkty. Wykazano w tej pracy również, że parametr L odnoszący się do geometrycznych relacji kompleksu w jego stanie przejściowym może być bardzo pomocny w określaniu charakterystyki energetycznej procesu. W ostatniej pracy (*Comput. Theor. Chem.* 1202 (2021) 113342) dokonano analizy sześciu kompleksów z oddziaływaniem liniowym poprzez wiązanie halogenowe z punktu widzenia ich energii oddziaływania oraz wpływu tej energii i każdego z jej składników na tworzenie i trwałość wiązania halogenowego w porównaniu z danymi eksperymentalnymi.

Praca została napisana starannie i przejrzysto. Mimo mojego skrupulatnego prześledzenia materiału nie udało mi się znaleźć błędów. Autor rozprawy przywiązywał szczególną uwagę nawet do jednolitego zapisu cyfr znaczących (np. Tabela 5.8 i inne). Taka dokładność jest już coraz rzadziej spotykana u badaczy, którzy są na początku swoich karier naukowych. Oprócz moich wcześniejszych uwag, chciałbym prosić o wyjaśnienie/doprecyzowanie jeszcze jednego aspektu. Tytuł podrozdziału 5.1. *The reaction of chloro- and 1,2-dichloropropane with Cl atoms* (s. 35) wydaje się być błędny w kontekście jego zawartości. W pierwszym zdaniu tej części rozprawy podaje mgr Łukasz Fojcik informację, że będą w nim omawiane wyniki badań dla chloro- i 1,2-dichloropropanu. Cały rozdział jest poświęcony chlorowcopochodnym etanu (*Chem. Phys. Lett.* 597 (2014) 86–93). Pozostałe tytuły podrozdziałów odpowiadają treściom w nich zawartym.

Przedstawione badania stanowią oryginalne podejście do rozwiązania problemu naukowego przez mgr. Łukasza Fojcika. Zaproponowana tematyka jest aktualna i istotna dla funkcjonowania środowiska. W pracy zacytowano 190 pozycji literaturowych. Doktorant wykorzystuje w swoich badaniach techniki obliczeniowe na różnych poziomach. Podsumowanie (*Summary* – 6 stron) jest zebraniem najważniejszych wniosków z przeprowadzonych eksperymentów.

Sumaryczny dorobek naukowy mgr. Łukasza Fojcika to współautorstwo 4 wydanych już prac, 3 zadeklarowanych do wysyłki (Jaki jest ich obecny status?), 5 prezentacji konferencyjnych, uczestnictwo w 6 seminariach, odbycie 3 tematycznych kursów i kierowanie jednym zadaniem badawczym przyznanym na Wydziale Chemii UWr dla młodych badaczy.



Uniwersytet
Gdański



Przedłożona mi do oceny rozprawa jest oryginalnym rozwiązaniem przedstawionego problemu i spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z zapisami Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku *o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki*. Zawarte w recenzji uwagi nie mają wpływu na wysoki poziom merytoryczny przeprowadzonych badań, ich sposobu przedstawienia oraz wnioski z nich płynące. W związku z tym, wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie mgr. Łukasza Fojcika do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora nauk chemicznych w dyscyplinie chemia.