

Politechnika Łódzka

Instytut Techniki Radiacyjnej

Profesor dr habil. Piotr Paneth

2023-08-28

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Łukasza Fojcika zatytułowanej

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

Rozprawa doktorska mgr Łukasza Fojcika obejmująca cztery publikacje, z których w trzech opisane są wyniki badań doświadczalnych i teoretycznych reakcji atomowego chloru z chloropochodnymi prostych (C1 – C3) związków węglowych, powstała w Zespole naukowym profesora Zdzisława Latajki we współpracy z zespołem prof. Dariusza Sarzyńskiego z wrocławskiego Uniwersytetu Medycznego. Z profilu naukowego zespołu profesora Latajki oraz współautorstwa publikacji jasno wynika, że całkowity wkład w obliczenia teoretyczne zaprezentowane w tych artykułach należy przypisać badaniom przeprowadzonym przez mgr Fojcika. Wyniki opublikowane zostały w bardzo dobrych czasopismach naukowych co znacząco ułatwia pracę recenzenta. Swoją recenzję rozpocznę jednak od subiektywnej krytyki zaprezentowanego w dysertacji materiału. Podczas gdy wyżej wymienione publikacje stanowią zwarty i logiczny tematycznie materiał, czwarta publikacja – jakkolwiek również na bardzo wysokim poziomie naukowym – po pierwsze znacząco odbiega tematycznie od pozostałych, a po drugie nie wnosi istotnych argumentów do dyskusji wyników mechanistycznych. W moim przekonaniu nieuwzględnienie jej w rozprawie byłoby z pożytkiem nie tylko dla logiki przedstawionych badań ale i z korzyścią dla Doktoranta: choć z opisu wynika, że koncepcję tej pracy zainicjował Promotor (conceptualization) to zarówno wyniki, jak i ich prezentacja i odpowiedzialność naukowa zostały sędowane na mgr Fojcika (pierwszy i korespondujący autor). Wydaje się, że dużo lepiej byłoby gdyby była to praca wskazująca początek samodzielności naukowej Doktoranta po zakończeniu badań ujętych w doktoracie. Dlatego w dalszej części recenzji koncentruję się na ocenie badań przedstawionych w pierwszych trzech publikacjach uznając ostatnią za bardzo dobry lecz zbędny dodatek.

Pod względem formalnym przedstawiona do recenzji rozprawa jest zorganizowana w formie pośredniej pomiędzy tak zwaną „spinką” czterech artykułów (z odwołaniami do ich zawartości) a samodzielnym, bo ponad stu-stronicowym tekstem. Na uwagę zasługuje doskonały wstęp, w którym opisane zostały podstawy teoretyczne metod wykorzystywanych w badaniach. Dysertacja, napisana w języku angielskim, jest bardzo klarowna z minimalną (przynajmniej wykrytą przeze mnie) liczbą błędów językowych lub redakcyjnych. W większości są one nieistotne dla zrozumienia pracy. Z chemicznego punktu widzenia, jedynym istotnym błędem redakcyjnym jest użycie terminu „protonated” zamiast „protiated”, gdyż intencją Doktoranta było wskazanie najbliższego z izotopów wodoru – protu, a nie obecności jonu H^+ .



90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116

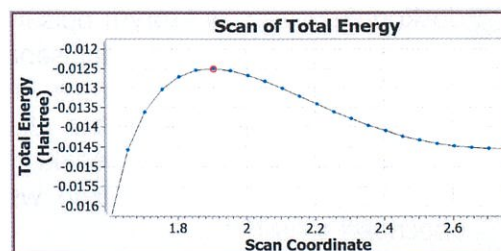
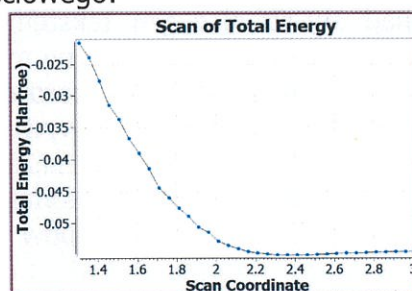
tel. 042 631 31 99, 042 631 31 88, fax: 042 636 50 08, www.mitr.p.lodz.pl, paneth@p.lodz.pl



Moja merytoryczna ocena całości pracy jest bardzo wysoka. Mgr Fojcik wyznaczył stałe szybkości oraz ich zależności temperaturowe dla oderwania atomu wodoru (protu i deuteru) z CH_3Cl , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ i $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ oraz ich wybranych pochodnych deuterowanych przez atom chloru (w jednym przypadku dla porównania również przez atom bromu) w fazie gazowej przy użyciu poziomów DFT oraz MP2. Wyjaśnił obserwowane doświadczalnie różnice przeniesienia atomu wodoru z grupy $-\text{CH}_2\text{Cl}$ w chloroetanie i 1,2-dichloroetanie. Powiązał nietypowe wyniki dla $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$, takie jak ujemne wartości energii aktywacji z drugorzędowego atomu węgla, z parametrami strukturalnymi. Wykazał istnienie zróżnicowanych struktur kompleksów zbliżeniowych i związanych z nimi ścieżek reakcji o różnym stopniu udziału w całkowitej szybkości badanych reakcji. Bardzo szczegółowo przeanalizował termodynamikę badanych procesów. We wszystkich tych zadaniach Doktorant wykazał się dużą wnikliwością. Wykonane badania dostarczyły nie tylko wsparcia teoretycznego dla interpretacji obserwacji doświadczalnych, ale także wzbogaciły bazę badanych teoretycznie układów, co jest niezbędnym elementem oceny stosowalności różnych metodologii obliczeniowych. Ta wiedza jest niezbędna, gdyż współczesne moce obliczeniowe dalekie są od poziomu, przy którym można byłoby przeprowadzić obliczenia nie wzbudzające żadnych wątpliwości.

Choć przedstawione wyniki są bardzo interesujące, mam dwie uwagi dotyczące metodologii obliczeń:

- jakkolwiek wybór poziomu MP2 wydaje się być korzystny (choć bardziej kosztowny) to argumentacja odrzucenia poziomu DFT dla układów z trzema atomami węgla nie jest do końca przekonująca: na rysunku 5.10 przedstawiona została zależność energii potencjalnej w funkcji odległości odrywanego atomu wodoru od atomu węgla. W moim przekonaniu jest to wynik źle dobranej współrzędnej reakcji. Wykonałem dla tej samej reakcji obliczenia na poziomie pół-empirycznym (dla szybkości, choć wyniki ab initio i DFT w niskich funkcjach bazy są podobne). Z pominięciem zakresu nieciągłości związanej z reorganizacją geometryczną uzyskałem podobny profil energetyczny dla współrzędnej odległości $\text{C}\cdots\text{H}$ (lewy panel poniżej). Jednak jeśli zależność energii potencjalnej badanej reakcji wyrazi się w funkcji współrzędnej $\text{H}\cdots\text{Cl}$, tj. odległości pomiędzy atomami tworzącymi nowe wiązanie (prawy panel poniżej) to jej przebieg ma typowy charakter z maksimum, które pozwala na lokalizację stanu przejściowego:





Politechnika Łódzka

Instytut Techniki Radiacyjnej

Profesor dr habil. Piotr Paneth
recenzja *Quantum Chemical Studies...*
strona 3

Na możliwość zastosowania funkcjonałów gęstości elektronowej w teoretycznych badaniach podobnych reakcji wskazują nie tylko wyniki własne Doktoranta ale również starsza (np. *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 11817) czy najnowsza (10.1021/acs.jpca.3c02200 – tej pozycji z ostatniego tygodnia mgr Fojcik nie mógł oczywiście znać) literatura.

- poważniejszym problemem jest w moim przekonaniu brak uwzględnienia efektu tunelowego. Co prawda Doktorant pokazuje zależności temperaturowe szybkości wybranej reakcji obliczone z wykorzystaniem poprawki na tunelowanie i bez niej (rysunek 5.23) ale z tekstu pod rysunkiem można wywnioskować, że użyta została najprostsza numerycznie, jednowymiarowa tzw. poprawka Wignera. Poprawka ta jest znaczącym uproszczeniem, gdyż uwzględnia jedynie urojoną częstość drgania i tunelowanie jedynie pod barierą z pominięciem tunelowania poza drogą reakcji wyznaczoną przez PES (tzw. corner cutting – wydaje mi się, że nie ma odpowiednika w polskiej nomenklaturze, patrz rys. 1 i 2 w *Z. Naturforsch.* 1989 44a, 418) a także tunelowanie wzdłuż współrzędnej reakcji ale z odległych stanowi przejściowemu geometrii (patrz rys. 1 w *Acc. Chem. Res.* 2018, 51, 9, 1966). Możliwe, że szczegółowa analiza wpływu tunelowania oraz związanych z tym zjawiskiem efektów izotopowych na szybkości reakcji mogłaby przyczynić się do wyjaśnienia niektórych rozbieżności pomiędzy teorią a doświadczeniem. Bez pełnej analizy efektu izotopowego związanego z tunelowaniem celowość obliczeń wykonanych dla pochodnych deuterowanych jest trochę niejasna.

Konkludując uważam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia z naddatkiem wszelkie wymagania określone w Ustawie o tytule i stopniach naukowych i z pełnym przekonaniem wnioskuję do Wysockiej Rady Dyscypliny Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie mgr Łukasza Fojcika do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

