



dr hab. Aneta Jezierska
Wydział Chemii
Uniwersytet Wrocławski
e-mail: aneta.jezierska@chem.uni.wroc.pl

Wrocław 29.05.2021 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Anny Jezuity zatytułowanej:

„Interpretacja efektu podstawnikowego nitrowych pochodnych wybranych układów cyklicznych w oparciu o metody chemii kwantowej”

wykonanej pod kierunkiem:

dr hab. Krzysztofa Ejsmonta, Prof. UO

w Instytucie Chemii Uniwersytetu Opolskiego

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy badań efektu podstawnikowego grupy nitrowej w pochodnych benzenu, cykloheksa-1,3-dienu i bicyklo[2.2.2]oktanu. Tematyka podjętych badań jest aktualna i wpisuje się w próbę poznania i zrozumienia wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań wpływających na właściwości fizyko-chemiczne analizowanych układów. Jak wiadomo, efekt podstawnikowy odgrywa istotną rolę w modulowaniu właściwości chemicznych, fizycznych i biologicznych cząsteczek. Obecność podstawników w pierścieniu aromatycznym wpływa na jego reaktywność – aktywację, bądź też dezaktywację. W kontekście efektu podstawnikowego rozważamy także wpływ kierujący podstawników, czyli analizujemy wpływ na kierunek reakcji. Reaktywność i orientacja są powiązane z efektami indukcyjnymi i rezonansowymi. W sposób ilościowy efekt podstawnikowy został opisany stałymi Hammetta. Jest to podejście tradycyjne, oparte na stałych jonizacji *para*- i *meta*-podstawionych kwasów benzoowych. Jednakże, sam Hammett zauważył, że w przypadku układów z miejscem reakcji różniącym się istotnie od grup COOH/COO⁻, stałe podstawnikowe nie zawsze działają prawidłowo. Na przestrzeni lat pojawiły się zatem różne stałe, np. uwzględniające efekt rezonansu, stałe indukcyjne itp., co w konsekwencji zaczęło budzić wątpliwości, co do ich stosowania dla określonych grup związków chemicznych. Na efekt podstawnikowy zaczęto więc patrzeć przez pryzmat tzw.



modeli fizycznych, opartych na modelach stworzonych w oparciu o narzędzia chemii obliczeniowej, co przyczyniło się do opracowania deskryptorów opisujących w sposób jakościowy i ilościowy efekt podstawnikowy.

Praca doktorska Pani mgr Anny Jezuity napisana jest w języku polskim i stanowi spójny tematycznie zbiór ośmiu artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych z tzw. Listy Filadelfijskiej, co jest zgodne z Ustawą z dnia 18 marca 2011 r. opublikowaną w Dzienniku Ustaw nr 84, art. 13, ust. 2. Praca liczy 266 stron i rozpoczyna się streszczeniem w języku polskim i angielskim. Podana jest także lista publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej. Następne 54 strony stanowi przewodnik po publikacjach stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej (na który składa się opis struktury pracy doktorskiej, wprowadzenie, cel pracy, a także trzy rozdziały zawierające przegląd literatury, opis metodologii i komentarze do publikacji. Ostatnim elementem tej części pracy jest podsumowanie). Autorka zamieściła kopie wspomnianych powyżej ośmiu publikacji naukowych wraz z materiałami uzupełniającymi, co stanowi kolejne 181 stron pracy. W pracy doktorskiej znalazły się również oświadczenia współautorów prac naukowych, a także informacje o dorobku naukowym Autorki. Ostatnią część stanowi bibliografia, zawierająca 89 pozycji literaturowych, powiązanych z tematyką rozprawy doktorskiej. Autorka cytuje artykuły naukowe, książki, bazy danych, a także oprogramowanie komputerowe. Niestety w pracy brakuje spisu akronimów, jednakże w tekście samej pracy Autorka wyjaśnia ich znaczenie. Reasumując, praca jest skonstruowana logicznie z należytą starannością, dużą dbałością o formę i estetykę prezentowanych rezultatów.

Autorka, cel badawczy pracy zdefiniowała jako fizyczną interpretację efektu podstawnikowego w wybranych pochodnych nitrowych z różnymi układami transmitującymi na które złożyły się: benzen, cykloheksa-1,3-dien i bicyklo[2.2.2]oktan. Aby zrealizować nadrzędny cel badawczy, Autorka wyznaczyła sobie do realizacji cele pośrednie, czyli przeanalizowanie:

1. Wpływu podstawnika X na właściwości elektronowe grupy nitrowej (tzw. klasyczny efekt podstawnikowy);
2. Wpływu grupy nitrowej na właściwości elektronowe podstawnika X (tzw. odwrotny efekt podstawnikowy);



3. Zmiany struktury pi i sigma elektronowej transmitera i grupy nitrowej;
4. Wpływu rozpuszczalnika na siłę wzajemnych oddziaływań w cząsteczce;
5. Skuteczności różnych modeli chemii kwantowej do opisu efektu podstawnikowego.

Przewodnik do artykułów stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej składa się z trzech rozdziałów. W rozdziale pierwszym Autorka zaprezentowała przegląd literatury, co stanowi wprowadzenie w tematykę związaną z badaniami efektu podstawnikowego. Opisuje m.in. klasyfikacje efektu podstawnikowego, klasyczny efekt podstawnikowy, efekt podstawnikowy na wzajemne zależności parametrów grupy nitrowej, odwrotny efekt podstawnikowy, wpływ efektu podstawnikowego na strukturę elektronową pierścienia w pochodnych nitrowych, a także przedstawia analizę indukcyjnych i rezonansowych efektów podstawnikowych grupy nitrowej. W mojej ocenie jest to bardzo dobrze przygotowane opracowanie literaturowe, przedstawione w sposób znakomicie przybliżający podejmowaną tematykę. Rozdział drugi zawiera opis metodologii. Jako narzędzie badawcze Autorka wybrała Teorię Funkcjonału Gęstości (DFT) z funkcjonałem B3LYP i bazą funkcyjną 6-311++G(d,p). Wybór tej metody obliczeniowej poprzedziły testy 12 różnych poziomów obliczeniowych z wykorzystaniem metody Hartree-Focka, DFT i MP2, a także trzech baz funkcyjnych typu Pople'a i Dunninga. Symulacje były prowadzone w fazie gazowej, a także z uwzględnieniem efektu rozpuszczalnikowego poprzez zastosowanie modelu PCM (*Polarizable Continuum Model*) i wody jako rozpuszczalnika. Mały niedosyt, w mojej ocenie, budzi opis testowanych poziomów obliczeniowych. Przydatny byłby bardziej szczegółowy opis, dlaczego takie, a nie inne poziomy obliczeniowe zostały wybrane do testów. Również bardziej szczegółowy komentarz byłby wskazany w przypadku konformerów, które powstały w wyniku podstawienia podstawnikami asymetrycznymi. Następnie Autorka opisuje modele kwantowo-chemiczne i szczegółowo przedstawia deskryptory służące do opisu efektu podstawnikowego, takie jak:

1. Energię stabilizacji efektu podstawnikowego (SESE);
2. Ładunek aktywnego obszaru podstawnika (cSAR);
3. Model *pEDA/sEDA*;
4. Ilościowe indeksy aromatyczności (HOMA, NICS).



W tym miejscu należy podkreślić właściwy dobór narzędzi badawczych, dzięki którym, w mojej ocenie, wytyczone cele pracy zostały osiągnięte przez Autorkę, a otrzymane rezultaty zostały opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Rozdział trzeci zawiera komentarze do publikacji. Został on podzielony na dwa podrozdziały, a mianowicie na przegląd artykułów i dyskusję wyników. W pierwszej części Autorka przedstawiła, co było przedmiotem badań i jakie układy były analizowane. W drugiej części przedstawiła podsumowanie uzyskanych wyników dla wszystkich badanych układów. Podrozdział ten w sposób jasny i klarowny pokazuje, że Autorka osiągnęła, w mojej ocenie, wszystkie postawione sobie cele badawcze. Rozdział ten pokazuje również, że recenzowana przeze mnie praca doktorska, jest nowatorska i spójna tematycznie. Jest ona rezultatem dobrze przemyślanych i zaplanowanych badań teoretycznych.

Autorka w swojej pracy doktorskiej zaprezentowała wiele oryginalnych i ciekawych rezultatów, które pozwoliły na sformułowanie wniosków dotyczących wpływu grupy nitrowej na właściwości wybranych związków cyklicznych. Do najciekawszych i najważniejszych wniosków uzyskanych przez Autorkę zaliczam:

1. Ilościowy opis zmian struktury elektronowej grupy nitrowej, innych analizowanych podstawników, a także całych badanych w pracy układów cyklicznych;
2. Wykazanie, że deskryptory typu SESE, cSAR i *p*EDA/*s*EDA są odpowiednie do opisu efektu podstawnikowego grupy nitrowej;
3. Wykazanie, że wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania grupy nitrowej z innymi podstawnikami z różnych pozycji (*meta*, *para*) mogą silnie wpływać na zmiany delokalizacji elektronów w pierścieniu aromatycznym;
4. Wykazanie, że wzmocnienie siły efektu podstawnikowego istotnie zależy od układu transmitującego.

Na podstawie oświadczeń współautorów publikacji stanowiących podstawę przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej, należy wnioskować, że we wszystkich ośmiu artykułach naukowych Autorka miała wiodącą rolę w ich powstaniu. Publikacje te są wieloautorskie, stanowią spójny tematycznie zbiór artykułów opublikowanych w czasopiśmie naukowym i przedstawiają oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. W dwóch z ośmiu prac Pani mgr Anna Jezuita jest pierwszym autorem, w trzech pracach jest



autorem korespondencyjnym, natomiast praca oznaczona jako P8, jest artykułem przeglądowym. Na tej podstawie mogę przyjąć, że Pani mgr Anna Jezuita wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

Chciałabym jeszcze podkreślić umiejętności edytorskie Autorki, przejawiające się w płynnym prowadzeniu narracji oraz ilustrowaniu przedstawionych zagadnień dobrze przemyślanymi i przygotowanymi rysunkami i tabelami. Doktorantka nie uniknęła jednak błędów stylistycznych, gramatycznych i edytorskich, których nie będę szczegółowo wymieniać, gdyż nie mają one większego wpływu na wartość recenzowanej przeze mnie rozprawy doktorskiej.

W podsumowaniu zauważam, że Pani mgr Anna Jezuita przedstawiła w swojej pracy doktorskiej wiele nowych i ciekawych wyników badań teoretycznych w oparciu o narzędzia chemii obliczeniowej, które pozwoliły na spojrzenie na znaczenie efektu podstawnikowego z różnych perspektyw i sformułowanie interesujących i wartościowych wniosków. A zatem stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Anny Jezuity spełnia warunki określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz w Rozporządzeniu MNiSW z dnia 22 września 2011 roku i wnoszę do Rady Naukowej Uniwersytetu Opolskiego o dopuszczenie Pani mgr Anny Jezuity do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uwzględniając wysoki poziom naukowy wykonanych badań teoretycznych, nowatorskość, umiejętność trafnej i wnikliwej analizy otrzymanych rezultatów, a także dorobek naukowy (15 publikacji naukowych, prezentacje konferencyjne w formie komunikatów ustnych – 13 i posterów – 10, udział w projektach badawczych – 2, a także staże naukowe – 5) wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr Anny Jezuity.

Aneta Jezierska

dr hab. Aneta Jezierska