



**FACULTY OF  
CHEMISTRY**

University of Lodz

prof. dr hab. Marcin Palusiak  
Department of Physical Chemistry  
Faculty of Chemistry, University of Lodz  
Pomorska 163/165, 90-236 Lodz, Poland  
mobile phone: +48 504984038  
phone: +48 42 6355737  
fax: +48 42 6355744  
e-mail: marcin.palusiak@chemia.uni.lodz.pl

### **Recenzja**

rozprawy doktorskiej mgr Anny Jezuity

pt.: Interpretacja efektu podstawnikowego nitrowych pochodnych wybranych układów  
cyklicznych w oparciu o metody chemii kwantowej.

Praca doktorska Pani mgr Anny Jezuity została wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej Instytutu Chemii Uniwersytetu Opolskiego pod kierunkiem dr hab. Krzysztofa Ejsmonta, prof. UO. Tematyka badawcza pracy doktorskiej to zastosowanie modelowania kwantowo-chemicznego do charakterystyki efektu podstawnikowego generowanego przez grupę nitrową przyłączoną do wybranych układów cyklicznych, w tym do benzenu, bicyklo[2.2.2]oktanu oraz cykloheksa-1,3-dieniu. Grupa nitrowa to jeden z częściej występujących w chemii podstawników, charakteryzujący się silnym efektem podstawnikowym, zarówno w sensie efektu rezonansowego jak i indukcyjnego. Z kolei wykorzystane w badaniach wcześniej wymienione układy cykliczne stanowią jedne z bardziej podstawowych układów organicznych. Taki dobór obiektu badań gwarantuje, że uzyskane wnioski będą miały charakter ogólny i będą mogły być przeniesione na szerszą grupę związków chemicznych. W tym kontekście można oczekiwać, że uzyskane wyniki potencjalnie

potencjalnie stanowią cenny wkład w szeroko pojętą chemię organiczną i strukturalną. Zatem dobór tematyki badawczej i obiektu badań uważam za trafny i dobrze wpisujący się w ogólny nurt najważniejszych badań prowadzonych w reprezentowanej przez doktorantkę dziedzinie chemii.

Zgodnie z obowiązującą normą prawną rozprawę doktorską może stanowić opatrzony komentarzem zbiór publikacji. Taką formę posiada przedłożona mi do oceny praca doktorska Pani mgr Anny Jezuity. Podstawą rozprawy jest zbiór ośmiu publikacji naukowych, w pracy oznaczonych jako P1-P8. Wszystkie prace ukazały się w latach 2017-2020 (4 lata) w recenzowanych pismach o zasięgu międzynarodowym, wymieniwszy: *Structural Chemistry* (Springer, IF=2,1), *the Journal of Physical Chemistry* (ACS, IF=2,6), *ACS Omega* (ACS, IF=2,9), *Journal of Molecular Modelling* (Springer, IF=1,3). Jedną z prac, oznaczoną jako P8, to przegląd w *Structural Chemistry*. Wszystkie osiem prac dotyczy bezpośrednio zagadnienia stanowiącego tematykę pracy doktorskiej, zatem zbiór prac stanowiących podstawę dysertacji to kolekcja spójnych tematycznie publikacji, co jest nie bez znaczenia formalnego. Jest oczywistym, że Pani mgr Anna Jezuita jest współautorem wszystkich ośmiu prac, warto jednak zauważyć, że w pracach P3, P5 oraz P8 jest autorem korespondencyjnym. Jak wynika z załączonych oświadczeń, wkład Pani mgr Anny Jezuity w powstanie publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej jest istotny i waha się w przedziale od 20% do 50% procent (prace autorstwa od 3 do 7 autorów). Udział mgr Jezuity jest związany zarówno z pozyskaniem wyników badawczych (w oświadczeniach opisany jako *wykonanie obliczeń kwantowo-chemicznych, analiza i opracowanie uzyskanych wyników*) jak i ich opracowaniem pod kątem publikacji (w oświadczeniach jest to określone jako *dyskusja wyników, udział w tworzeniu manuskryptów*, a w trzech przypadkach już wspomniana rola autora korespondencyjnego). Pomijając szczegółową ocenę merytoryczną przedłożonego do oceny materiału, którą przedstawię w dalszej części recenzji, a oceniając jedynie dorobek publikacyjny stanowiący formalną podstawę dysertacji oraz udział autorski doktoranta w tym dorobku, mogę z pełnym przekonaniem stwierdzić, że wszelkie wymogi stawiane w tym względzie rozprawom doktorskim zostały w przypadku Pani magister Anny Jezuity spełnione w stopniu zdecydowanie przewyższającym oczekiwania względem prac doktorskich.

Jak wynika z treści pracy, Pani mgr Anna Jezuita postawiła sobie za cel fizyczną interpretację efektu podstawnikowego w pochodnych nitrowych benzenu, bicyklo[2.2.2]oktanu oraz cykloheksa-1,3-dienu. Odniosę się zatem do postawionego celu badawczego, oraz stopnia

jego osiągnięcia podczas realizacji pracy doktorskiej. Otóż warto zauważyć, że w klasycznej chemii efekt podstawnikowy zazwyczaj jest kojarzony z podstawionymi układami aromatycznymi, czyli pochodnymi benzenu i jego analogów. Tymczasem Pani mgr Anna Jezuita postanowiła przebadać to zjawisko w trzech układach różniących się zdolnością transmisji efektu podstawnikowego, tj. w układzie aromatycznym - benzen, niearomatycznym ale sprzężonym pi-elektronowo - cykloheksa-1,3-dien - oraz niesprzężonym pi-elektronowo - bicyklo[2.2.2]oktan. Samo porównanie tych trzech układów w kontekście ich zdolności w przeniesieniu efektu podstawnikowego wydaje mi się pomysłem bardzo ciekawym. W swoich badaniach Pani mgr Anna Jezuita traktuje podstawnik nitrowy jako centrum reaktywne oddziałujące poprzez fragment transmitujący (wspomniane układy cykliczne) z podstawnikami posiadającymi zróżnicowane właściwości (w sensie efektu podstawnikowego). W przypadku pochodnych benzenu i cykloheksa-1,3-dienu doktorantka uwzględnia podstawienie *para* i *meta*, pomijając podstawienie *orto*, zapewne z uwagi na fakt, że w rozumieniu efektu rezonansowego podstawienie *orto* jest analogicznym do *para*, ale często jest obciążone oddziaływaniami specyficznymi pomiędzy podstawnikami, co może ewentualnie zaburzać obserwację samego efektu podstawnikowego. W pracach P1 i P2 Pani magister Anna Jezuita dokonała analizy efektu podstawnikowego dla dużej serii pochodnych, uwzględniając 16 różnych podstawników oddziałujących w efekcie podstawnikowym z grupą nitrową. Na potrzeby badań odseparowała efekt podstawnikowy na koncepcyjnie dwa odmienne efekty; jak to nazywa, efekt podstawnikowy klasyczny, czyli opisujący wpływ danej grupy podstawnikowej na grupę nitrową, oraz efekt podstawnikowy odwrotny, w którym szacuje wpływ grupy nitrowej na dany rozpatrywany podstawnik. W pracach tych wykazuje, że grupa nitrowa, gdy zaistnieje możliwość, ma bardzo duży wpływ na strukturę pi-elektronową fragmentu transmitującego. W pracy P3 doktorantka bada wpływ podstawników NO<sub>2</sub> i NH<sub>2</sub> (a więc grup skrajnie odmiennych w sensie efektu rezonansowego) na strukturę elektronową pierścienia benzenowego, uwzględniając geometrię tego pierścienia pozyskaną metodami teoretycznymi oraz tę pochodzącą z eksperymentu krystalograficznego (dane z bazy CSD). W pracach P4, P5 oraz P6 dokonano analizy efektu podstawnikowego we fragmentach transmitujących typu pi- i sigma-elektronowego, uwzględniając również podstawniki jonowe (powstałe np. poprzez deprotonowanie grupy hydroksylowej czy karboksylowej). Dodatkowo w pracy P6 uwzględniono wpływ efektu rozpuszczalnikowego. W pracy P7 położono nacisk na badanie efektu indukcyjnego, separując efekt rezonansowy poprzez zastosowanie fragmentu transmitującego, w którym brak możliwości wystąpienia sprzężenia pi-elektronowego. Zauważono w tym przypadku, że efekt indukcyjny jest lepiej transmitowany wzdłuż wiązań

niż przez przestrzeń, co wydaje się bardzo ciekawą obserwacją. W pracy P8 (przeгляд) dokonano dogłębego podsumowania badań własnych w konfrontacji do badań opisanych w literaturze. W efekcie powstał obszerny przeгляд (24-o stronicowa publikacja) poświęcony efektowi podstawnikowemu, ze szczególnym uwzględnieniem grupy nitrowej. Przeгляд napisano w oparciu o 125 pozycji literaturowych. W badaniach zastosowano zaawansowane metody chemii obliczeniowej. Nie mam zastrzeżeń do poziomu obliczeń. Uwzględnione w pracach parametry charakteryzujące badane układy molekularne dawały pełen obraz wzajemnej relacji pomiędzy danym rozpatrywanym podstawnikiem, fragmentem transmitującym i podstawnikiem oddziałującym. Niewątpliwie dyskusja pozyskanych wyników jest konsystentna i przekonująca, a wnioski ostateczne są dobrze poparte danymi z obliczeń. Podsumowując ocenę merytoryczną dysertacji stwierdzam, że doktorantka w sposób niezwykle szczegółowy i precyzyjny dokonała charakterystyki efektu podstawnikowego, nie tylko samej grupy nitrowej, ale też całego zestawu innych podstawników, osiągając w ten sposób postawiony sobie cel naukowy.

Komentarz do publikacji stanowiących podstawę dysertacji jest relatywnie obszerny, zawiera nie tylko dyskusję wyników własnych, ale również wprowadzenie w postaci przeгляdu literatury oraz opis zastosowanych metod badawczych. Również strona edytorska pracy jest na bardzo wysokim poziomie. Dyskusja wyników wsparta jest przejrzystymi ilustracjami, a wszelkie dane numeryczne są dostępne bądź w formie tabel w tekście, bądź w formie zestawienia w suplemencie.

Podsumowując z przyjemnością stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska jest obrazem dokumentującym wysokie kompetencje Pani mgr Anny Jezuity w dziedzinie szeroko pojętej chemii obliczeniowej i strukturalnej. Nie mam wątpliwości, że w pełni odpowiada ona warunkom określonym w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Dlatego bez wahania wnioskuję do Wysokiej Rady Naukowej Uniwersytetu Opolskiego o dopuszczenie mgr Anny Jezuity do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy przedłożonej do oceny rozprawy doktorskiej wnoszę o jej wyróżnienie.



prof. dr hab. Marcin Palusiak