



**WYDZIAŁ
CHEMII**

Uniwersytet Łódzki

Łódź, dnia 12.11.2019 r.

dr hab. Anna Ignaczak, prof. UŁ
Zakład Chemii Teoretycznej i Strukturalnej
Katedra Chemii Fizycznej
Wydział Chemii
Uniwersytet Łódzki

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr. Bartłomieja Gostyńskiego

**pt. Teoretyczne badania mechanizmu katalitycznego podstawienia nukleofilowego przy
krzemie**

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. Bartłomieja Gostyńskiego została zrealizowana pod kierunkiem prof. dr. hab. Marka Cypryka w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi. Praca dotyczy zastosowania metod obliczeniowych do badań reakcji podstawienia nukleofilowego przy atomie krzemu ($S_N2@Si$), ze szczególnym uwzględnieniem katalitycznej roli jonu fluorkowego w hydrolizie podstawionych silanów oraz w tworzeniu klatek silseskwioxanowych. Reakcje podstawienia nukleofilowego odgrywają fundamentalną rolę w wielu procesach syntezy, m.in. w otrzymywaniu syntetycznych polimerów krzemooorganicznych (silikonów) oraz syntetycznych krzemionek. Są to materiały o unikalnych właściwościach, znajdujące szerokie zastosowanie w budownictwie, włókiennictwie, elektronice, a także w medycynie i kosmetyce. Pogłębianie wiedzy o tych związkach i mechanizmie ich syntezy jest więc ze wszelkich miar uzasadnione, pozwala bowiem wyjaśnić na poziomie molekularnym procesy zachodzące w realnych układach.

W przeszłości prowadzone już były metodami teoretycznymi badania nad mechanizmem takich reakcji, jednak nie są one liczne i najczęściej ograniczają się do analizy

tylko wybranych aspektów, np. dotyczą dość małych cząsteczek, wąskiej grupy związków lub prostych reakcji. W swojej pracy doktorskiej Pan mgr Bartłomiej Gostyński podjął się nietatwego zadania, polegającego na kompleksowym, systematycznym przeanalizowaniu szeregu aspektów mechanizmu reakcji $S_N2@Si$, takich jak: zależność pomiędzy rodzajem podstawników a możliwym mechanizmem katalizy jonami fluorkowymi w identycznościowym podstawieniu nukleofilowym dla alkilo- i alkoksylfluoro- oraz chlorosilanów, rola jonu fluorkowego jako katalizatora w takich reakcjach oraz w hydrolizie alkoksylsianów, bariery pseudorotacji w hiperwalencyjnych związkach krzemu, wpływ rozpuszczalnika, a także katalityczny udział jonu fluorkowego w procesie kondensacji polisiloksanów do klatek silseskwioxanowych. Tak szerokie potraktowanie problemu stanowi niewątpliwy atut tej rozprawy, daje bowiem cenny, wielowymiarowy wgląd w przebieg takich reakcji.

Recenzowana rozprawa doktorska ma postać 256-stronicowego, tradycyjnego opracowania, składającego się z 11. rozdziałów, zawierających 192 rysunki i wykresy oraz 41 tabel. W pracy umieszczono także wykaz stosowanych skrótów i akronimów oraz bibliografię, obejmującą 218 pozycji. Do rozprawy dołączone zostały dodatkowo: streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz dorobku naukowego, a także, w formie elektronicznej, bardzo obszerny Suplement zawierający współrzędne struktur analizowanych w rozdziałach 6-10 oraz pełen zestaw szczegółowych wyników dla analizy oddziaływań oraz barier pseudorotacji opisanych w rozdziale 8.

We Wstępie Doktorant zwięźle opisał znaczenie reakcji $S_N2@Si$ oraz bardzo ogólnie zarysował przyczynę podjęcia badań. Niestety, w tej części zabrakło jasno zdefiniowanych celów, jakie postawił sobie Doktorant, oraz zakresu przeprowadzonych badań. Zostały one sformułowane – nadal dość ogólnie – dopiero w ostatnim akapicie rozdziału 4. (str. 74), natomiast bardziej szczegółowo podawane są w poszczególnych rozdziałach. Praca nie zawiera także spisu treści, który przy tak obszernym opracowaniu jest niezbędny.

W kolejnym rozdziale pt. „Wprowadzenie” zaprezentowane zostały właściwości krzemu oraz jego hiperwalencyjnych związków, które są rozpatrywane jako stabilne kompleksy przejściowe w reakcji podstawienia nukleofilowego na atomie krzemu. Opisane zostały także różne koncepcje, uzasadniające zdolność krzemu do tworzenia związków penta- i heksakoordynacyjnych. Doktorant uwypuklił istniejące w tych teoriach kwestie sporne i wątpliwości, oraz wskazał na potrzebę dalszych badań w tym zakresie z użyciem metod chemii teoretycznej.

Rozdział 3. zawiera opis metod teoretycznych stosowanych w chemii. Doktorant dość szczegółowo scharakteryzował najważniejsze pojęcia związane z optymalizacją geometrii cząsteczek i analizą wibracyjną, a także metody mechaniki kwantowej z uwzględnieniem teorii

funkcjonałów gęstości, analizy populacyjnej oraz różnych modeli rozpuszczalnika. Świadczy to o dogłębnym zapoznaniu się Doktoranta z podstawami metod obliczeniowych i narzędzi stosowanych przez Niego w badaniach własnych. W rozdziale tym Doktorant zbyt rzadko jednak podaje źródła literaturowe, na podstawie których sporządził opis metod teoretycznych.

Kolejny rozdział 4. zatytułowany „Substytucja nukleofilowa na atomie krzemu” to bardzo obszerny przegląd literaturowy poświęcony aktualnemu stanowi wiedzy na temat mechanizmu reakcji dwucząsteczkowego podstawienia nukleofilowego, w szczególności wpływu grupy odchodzącej, nukleofila, towarzyszącego nukleofilowi przeciwjonu, rozpuszczalnika oraz czynników kompleksujących. Doktorant opisał także proponowane w literaturze mechanizmy podstawienia nukleofilowego na atomie krzemu oraz wyniki dotychczasowych badań teoretycznych. W ostatniej części tego rozdziału Doktorant przedyskutował opisane w publikacjach alternatywne, katalizowane nukleofilem mechanizmy reakcji, w tym hydrolizy halosilanów, kondensacji silanoli oraz katalizy jonem fluorkowym.

W dalszej, najbardziej obszernej części pracy (rozdziały 5-10) Doktorant zaprezentował wyniki własnych badań. Godny pochwały jest fakt, że przed przystąpieniem do zasadniczych obliczeń Pan mgr Bartłomiej Gostyński przeprowadził szereg testów funkcji bazy i funkcyjonałów gęstości, których wyniki przedstawił w rozdziale 5. Na podstawie porównania uzyskanych wyników z danymi eksperymentalnymi lub otrzymanymi dla tych związków na wyższym poziomie teorii, wskazał jako optymalne dla planowanych obliczeń kwantowo-chemicznych: funkcję 6-31G(d) oraz funkcyjonał gęstości B3LYP-GD3. Docenić należy fakt, że dodatkowo poszerzył swoje testy o nową metodę APFD. Zastanawiające jest jednak, że w rozdziale 5. w dodatkowych testach entalpii przeprowadzonych dla funkcyjonału APFD Doktorant nie uwzględnił konkretnie metody B3LYP-GD3/6-31+G(d), która została przez Niego ostatecznie zastosowana w rozdziałach 6-10. Co prawda, w rozdziale 6. na wykresie 6.1 profil energii potencjalnej otrzymany tą właśnie metodą został porównany z trzema innymi krzywymi, jednak obliczenia te wykonane zostały dla identycznościowego podstawienia jonu chlorkowego, podczas gdy większość badań dotyczyła jonu fluorkowego.

Rozdziały 6-10 poświęcone są głównemu zagadnieniu zdefiniowanemu w tytule rozprawy doktorskiej, czyli mechanizmowi katalitycznego podstawienia nukleofilowego przy krzemie. We wstępie każdego z tych rozdziałów Pan mgr Bartłomiej Gostyński prawidłowo uzasadnił potrzebę przeprowadzenia badań, następnie przestawił zwięźle sposób wykonania obliczeń, po czym zaprezentował i przeanalizował uzyskane wyniki. Każdy rozdział zakończony jest krótkim podsumowaniem.

W rozdziale 6. pt. „Podstawienie identycznościowe” zaprezentowane są wyniki obliczeń DFT w fazie gazowej i ciekłej (w metanolu i wodzie) dla reakcji jonu fluorkowego oraz

chlorkowego z trimetylo- i trimetoksyhalogenosilanem, w których grupa halogenowa zawierała ten sam pierwiastek co jon podchodzący. W roztworze badania efektu sterycznego podstawników organicznych w silanie poszerzone zostały dodatkowo o dwie grupy: tert-butyłową i fenyłową. Dla wybranych związków testowane były także dwa alternatywne kierunki ataku jonu w stosunku do grupy opuszczającej oraz najważniejsze oddziaływania delokalizacyjne pomiędzy atakującym jonem a silanem. Przeprowadzona przez Doktoranta analiza poszczególnych przypadków jest bardzo szczegółowa, a wnioski w zasadzie poprawne. Do niektórych sformułowań mam jednak pewne zastrzeżenia, które precyzuję w dalszej części recenzji, prosząc o odniesienie się do nich. Mam natomiast ogólną uwagę odnośnie sposobu prezentacji wyników w tym rozdziale: Doktorant każdy przypadek analizuje osobno, co prowadzi do pewnych pomyłek w ich porównaniach oraz do niepotrzebnych powtórzeń w tekście, jak przykładowo informacji, że wykresy są uproszczone z powodu pominięcia pewnych stanów związanych z rotacją podstawników organicznych (np. na str. 113, 117, 119, 145). W dalszej części rozprawy Doktorant zastosował znacznie lepsze, bardziej syntetyczne podejście, w którym wykresy entalpii swobodnej zawierają wyniki dla kilku podobnych związków, co pozwala łatwiej porównać analizowane aspekty. W rozdziale 6. zabrakło mi także tabelarycznego zestawienia dokładnych wartości ΔG dla poszczególnych stanów.

Kolejna część pracy pt. „Energetyka przyłączenia katalizującego jonu fluorkowego do tetrapodstawionych alkiloalkoksy(hydroksy)silanów” dotyczy reakcji przyłączenia F⁻ do siedmiu związków, w których systematycznie grupy metylowe były zastępowane grupami metoksyłowymi lub hydroksyłowymi. Doktorant logicznie uzasadnił wybór tych właśnie związków, opisał zastosowaną metodę badań, a następnie zbadał mechanizm przyłączania do nich zarówno samego jonu fluorkowego, jak i jonu wraz z towarzyszącym mu kationem organicznym tetrametyloamoniowym Me₄N⁺ oraz nieorganicznym Na⁺. Dzięki zastosowaniu porównawczej prezentacji wyników, ta część pracy jest dużo bardziej klarowna, co ułatwia śledzenie toku rozumowania Autora. W podsumowaniu Doktorant stwierdził, że obecność przeciwnonu obniża wysokości barier reakcji, jednak jednocześnie zmniejsza stabilność powstających kompleksów jon-dipol i produktów reakcji. Według Autora ma ona także wpływ na wartość stałych szybkości reakcji, jednak nie zmienia jakościowo rzędu ich wielkości. Doktorant wskazał także, że w fazie gazowej zarówno utworzenie kompleksu jon-dipol, jak i pentakoordynacyjnego produktu pośredniego, są faworyzowane termodynamicznie, natomiast obecność rozpuszczalnika podwyższa ich entalpię swobodną. Moje główne zastrzeżenie dotyczy zbytnej skłonności Doktoranta do nie zawsze uzasadnionych uogólnień, także w dalszych częściach pracy.

Rozdział 8. zawiera przeprowadzoną przez Pana mgr. Bartłomieja Gostyńskiego analizę możliwości zachodzenia pseudorotacji w pentakoordynacyjnych podstawionych

alkiloalkoksylanach. Badania obejmowały analizę konformacyjną dla kompleksów pośrednich znalezionych w rozdziale 7., oraz dodatkowych dwóch związków, istotnych z punktu widzenia dalszych badań nad hydrolizą. Doktorant szczegółowo porównał stabilność różnych konformerów cząsteczek, przeanalizował na poziomie orbitalowym oddziaływania stabilizujące oraz bariery pseudorotacji dla kompleksów pośrednich. W podsumowaniu bardzo przejrzysto pokazał zależność energii badanych konformerów od rodzaju podstawników znajdujących się w tych związkach w pozycjach apikalnych i słusznie wskazał jako preferowane te, w których jedną z pozycji apikalnych zajmuje fluor. W tej części pracy Pan mgr Bartłomiej Gostyński wykazał także, że bariery dla pseudorotacji w badanych związkach generalnie nie są wysokie, najczęściej rzędu kilku kilokalorii na mol. Na podstawie analizy NBO oddziaływań donor-akceptor wywnioskował, że wiązania trójcentrowe-czteroelektronowe (3c-4e) nie odpowiadają za stabilność badanych struktur, i zasugerował potrzebę dalszych badań nad tym zagadnieniem.

Rozdział 9. poświęcony jest problematyce hydrolizy podstawionych alkiloalkoksylanów, ze szczególnym uwzględnieniem katalitycznej roli jonu fluorkowego w takich procesach. Jak Doktorant podkreślił we Wstępie do tego rozdziału, był to główny etap prowadzonych przez Niego badań. Obliczenia, mające na celu określenie możliwego mechanizmu hydrolizy, wykonane zostały dla układów zawierających jedną cząsteczkę wody oraz związki opisane w rozdziałach 7. i 8.: tetrakoordynacyjne silany, ich kompleksy z jonem fluorkowym, a także pentakoordynacyjne kompleksy pośrednie zawierające fluor. Badania te są komplementarne do rozdziału 7. – Doktorant przeanalizował względną stabilność tworzonych kompleksów, bariery energetyczne pomiędzy nimi, oraz mechanizm powstawania wiązań. Wykazał, że obecność jonu fluorkowego obniża bariery reakcji pierwszej hydrolizy silanów poprzez modyfikację mechanizmu podstawienia nukleofilowego. Mam drobny komentarz do części, w której Doktorant rozważa postulat możliwości wędrówki odchodzącej cząsteczki metanolu w roztworze oraz wiązania jej przez jon fluorkowy. Biorąc pod uwagę, że badania prowadzone są w metanolu, zatem jon fluorkowy w rzeczywistym układzie chemicznym jest już otoczony innymi cząsteczkami rozpuszczalnika, odchodząca cząsteczka staje się częścią roztworu i niekoniecznie musi być wiązana przez jon fluorkowy.

W przedostatnim, niezwykle interesującym rozdziale 10. Pan mgr Bartłomiej Gostyński analizuje, jaki jest wpływ jonu fluorkowego na proces kondensacji klatek silseskwioxanowych (POSS) oraz mechanizm jego wnikania do ich wnętrza. Doktorant najpierw zaprezentował wyniki obliczeń, w których jon fluorkowy umieszczony był kolejno wewnątrz czterech niepodstawionych klatek POSS o różnym rozmiarze, zawierających 4, 6, 8 i 10 merów $\text{HSiO}_{3/2}$, i wyznaczył energie oddziaływania jon-klatka, które okazały się najkorzystniejsze dla klatki T_8 . Dla tej właśnie klatki wykonał dodatkowo badania porównawcze z innymi jonami – Cl^- , H^- , H^+ , Li^+ oraz Na^+ , z których jedynie dla dwóch pierwszych udało mu się uzyskać pożądane wyniki.

Najsilniejsze oddziaływanie wykazał jon fluoru, i dla tego jonu Doktorant przeanalizował różne możliwe mechanizmy jego wnikania do wnętrza klatki T_8 , także z uwzględnieniem jej formy zhydrolizowanej. Badania wykazały katalityczny wpływ jonu fluorkowego na proces kondensacji klatki poprzez utworzenie pięciokoordynacyjnych adduktów, co obniża barierę energetyczną o ok. 10 kcal/mol. Pozwoliły one także stwierdzić, że wnikanie jonu F^- do klatki dwukrotnie zhydrolizowanej jest energetycznie korzystniejsze niż do klatki jednokrotnie zhydrolizowanej lub całkowicie zamkniętej.

Podsumowując pracę, jednostronicowe „Zakończenie” zawiera zwięzłe, trafne i bardzo przejrzyste zestawienie najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej Pana mgr. Bartłomieja Gostyńskiego.

Praca doktorska Pana mgr. Bartłomieja Gostyńskiego to zgodna z tytułem rozprawy, spójna, logicznie uporządkowana analiza różnych aspektów mechanizmu reakcji podstawienia nukleofilowego na atomie krzemu. Doktorant wykazał doskonałą znajomość tematyki badawczej, a także metod i narzędzi stosowanych w chemii obliczeniowej oraz umiejętność prawidłowej ich selekcji i wykorzystania do zrealizowania założonych celów. Praca napisana jest poprawnym językiem, choć zdarzają się błędy stylistyczne, np. niejasne sformułowanie „(...) zależność (3.14) części radialnej od jądra umożliwia uproszczenie obliczeń” (na str. 19), stosowanie formy „oparty o” (na str. 3, 5, 17 i dalszych) czy też naprzemiennie form „znajdowane” i „znajdywane”. Wskazać można też błędy edytorskie, jak np. niekonsekwentne oznaczenia związków zawierających grupy tert-butyłowe (tBu_3SiX , $(t-Bu)_3SiX$, na wykresach pojawia się także oznaczenie $t-Bu_3$), używanie w zapisie liczb różnych separatorów dziesiętnych (kropki lub przecinka), dwukrotne przypisanie tego samego numeru różnym tabelom (5.11) i wykresom (10.6). Pojawiają się także błędy w podawanych w tekście odsyłaczach do równań, rysunków, wykresów lub stron (np. na str. 82 w indeksie α pod tabelą 5.3 podana jest „tabela 5”, na str. 128 Autor odsyła czytelnika do wykresu „6.20 na str. 142”, podczas gdy wykres ten jest na str. 146; podobne pomyłki są także na str. 20, 148, 154, 187), a także nieścisłości w bibliografii (np. w poz. 64, 94, 105, 106, 111, 140, 186). Ponadto w dysertacji zdarzają się również inne nieprawidłowości, jak zastosowanie nazwy „orbital niewiążący” dla orbitalu antywiążącego (na str. 30 i 51), oznaczenie konformerów IIIa, IIIb i IV na rys. 8.9 (powinny być konformery III oraz IVa i IVb) czy też niewłaściwa nazwa związku w podpisie rys. 9.3. W tak dużej pracy pomyłki są w praktyce nie do uniknięcia, a przedłożona do recenzji rozprawa, uwzględniając Supplement, jest bardzo obszerna i zawiera ogromną ilość wyników, co w pewnym stopniu tłumaczy tego rodzaju przeoczenia.

W recenzowanej dysertacji jest jednak kilka kwestii, do których prosiłabym, aby Doktorant odniósł się podczas obrony publicznej:

- 1) Na str. 43 Doktorant używa w tekście określenia „polaryzowalność wiązania”. Pojęcie to nie jest trywialne i jest dość trudne do zdefiniowania, choć podejmowano próby w tym zakresie (P. Macchi, A. Krawczuk, *Comp. Theor. Chem.* 1053 (2015) 165). Czy faktycznie w rozprawie Doktorant miał na myśli polaryzowalność wiązania czy też atomów?
- 2) Na str. 48 z ostatniego zdania wynika, że wg Doktoranta wzrostowi promienia atomu centralnego towarzyszy wzrost elektroujemności. Jednocześnie, jak sam napisał na str. 8, atom krzemu ma promień większy niż atom węgla, ale elektroujemność Si jest mniejsza niż C. Prosiłabym o wyjaśnienie tej sprzeczności.
- 3) W opisach stosowanej metody w rozdziałach 6-10 informacje na temat sposobu przeprowadzenia obliczeń dla zmian energii w funkcji odległości pomiędzy reagentami (tzw. skanów) są zbyt ogólne. Przede wszystkim nie jest podany zakres odległości, w którym wykonywane były skany, a kształt krzywych sugeruje, że w niektórych przypadkach mógł on być zbyt mały (np. wskazywane jako minima: pierwszy od lewej strony punkt czerwonej krzywej B3LYP-GD3/6-31+G(d) na wykresie 6.1, czy też ostatni punkt z prawej strony na krzywych na rys. 7.4). Bardzo rzadko pokazane są struktury początkowe w tych skanach, nie znalazły się one także w Suplemencie. Jest to dość ważna kwestia w przypadku układów bardziej złożonych, np. opisanych w rozdziale 7., gdzie początkowe położenie stowarzyszonego kationu organicznego może mieć znaczący wpływ na wyniki obliczeń.
- 4) W rozdziale 6. silany z bardziej rozbudowanymi podstawnikami mogą mieć wiele konformerów. Objaśnienia wymagałoby, skąd wzięte były struktury użyte później w skanach. Czy była przeprowadzona wstępna analiza konformacyjna tych związków, jeśli nie, to w jaki sposób zostały wybrane początkowe ich geometrie?
- 5) Nie jest jasne, w jaki sposób obliczane były entalpie swobodne ΔG . Zgodnie z opisami na str. 104, 161, 165 oraz 189 wartości entalpii swobodnej ΔG obliczone były na podstawie energii otrzymanej z obliczeń B3LYP-GD3/mg3s dla zadanej struktury („single point”) uzyskanej z optymalizacji przeprowadzonej metodą B3LYP-GD3/6-31+G(d). W rozprawie powinien być umieszczony dokładny opis procedury zastosowanej do obliczania wartości ΔG .
- 6) Prosiłabym o doprecyzowanie stwierdzenia na str. 138, że w przypadku identycznościowego podstawienia trimetylochlorosilanu w rozpuszczalniku dla ataku z tyłu „Lepsza stabilizacja minimów energetycznych oraz obniżenie energii stanów przejściowych są spójne z przedstawionymi powyżej wynikami ponownie wskazując, iż metanol ułatwia przeprowadzanie tego typu reakcji.” Zdanie to sugeruje, że bez obecności metanolu reakcja zachodzi trudniej. Porównanie wykresów 6.6 i 6.15 wyraźnie pokazuje, że tak nie jest.
- 7) Jak wspomniałam wcześniej, w niektórych częściach pracy Doktorant ma skłonność do zbyt daleko idących uogólnień. Przykładowo, na str. 176 napisał: „nie liczyłem ponownie stałych równowagi ani stężeń z uwagi na to, iż zmiany ΔG związane z tworzeniem się pośredniego

pentakoordynacyjnego kompleksu $[\text{Si}^{(\text{V})}\text{F}]^{(-)}$ są podobnej wielkości jak w przypadku nagiego jonu, a wartości te także będą podobnego rzędu”. Nie zgodziłabym się ze stwierdzeniem odnośnie ΔG ; różnice w niektórych przypadkach są znaczne i uważam, że zmieniają rząd wielkości stałych równowagi.

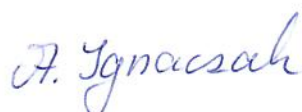
- 8) Jeszcze dalej posunięte uogólnienie Doktorant zastosował na str. 184, gdzie napisał: „Różnice w wartościach swobodnej entalpii aktywacji ΔG^\ddagger pomiędzy fluorkiem związanym z jonem organicznym a nieorganicznym nie są duże. Obecność kationu sodowego w układzie obniża jedynie nieco bariery reakcji.” Nie dla wszystkich reakcji to stwierdzenie jest prawdziwe (np. dla $\text{MeSi}(\text{OH})_3$ w kierunku anty-Me oraz dla $\text{MeSi}(\text{OMe})(\text{OH})_2$ w kierunku anty-OH). Nie wydaje mi się także właściwe użycie określenia: „nieco” w odniesieniu do zmian wysokości barier niektórych reakcji o ponad 8 kcal/mol, czyli prawie o połowę (np. w przypadku $\text{MeSi}(\text{OMe})_2\text{OH}$). Dla czytelnika bardzo mylące jest także stosowanie w tekście i tabelach symbolu ΔG^\ddagger , który w tabeli oznacza barierę względem kompleksu 1, natomiast w tekście często oznacza barierę całej reakcji. Wskazane byłoby rozróżnienie tych wielkości poprzez dodanie do jednej z nich indeksu.
- 9) Nie bardzo rozumiem stwierdzenie znajdujące się na str. 187: „Wpływ przeciwjonu ogranicza się do zmniejszenia wysokości barier reakcji przy równoczesnym zmniejszeniu stabilizowania zarówno powstających kompleksów jon-dipol jak też i produktów reakcji oraz wpływa na wartość stałych szybkości reakcji, nie zmienia jednak w sposób jakościowy rzędu ich wielkości.”. W porównaniu do reakcji z samym jonem fluorkowym, w obecności przeciwjonów bariery reakcji są często wyższe, także jeśli porównywane są wartości ΔG^\ddagger liczone względem kompleksu 1.
- 10) W rozdziale 8. w opisie metody nie podano szczegółów odnośnie sposobu prowadzenia analizy konformacyjnej metodą półempiryczną PM3. Prosiłabym o doprecyzowanie, czy w tej analizie był uwzględniony rozpuszczalnik, ile konformerów było znalezionych metodą PM3, czy wszystkie były potem zoptymalizowane metodą DFT, oraz na czym polegały „ręczne” poprawki.
- 11) W rozdziale 9. układy są dość złożone i orientacja cząsteczki wody względem silanu będzie miała istotne znaczenie. Zgodnie z opisem na str. 208 i 209, na rys. 9.1 i 9.2 pokazane zostały zoptymalizowane struktury pierwszego kroku skanu cząsteczki wody do Me_3SiOMe od strony przeciwnej do grupy -Me (nadmieniam, że podpisy pod tymi rysunkami są mało precyzyjne, a w opisie rys. 9.2 (części po lewej stronie) pominięty został jon F^-). Prosiłabym Doktoranta o podanie informacji, czy rozważane były różne możliwe początkowe orientacje cząsteczki wody względem hydrolizowanego związku.
- 12) W tabeli 9.2 znajdują się uśrednione wartości wysokości barier dla poszczególnych kierunków ataków cząsteczki wody. Na ich podstawie Doktorant wnioskuje, że bariera w kierunku anty-OMe jest wyższa od tej dla kierunku anty-OH. Mam wątpliwości co do

takiego podejścia. Każda ze średnich obejmuje różną liczbę związków, najczęściej o bardzo zróżnicowanej budowie. Porównanie barier dla kierunków anty-OMe i anty-OH może być przeprowadzone tylko dla dwóch związków, przy czym dla $(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ wysokości barier są zbliżone, natomiast dla $\text{MeSi}(\text{OMe})_2\text{OH}$ trend w wysokości barier w tych kierunkach jest odwrotny niż ten wynikający ze średnich.

Podsumowując niniejszą recenzję pragnę podkreślić, że powyższe uwagi nie wpływają na moją ogólną bardzo pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej Pana mgr. Bartłomieja Gostyńskiego. Na szczególne uznanie zasługują: oryginalne, bardzo szerokie potraktowanie problemu, precyzyjne zaplanowanie przez Doktoranta kolejnych etapów prac, ogrom wykonanych obliczeń kwantowo-chemicznych pozwalających na wielopłaszczyznowe porównania, a także krytyczne podejście Doktoranta do zastosowanych modeli oraz uzyskanych wyników. Dysertacja zawiera wiele wartościowych nowości naukowych, a za główne osiągnięcia Doktoranta uważam wykazanie istnienia dość znacznych barier energetycznych w reakcjach podstawienia jonu fluorkowego do tetrapodstawionych alkiloalkoksy(hydroksy)silanów, wskazanie najbardziej prawdopodobnych energetycznie mechanizmów hydrolizy podstawionych silanów oraz kondensacji klatek silseskwioxanowych katalizowanych jonem fluorkowym, a także niezwykle szczegółową charakterystykę tych mechanizmów.

Na zakończenie chciałabym dodatkowo wspomnieć dorobek naukowy Pana mgr. Bartłomieja Gostyńskiego, obejmujący współautorstwo czterech publikacji, z których dwie zawierają część wyników przedstawionych w rozprawie doktorskiej, a także 25 prezentacji (głównie w formie posterów) na konferencjach.

Uważam, że rozprawa doktorska Pana mgr. Bartłomieja Gostyńskiego spełnia wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65 poz. 595 z dnia 14 marca 2003 r. z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr. Bartłomieja Gostyńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Anna Ignaczak