

Dr hab. Sławomir Berski, prof. UWr  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Wrocławski  
ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław

Wrocław, dnia 04.05.2020 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Mariusza Michalczyka z Politechniki Wrocławskiej pt. „Oddziaływania niekowalencyjne w wybranych kompleksach donorów dziury typu  $\sigma$  lub  $\pi$ ”.**

Praca doktorska pana mgr. inż. Mariusza Michalczyka z Politechniki Wrocławskiej o tytule: **„Oddziaływania niekowalencyjne w wybranych kompleksach donorów dziury typu  $\sigma$  lub  $\pi$ ”** dotyczy zagadnień chemii teoretycznej, a dokładnie, właściwości oddziaływań cząsteczkowych o charakterze (przypuszczalnie) niekowalencyjnym, których powstawanie może być w części wytłumaczone za pomocą topograficznych cech<sup>1</sup> rozkładu molekularnego potencjału elektrostatycznego. Z perspektywy metodologicznej wszystkie badania modelowe (próżnia, temperatura 0K) zrealizowane są w przybliżeniu statycznym i stosując obliczeniowe metody chemii kwantowej (ab initio), o których aktualnie uważa się, że dostarczają opisu materii na poziomie molekularnym zgodnym z wynikami badań eksperymentalnych.

O aktualności i ważności podjętych przez Doktoranta badań niech poświadczy fakt, że kilka tygodni przed otrzymaniem pracy doktorskiej do recenzji został mi przysłany pocztą elektroniczną - zupełnie niespodziewanie - przeglądowy artykuł naukowy autorstwa I. Alkorta, J. Elguero i A. Frontera zatytułowany „*Not only hydrogen bonds: other noncovalent interactions*” z czasopisma naukowego „Crystals”<sup>2</sup>, które publikuje w formacie otwartego dostępu. Artykuł jest częścią całego numeru czasopisma, który poświęcono „ *$\sigma$ - and  $\pi$ -Hole Interactions*”, czyli oddziaływaniom, które są związane z dziurami  $\sigma$  i  $\pi$ , a które stanowią przedmiot zainteresowania mgr. inż. Mariusza Michalczyka. Autorzy mieli ambicję, aby opisać wszystkie oddziaływania pomiędzy atomami z układu okresowego, które charakteryzuje się jako oddziaływania niekowalencyjne. Co ciekawe w artykule cytowane są dwie prace naukowe, których współautorem jest Doktorant, pierwsza dotyczy kompleksów cząsteczkowych  $TF_4$  (T=Si, Ge, Sn) z pochodnymi pirydyny [3], a druga oddziaływań pomiędzy związkami gazów szlachetnych  $NgOF_2$  (Ng= Kr, Xe) i diazynami [4]. Widać więc, że tematyka podjęta przez Doktoranta jest aktualna, a wyniki jego badań naukowych są zauważane i doceniane przez naukowców o uznanym autorytecie.

Przedmiotem badań mgr. inż. Mariusza Michalczyka są oddziaływania niekowalencyjne, które doczekały się własnych nazw, a więc oddziaływania halogenowe, chalkogenowe, pnikogenowe, tetrelowe, trielowe i aerogenowe. Doktorant w dwóch przypadkach zrezygnował z

---

<sup>1</sup> stosuję pojęcie „cecha” w ujęciu epistemologicznym, a nie matematycznym

<sup>2</sup> I. Alkorta, J. Elguero, A. Frontera „*Not only hydrogen bonds: other noncovalent interactions*” Crystals 2020, 10, 180.

<sup>3</sup> W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, R. Wysokinski, S. Scheiner, „Dual geometry schemes in tetrel bonds: Complexes between  $TF_4$  (T = Si, Ge, Sn) and pyridine derivatives”. Molecules 2019, 24, 376.

<sup>4</sup> W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, S. Scheiner „Aerogen bonds formed between  $AeOF_2$  (Ae=Kr,Xe) and diazines: Comparisons between  $\sigma$ -hole and  $\pi$ -hole complexes” Phys. Chem. Chem. Phys. 2018, 20, 4676.

odmiany przymiotników pochodzących od rzeczowników „tetrel” i „triel”, ale nie widzę powodu do takiego odstępstwa. W poniższej recenzji będę stosował wyrażenia „oddziaływanie tetrelowe” i „oddziaływanie trielowe”.

Trudno mi odpowiedzieć, czy takie nazewnictwo jest konieczne, niemniej ma ono wiele uroku w świecie suchych faktów nauki i chyba jestem jego zwolennikiem, a w swoich badaniach będę je stosował. Moimi ulubionymi nazwami są anglojęzyczne „*regium bonds*” i „*spodium bonds*”, które odnoszą się do atomów z grup od 9. do 11. i atomów z grupy 12., jak to opisują I. Alkorta i wsp. [2]. Ponadto intrygujące wydają mi się także „*carbon bond*” i „*carbon bonding*”, które tłumaczyłbym jako wiązanie węglowe, a o których czytamy w pracach D. Maniego i E. Arunana z 2013 i 2014 roku<sup>5,6</sup>. Niecierpliwie oczekuję nowych nazw, które będą opisywały niekowalencyjne oddziaływania wywodzące się od kwasów Lewisa z atomami od 3. do 9. grupy układu okresowego. Potrzebę wprowadzania takiego nazewnictwa zasadniczo tłumaczyłbym dwojako: w celach promocyjnych (autopromocyjnych) oraz jako wynikającą z pewnych uwarunkowań psychologicznych. W czasach panującej „scjentometrii publikacyjnej” istotna jest liczba cytowań, więc prawdopodobne jest, że ktoś, na przykład recenzent pochylający się nad pracą doktorską, wspomni egzotyczną nomenklaturę cytując nazwiska autorów i czasopismo, gdzie po raz pierwszy ją zaproponowano. Dużo ciekawsza jest motywacja psychologiczna. Od dawna wiadomo, że obiekty badań, czy generalnie poznania (obecnie naukowego), które nie są w stopniu wystarczającym zrozumiałe, przez fakt posiadania nazwy stają się mniej obce, mniej anonimowe i mniej „niebezpieczne”, po prostu ... swojskie. Stąd nazwy nadawane huraganom, np. „Huragan Katrina”, czy też nazwa „Yogi” marsjańskiej skały o długości około metra, którą badał łązik Sojourner w ramach misji Mars Pathfinder [7].

O ile proveniencja nazw, już swojskich, oddziaływań niekowalencyjnych, które tworzą atomy od 13. do 18. grupy układu okresowego wydaje się być wytłumaczona, o tyle ich natura fizyczna, w świetle aparatu pojęciowego molekularnej mechaniki kwantowej, jest mało znana i z pomocą przychodzą nam interesujące badania teoretyczne<sup>8</sup> mgr. inż. Mariusza Michalczyka.

---

<sup>5</sup> D. Mani, E. Arunan „The X–C···Y (X = O/F, Y = O/S/F/Cl/Br/N/P) ‘carbon bond’ and hydrophobic interactions” *Phys, Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 14377.

<sup>6</sup> S. Thomas, M. Pavan, T. Row „Experimental evidence for ‘carbon bonding’ in the solid state from charge density analysis” *Chem. Commun.* 2014, 50, 49.

<sup>7</sup> <https://mars.nasa.gov/resources/8457/yogi-the-rock/> dostęp 23 kwietnia 2020r.

<sup>8</sup> określenie „badania teoretyczne” używam jako przeciwieństwo do pojęcia „badania eksperymentalne”

Metoda badawcza będąca specjalnością Doktoranta, stanowiąca w pewnym sensie oś interpretacyjną badań, to analiza molekularnego pola potencjału elektrostatycznego. Jest ona jednak ograniczona do analizy wartości ekstremów tego pola, które stanowią podstawę pojęć: dziura  $\sigma$  i dziura  $\pi$ . W szerszym kontekście metodologicznym Doktorant porusza się w ramach tzw. Chemicznej Topologii Kwantowej (QCT), która pod jednym parasolem grupuje wszystkie metody opisu struktury elektronowej molekuł bazujące na szeroko pojętych właściwościach topologicznych. Najbardziej znane metody QCT to topologiczna analiza gęstości elektronowej zaproponowana przez R. Badera i topologiczna analiza funkcji lokalizacji elektronów (ELF). W literaturze naukowej już od wielu lat obserwuje się próby zastosowania tego samego aparatu matematycznego, jaki użył R. Bader do badania molekularnego pola gęstości elektronowej, do innych pól skalarnych w tym także molekularnego pola potencjału elektrostatycznego. Jako przykładowe można tutaj wymienić prace S. Gadrego [9,10]. Ciekawe, czy Doktorant próbował wykonać pełną topologiczną analizę pola elektrostatycznego w molekułach, które badał. Należy zauważyć, że w pracy, poza potencjałem elektrostatycznym i gęstością elektronową, analizowany jest także rozkład zredukowanego gradientu gęstości elektronowej, która to funkcja opracowana przez E. Johnson [11] była także badana metodami topologicznymi. Nie mam wątpliwości, że wybrane metody analizy w połączeniu z przybliżeniem orbitalnym dostarczają wielostronnego opisu badanych oddziaływań niekowalencyjnych.

Rozważając filozoficzne aspekty badań mgr. inż. Mariusza Michalczyka lokuję je w nurcie redukcjonistycznym nauki. Skomplikowane „mechanizmy” rządzące mikroświatem z wszelkiego rodzaju problemami interpretacyjnymi, które wynikają z hermetycznego i wyspecjalizowanego języka mechaniki kwantowej, są upraszczane w celu uzyskania użytecznych (prostych interpretacyjnie) informacji o wartościach predykcyjnych. Tak właśnie widzę fakt „zredukowania” topologii pola potencjału elektrostatycznego do rozważań dziur  $\sigma$  i  $\pi$ . Podobne redukcjonistyczne podejście widać w próbie powiązania i statystycznego opisanie energii oddziaływania cząsteczkowego z wartościami potencjału elektrostatycznego dla dziur  $\sigma$  i  $\pi$  w oddziałujących molekułach zasad i kwasów Lewisa. Takie podejście jest jak najbardziej słuszne i jak pokazuje

---

<sup>9</sup> A. Kumar, S. Gadre, „Exploring the Gradient Paths and Zero Flux Surfaces of Molecular Electrostatic Potential” *Journal of chemical theory and computation* (2016) 12. 10.1021/acs.jctc.6b00073.

<sup>10</sup> S. Gadre, A. Kumar „Bonding and Reactivity Patterns from Electrostatic Landscapes of Molecules” *Journal of Chemical Sciences* 2016,128, 1519.

<sup>11</sup> E. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, AJ. Cohen, W. Yang, „Revealing noncovalent interactions” *Journal of American Chemical Society* 2010, 132, 18, 6498.

Doktorant nadaje się w dużym stopniu do prognozowania centrów molekularnych, które będzie można powiązać z oddziaływaniami molekularnymi o charakterze niekowalencyjnym. Należy podkreślić, że jednym z cenniejszych wyników badań mgr. inż. Mariusza Michalczyka, który opisano w pracy doktorskiej, jest obserwacja, iż samo rozpatrywanie dziur  $\sigma$  i  $\pi$  jest niewystarczające, aby określić aspekt energetyczny wiązań niekowalencyjnych. Ważne są także efekty deformacyjne związane z oddziaływaniami. Tak więc, nie da się uprościć problemu predykcji tworzenia kompleksów i ewentualnego określenia ich stabilności tylko do rozważań wybranych ekstremów pola potencjału elektrostatycznego.

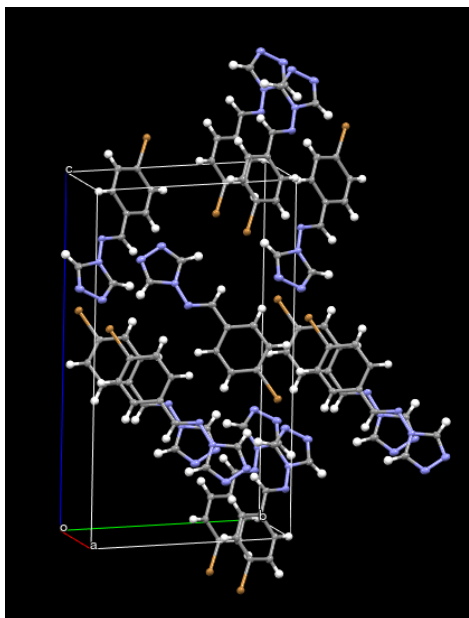
Przedstawiona do recenzji praca doktorska bazuje na cyklu siedmiu publikacji naukowych (D1-D7) z lat 2017-2019, który jest uzupełniony 75 stronicowym komentarzem. Publikacje D1-D7 zostały umieszczone na końcu komentarza w postaci wydruków w formacie, w jakim artykuły naukowe opublikowane są na stronach internetowych czasopism naukowych. Prace nie zostały zamieszczone w ścisłym porządku chronologicznym, a ich kolejność nawiązuje do grup układu okresowego (13.-18.), które determinują badane oddziaływania niekowalencyjne. Ze względu na większą niż jeden liczbę autorów każdego artykułu, istotne są oświadczenia o wkładzie pracy, które Autor zamieszcza w załączniku do komentarza. Poza artykułem D1, którego współautorem jest promotor Doktoranta w pozostałych artykułach liczba współautorów wynosi 2 lub 3. W trzech artykułach D5, D6 i D7 mgr inż. Mariusz Michalczyk jest pierwszym autorem. Uważam to za dobry znak tego, że Doktorant bierze odpowiedzialność za opublikowane wyniki, co świadczy już o pewnej samodzielności młodego naukowca jak i w pewnym stopniu gwarantuje jakość przedstawionych wyników. W siedmiu artykułach, D2-D7 współautorem jest prof. Steve Scheiner z Uniwersytetu Utah, który jest znanym specjalistą od badań nad oddziaływaniami niekowalencyjnymi, a szczególnie wiązaniem wodorowym i litowym. Nie mam wątpliwości, że nadzór naukowy, jaki sprawował prof. S. Scheiner dostarcza dodatkowej gwarancji wysokiej jakości prezentowanych badań. **Z oświadczeń współautorów wynika, że większość obliczeń zrealizował Doktorant, tak więc materiał naukowy prezentowany w artykułach może być rozpatrywany jako dorobek stanowiący podstawę nadania stopnia naukowego doktora.**

Poza streszczeniem pracy doktorskiej w języku polskim i angielskim oraz przedmową znajdujemy w komentarzu także spis publikacji naukowych, których współautorem jest mgr inż. Mariusz Michalczyk. Spis zawiera listę artykułów naukowych, które stanowią podstawę pracy doktorskiej oraz spis siedemnastu artykułów naukowych, które nie wchodzą w skład pracy doktorskiej. To imponujący dorobek młodego naukowca, który przywodzi mi na myśl dorobki habilitacyjne. Fakt, że Doktorant brał udział w tak dużej ilości badań naukowych, które zostały już

ocenione przez niezależnych recenzentów sugeruje, że zdobył on istotne i wymierne doświadczenie w pracy badawczej, a to tylko podnosi moje zaufanie do recenzowanego materiału. Dodatkowo Autor przewodnika zamieszcza spis pięciu konferencji naukowych (dwie krajowe, trzy zagraniczne), na których prezentowane były wyniki zrealizowanych badań naukowych.

Pierwszą część komentarza kończą jasno przedstawione cele podjętych badań naukowych. Jest ich kilka, a dla mnie najważniejszym jest „rozszerzenie dotychczasowej wiedzy o stosunkowo niedawno odkrytych oddziaływaniach niekowalencyjnych opartych na modelu dziury typu  $\sigma$  lub  $\pi$  ...”. Ten cel nawiązuje bezpośrednio do funkcji i zadań nauki.

Merytorycznie najważniejsza część komentarza rozpoczyna się od rozdziału zatytułowanego „Wstęp”. Składa się on z bardzo ciekawego wprowadzenia historycznego, w którym czytamy, że



Rys. 1. Upakowanie molekuł N-((4-bromofenilo)metyleno)-4H-1,2,4-triazolo-4-aminy w sieci krystalicznej (XAGNID).

pierwsze doniesienia naukowe o oddziaływaniach jod - azot pojawiają się w końcu XIX wieku, natomiast powiązanie niekowalencyjnych oddziaływań atomów halogenu z wartościami potencjału elektrostatycznego przypisywane jest T. Brickemu z 1992r. Jednak dopiero w 2007 roku T. Clark - jak pisze Doktorant - nadał „nazwę ‚dziura  $\sigma$ ’ regionowi o dodatnim potencjale elektrostatycznym” [12]. Trzy lata przed opracowaniem T. Clarka, tj. w 2004 roku, autor recenzji brał udział w badaniu oddziaływań niekowalencyjnych azot - brom w kryształach molekularnych zasad Schiffa (Rys. 1.). Zostały one zidentyfikowane przez eksperymentatorów: prof. Zbigniewa Ciunika i nieżyjącego już dr. Krzysztofa Drabenta z Wydziału Chemii w Uniwersytecie Wrocławskim. W artykule zatytułowanym „Dominant Role of C-Br...N

*Halogen Bond in Molecular Self-Organization. Crystallographic and Quantum-Chemical Study of Schiff-Base-Containing Triazoles*” [13] zostało pokazane, że natura niekowalencyjnych oddziaływań Br...N może być powiązana z interakcją antywiążącego orbitalu C-Br z orbitalem wolnej pary na atomie azotu.

---

<sup>12</sup> strona 12

<sup>13</sup> S. Berski, Z. Ciunik, K. Drabent, Z. Latajka, J. Panek „Dominant Role of C-Br...N Halogen Bond in Molecular Self-Organization. Crystallographic and Quantum-Chemical Study of Schiff-Base-Containing Triazoles”, J. Phys. Chem. B 2004, 108, 33, 12327.

W kolejnych podrozdziałach „Wstępu” zamieszczone są: 1) omówienia fizycznych podstaw pojęć dziura  $\sigma$  i  $\pi$ , 2) dyskusja występowania obydwu dziur w obrębie jednej cząsteczki oraz 3) omówienie właściwości fizycznych kompleksów cząsteczkowych, których stabilizacja energetyczna wynika z oddziaływań, w których udział biorą dziury  $\sigma$  i  $\pi$ . Rozważania wstępne zamyka omówienie praktycznego zastosowania układów molekularnych z analizowanymi oddziaływaniami niekowalencyjnymi oraz schemat zastosowanych protokołów obliczeniowych. Autor opracowania wyszczególnia na stronie 22., że w obliczeniach energii oddziaływania i energii wiązania uwzględniono błąd superpozycji bazy. Sformułowałbym ten akapit inaczej pisząc, że błąd superpozycji bazy został usunięty stosując odpowiednią procedurę oraz doprecyzowałbym, czy uwzględniona została przy obliczeniu energii wiązania różnica energii zerowych drgań oscylacyjnych ( $\Delta ZPVE$ ). Niemniej Doktorat adnotuje, że szczegóły obliczeń zawarte są w każdej publikacji.

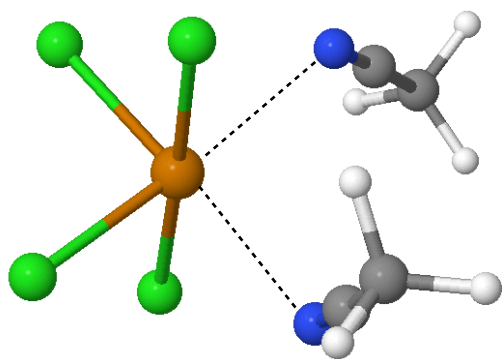
Interesującym punktem tego rozdziału są rozważania, czy bardziej właściwe jest stosowanie określenia „oddziaływanie”, czy „wiązanie” z odpowiednim przymiotnikiem: halogenowe, chalkogenowe, pnikogenowe, tetrelowe, trielowe i aerogenowe. Przytaczając aspekt energetyczny Doktorant skłania się jednak ku terminowi „wiązanie”. W moim oglądzie problemu rezerwuję termin „oddziaływanie” dla połączeń niekowalencyjnych, a termin „wiązanie” dla połączeń kowalencyjnych, które identyfikowane są poprzez atraktor wiążący pola ELF w obszarze, gdzie oddziałują atomy A-B, A $\cdots$ B. Tak więc, w recenzji będę używał określenie oddziaływanie (niekowalencyjne).

Na stronie 13. przytaczając prace W. Kołosa i B. Jeziorskiego Autor pisze: „Warto dodać, że zarówno wiązania chemiczne i oddziaływania cząsteczkowe są w gruncie rzeczy oparte na tym samym fundamencie elektrostatycznym”. Uważam, że należałoby uzupełnić ten akapit podając, że w przypadku wiązania chemicznego kowalencyjnego aktualnie istnieją dwie szkoły. Jedna wywodząca się z prac J. Slatera, R. Feynmana i R. Badera zakłada, że tworzenie (stabilizacja energetyczna) wiązania kowalencyjnego jest skutkiem obniżenia potencjalnej energii elektrostatycznej oddziałujących atomów w wyniku przesunięcia gęstości elektronowej w stronę obszaru międzyjądrowego. Z kolei druga szkoła, której pionierami są H. Hellmann, K. Ruedenberg i W. Kutzelnigg wywodzi stabilizację energetyczną - poprzez wiązanie kowalencyjne - z obniżenia energii kinetycznej elektronów, na skutek ich delokalizacji w obszarze międzyjądrowym. G.

Backsay i S. Nordholm [14] w artykule z 2013 roku udowadniają, że to raczej druga szkoła dostarcza poprawnego opisu wiązania kowalencyjnego.

Podsumowując, cały rozdział w jasny i kompetentny sposób wprowadza w zagadnienia stabilizacji kompleksów molekularnych w oparciu o koncepcje dziur  $\sigma$  i  $\pi$ . Nie mam większych zastrzeżeń do sposobu prezentacji materiału.

W pracy D1, zatytułowanej „*On the opposite trends of correlations between interaction energies and electrostatic potentials of chlorinated and methylated amine complexes stabilized by halogen bond*”, pierwszej z cyklu, omówione zostały właściwości fizyczne kompleksów cząsteczkowych  $F_3CCl$  z molekułą amoniaku i pochodnych, gdzie atom wodoru zastąpiony jest atomem chloru lub grupą metylową. Stabilizacja kompleksów powiązana została z obecnością oddziaływania halogenowego  $Cl\cdots N$ , a jego natura wytłumaczona stosując metody AIM, NBO i przede wszystkim za pomocą topografii rozkładu molekularnego potencjału elektrostatycznego. Koncepcja dziur  $\sigma$  i  $\pi$  okazuje się być wyjątkowo użyteczna w wytłumaczeniu pochodzenia stabilności badanych układów molekularnych z mostkami  $C-Cl\cdots N$ . Jako ciekawy wynik uważam obserwację ujemnej liniowej korelacji pomiędzy energią oddziaływania monomerów a najbardziej ujemną wartością potencjału elektrostatycznego,  $V_{s,min}$  w cząsteczkach metylowanych amin, która jak podkreśla Doktorant, jest niezgodna z hipotezą P. Politzera i dodatnią korelacją pomiędzy



Rys. 2. Zoptymalizowana struktura cząsteczki bis(acetonitrylo)-tetrachloro-telluru(IV).

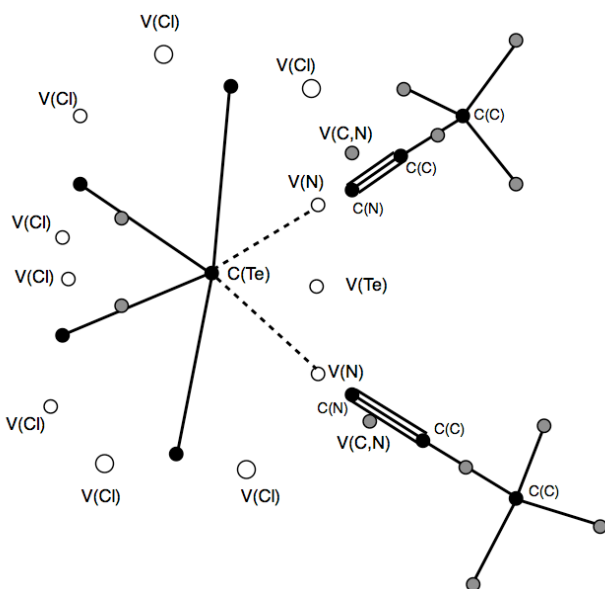
energiją oddziaływania halogenowego a wartością  $V_{s,min}$  w amoniaku i jego pochodnych chlorowych. W celu wytłumaczenia tej obserwacji Autor odwołuje się do koncepcji nadsprężenia orbitali (ujemnej hiperkoniugacji). Bardzo podoba mi się komplementarne zastosowanie analizy Badera, rozważań o topografii pola potencjału elektrostatycznego w przestrzeni rzeczywistej i analizy orbitali molekularnych w schemacie NBO w uogólnionej przestrzeni Hilberta. Omawianą pracę

uważam za bardzo ciekawą i wnoszącą wiele do fizykochemii układów molekularnych stabilizowanych oddziaływaniem halogenowym. Zastosowana metoda obliczeniowa jak i baza funkcyjna mieszczą się w kategorii standardowego warsztatu badacza wiązań niekowalencyjnych.

<sup>14</sup> G. Backsay, S. Nordholm „Covalent Bonding: The Fundamental Role of the Kinetic Energy” J. Phys. Chem. A 2013, 117, 33, 7946.



Zagadnienie oddziaływania chalcogenowego stanowi temat badań drugiej pracy (D2) cyklu o tytule: „*Chalcogen bonding of two ligands to hypervalent YF<sub>4</sub> (Y = S, Se, Te, Po)*”. Doktorant rozważa stabilizację kompleksów cząsteczkowych z dwoma molekułami amoniaku w konsekwencji oddziaływania poprzez dziury  $\sigma$  i  $\pi$  w hiperwalencyjnych molekułach YF<sub>4</sub>. Oddziaływania

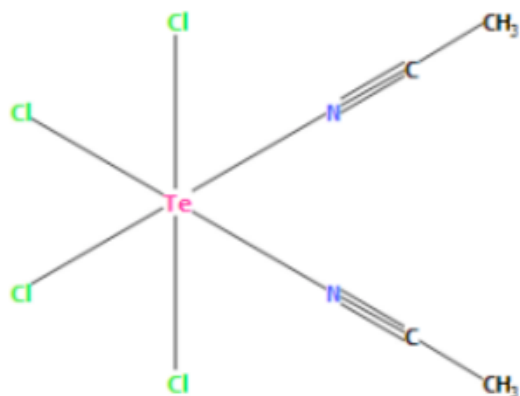


Rys. 3. Atraktory rdzeniowe i walencyjne pola ELF w cząsteczce bis(acetonitrylo)-tetrachloro-telluru(IV). Obliczenia przeprowadzone dla struktury eksperymentalnej.

chalcogenowe Y...N obserwowane są w dwóch rodzajach kompleksów cząsteczkowych, opisywanych jako kompleksy „cis” i „trans”, co wynika z deformacji molekuł YF<sub>4</sub>. Pytanie, czy atom tlenowca, który już tworzy cztery wiązania jonowo-kowalencyjne, jest w stanie utworzyć więcej niż jedno oddziaływanie niekowalencyjne oraz jaka jest natura takich oddziaływań, uważam za najciekawsze w tej pracy. Twierdząca odpowiedź na pierwsze pytanie jest uzasadniona analizą MEP, wynikami topologicznej analizy molekularnej gęstości elektronowej i zredukowanego gradientu gęstości elektronowej, które

uzyskano w obliczeniach wykonanych metodami DFT(B3LYP), MP2 i CCSD(T). Podsumowując, uważam, że problem badawczy został prawidłowo rozwiązany, a uzyskane wyniki obliczeniowe są wiarygodne. Na podkreślenie zasługuje uwypuklenie związku pomiędzy modelami teoretycznymi, które rozważono w pracy a eksperymentalnie potwierdzonymi układami molekularnymi o podobnej topologii. Doktorant przywołuje cztery struktury krystaliczne molekuł, z których jedna, bis(acetonitryl)-tetrachloro-tellur(IV), będąca związkiem telluru z czterema atomami Cl i dwoma cząsteczkami acetonitrylu (huqnaj), może być uznana za potwierdzenie modelu o strukturze geometrycznej „cis”. Reprezentacja graficzna wiązań chemicznych molekuly w bazie Cambridge Structural Database (CSD) sugeruje obecność dwóch 2c-2e wiązań kowalencyjnych Te-N, którym odpowiadają kreski we wzorze Lewisa. Jest prawdopodobne, że oddziaływania Te-N w kryształach o skróconych odległościach będą miały dominujący wkład kowalencyjny, natomiast w fazie gazowej i izolowanych molekułach będą miały charakter niekowalencyjnych oddziaływań chalcogenowych. Aby sprawdzić kowalencyjność wiązań, zrealizowałem proste obliczenia kwantowo-chemiczne (0K, próżnia). Analiza struktury geometrycznej, którą zoptymalizowano metodą DFT(M062x) z bazą Def2-TZVP pokazuje, że brak efektów kooperatywnych obecnych w układzie periodycznym

proceeds to the distortion of the structure and elongation of bonds to 2.851 and 2.825 Å in relation to 2.752 and 2.741 Å in the crystalline phase. Topological analysis of the ELF<sup>15</sup>, performed for



Rys. 4. Wzór Lewisa dla cząsteczki bis(acetonitrylo)-tetrachloro-telluru(IV) na stronie web CSD.

the optimized structure (see Fig. 2.), did not show the presence of attractive disynaptic bonds between the basins of the core atoms C(Te) and C(N), which indicates the non-covalent character of the chalcogen Te...N interaction (see Fig. 3.). The obtained result confirms the results of model studies, which were carried out by the Doctorant. Moreover, the graphical representation of the Te-N bonds in the form of solid lines in the Lewis structure on the CSD website (see Fig. 4.) seems to be incorrect. Interestingly, the topological

analysis ELF did not show the presence of disynaptic bonds V(Te,N) also in the case of the structure with shorter Te-N bonds of experimental lengths. There are no covalent tellurium - nitrogen bonds, and in the studied system atoms interact through chalcogen interaction, as shown by the Doctorant.

The issue of nitrogen bonding is the essence of the studies described in the third work (D3) of the cycle. Its title „On the ability of pnictogen atoms to engage in both  $\sigma$  and  $\pi$ -hole complexes. Heterodimers of  $ZF_2C_6H_5$  ( $Z = P, As, Sb, Bi$ ) and  $NH_3$ ” indicates that the geometric structure and energetic stability of the molecular complexes  $H_3N \cdots ZF_2C_6H_5$  can be explained by the use of the concept of  $\sigma$  and  $\pi$  holes. The way of realization of quantum-chemical calculations does not raise any doubts. The application of the MP2 method with the aug-cc-pVDZ basis, the DFT(B3LYP) method with the extended triple-zeta basis set (Def2-TZVPP) and the method of coupled clusters with triple excitations in the non-iterative variant, CCSD(T), generally guarantees the correctness of the obtained numerical values. Equally well described are the relativistic effects (approximation of the pseudopotential, ZORA model). On the basis of the performed

<sup>15</sup> Topological analysis of the electron localization function (ELF) was performed for the wave function approximated by the DFT(M062x) method with the triple-zeta „all-electron” basis set with polarized functions, TZVP, (S.F. Machado, G.G. Camiletti, A. Canal Neto, F.E. Jorge & Raquel S. Jorge, Molecular Physics, 107, 2009, 1713) for the structure of the molecularly optimized structure at the DFT(M062x)/Def2-TZVP level.

badania Doktorant udowadnia, że atom fosforu, arsenu, antymonu i bizmutu, który tworzy 3 wiązania kowalencyjne, może utworzyć dodatkowe oddziaływanie pnikogenowe z atomem azotu ( $Z\cdots N$ ). Takie oddziaływanie związane jest jednak ze znacznymi efektami deformacyjnymi struktury geometrycznej akceptora pary elektronowej. Nie mam zastrzeżeń do prawidłowo przeprowadzonej analizy natury oddziaływań pnikogenowych za pomocą metody NBO i topologicznej analizy gęstości elektronowej. Jakość prezentowanego materiału podnoszą także nawiązania do eksperymentalnie opisanych struktur kryształów, w których należy się dopatrywać oddziaływań pnikogenowych. Praca jest wartościowa, gdyż dostarcza dużo informacji o oddziaływaniach niekowalencyjnych, które mogą utworzyć atomy azotowców.

Prace D4 i D5 Doktorant omawia razem, ponieważ dotyczą badań nad właściwościami oddziaływań tetrelowych i pnikogenowych. W artykule D4 o tytule: „*Implications of monomer deformation for tetrel and pnictogen bonds*” oddziaływania rozpatrywane są w 18 kompleksach modelowych, tj. kompleksach molekuł  $TF_4$  ( $T = Si, Ge, Sn$ ) i  $ZF_5$  ( $Z = P, As, Sb$ ) z cząsteczką amoniaku, pirazyny i cyjanowodoru HCN. Prawidłowo wykonane i zinterpretowane obliczenia, które przeprowadzono metodami MP2, CCSD(T) i DFT(B3LYP), dostarczają informacji o strukturze i energetyce kompleksów cząsteczkowych. Koncepcja dziur  $\sigma$  i  $\pi$  jest wykorzystana do częściowego wytłumaczenia struktury geometrycznej. Głównym motywem badań jest analiza wpływu monomerów, tworzących kompleksy poprzez wiązania tetrelowe i pnikogenowe, na strukturę kwasu Lewisa. Zaobserwowano związek pomiędzy intensyfikacją dziury  $\sigma$  w kwasie Lewisa a jego deformacją geometryczną. Praca jest ciekawa, a przedstawione wyniki są na pewno bardzo użyteczne dla naukowców zajmujących się tą tematyką. W pracy D5, zatytułowanej „*Hexacoordinated tetrel-bonded complexes between  $TF_4$  ( $T = Si, Ge, Sn, Pb$ ) and NCH: competition between  $\sigma$ - and  $\pi$ -holes*”, Doktorant pochyla się nad zagadnieniem oddziaływań tetrelowych. Problem naukowy wydaje się być podobny do tego w pracy D4, gdyż rozpatrywane są kompleksy cząsteczkowe, w których utworzenie oddziaływań niekowalencyjnych związane jest ze znaczną deformacją kwasów Lewisa. Obliczenia wykonane zostały na zadowalającym poziomie obliczeniowym: MP2, DFT(BLYP), CCSD(T) z bazami funkcyjnymi cc-pVTZ i Def2-TZVPP. Efekty relatywistyczne dla atomów Sn i Pb zostały prawidłowo uwzględnione stosując przybliżenie potencjału efektywnego. Doktorant stosując koncepcje dziur  $\sigma$  i  $\pi$  w molekułach  $TF_4$  uzasadnia mechanizm powstawania niekowalencyjnych oddziaływań tetrelowych pomiędzy atomami Si, Ge, Sn, Pb i atomem azotu. Należy zauważyć, że zrealizowane badania teoretyczne nawiązują do eksperymentalnie zaobserwowanych oddziaływań  $T\cdots N$  w strukturach krystalicznych związków tetrafluoro-bis(fluoroacetonitrilo)-germanu i tetrafluoro-dipirydino-germanu, których analiza

mogła być inspiracją do podjęcia badań. Zastosowanie metody podziału energii oddziaływania dostarczyło ciekawej informacji, że oddziaływania tetrelowe są w około 60% zdominowane przez energię elektrostatyczną. Zastanawia mnie natomiast drastyczna zmiana udziału energii dyspersyjnej idąc w dół 14. grupy układu okresowego dla kompleksów o symetrii trans, tj. 26% (Si), 18% (Ge), ale już 4% (Sn) i 5% (Pb). Podsumowując, to bardzo ciekawa i wartościowa praca.

Praca D6 zajmuje się zagadnieniem oddziaływania atomów z 13. grupy układu okresowego, tj. atomów boru, glinu i galu z atomem azotu. Badane są oddziaływania trielowe w kompleksach cząsteczkowych pomiędzy płaskimi molekulami  $\text{TrH}_3$  i molekułą pirazyny, gdzie w molekułe  $\text{TrH}_3$  atomy wodoru są podstawiane atomami F, Cl, Br oraz grupą metylową. Publikacja jest bogata w postawione pytania naukowe, których w pierwszej części pracy naliczyłem aż 9. Zastosowanie metod MP2 i CCSD(T) gwarantuje wiarygodność uzyskanych wyników. Natura oddziaływań cząsteczkowych jest wyjaśniona stosując przybliżenie orbitalne (podział energii oddziaływania)

jak i stosując analizę w przestrzeni rzeczywistej tj. topologiczną analizę gęstości elektronowej, analizę zredukowanego gradientu gęstości elektronowej i oczywiście rozważania dotyczące dziur  $\sigma$  i  $\pi$ . Uzyskane wyniki zinterpretowane są prawidłowo. Rozdział zatytułowany „Dyskusja i konkluzje” jest relatywnie długi. Oczekiwałem raczej krótkiego podsumowania uzyskanych wyników w tej jakże interesującej pracy naukowej. Niewątpliwie przedstawione wyniki naukowe poszerzają nasze zrozumienie właściwości fizyko-chemicznych badanych kompleksów cząsteczkowych i natury oddziaływań trielowych.

Ostatnia praca z cyklu, D7, dotyczy oddziaływań aerogenowych, które Doktorant zbadał w sześciu kompleksach cząsteczkowych  $\text{KrOF}_2$  i  $\text{XeOF}_2$  z pirazyną, piradyzyną i pirymidyną. Optymalizacja struktury geometrycznej i obliczenia parametrów energetycznych wykonane metodami B3LYP z poprawką na oddziaływania dyspersyjne wg schematu Grimme'a, oraz metodami MP2 i CCSD(T) z bazami aug-cc-pVDZ i Def2-TZVPP wydają się gwarantować wiarygodność otrzymanych wartości liczbowych. Także opis efektów relatywistycznych za pomocą przybliżenia ZORA oraz pseudopotencjału efektywnego rdzenia z odpowiednią bazą funkcyjną dla atomu Xe budzi zaufanie do uzyskanych wyników. Problem poznawczy jest bardzo ciekawy: czy istnieje energetycznie stabilizujące oddziaływanie pomiędzy atomem gazu szlachetnego (Kr, Xe) i atomem azotu? Ponadto, jaka jest natura takiego oddziaływania? Uzyskana odpowiedź jest jasna, oddziaływania aerogenowe w badanych układach są szczególnie silne (12-14 kcal/mol), a ich natura jest w ponad połowie determinowana przez oddziaływania elektrostatyczne. Racjonalizacja otrzymanych struktur geometrycznych powiązana została z obecnością dziur  $\sigma$  i  $\pi$  w cząsteczkach  $\text{KrOF}_2$  i  $\text{XeOF}_2$ . Pełnia opisu natury oddziaływań aerogenowych wynika z zastosowanych metod

analizy oddziaływań atomowych, takich jak: analiza topologiczna gęstości elektronowej, analiza zredukowanego gradientu gęstości elektronowej, analiza orbitali naturalnych, podział energii oddziaływania i analiza map różnicowej gęstości elektronowej. Uważam, że zastosowane metody dostarczają wszechstronnego opisu natury badanych oddziaływań atomowych, a wyniki są zinterpretowane prawidłowo. Podsumowując, to ciekawe i wartościowe studium natury oddziaływania aerogenowego.

Ostatnią część komentarza do cyklu prac naukowych zajmuje podsumowanie uzyskanych wyników. Zgadzam się z interpretacją Doktoranta, który stwierdza, że predykcję struktury geometrycznej kompleksów z oddziaływaniami niekowalencyjnymi i ich stabilności energetycznej nie da się łatwo zredukować do analiz rozmieszczenia dziur  $\sigma$  i  $\pi$ , oraz do analizy wartości potencjału elektrostatycznego w punktach krytycznych tych dziur. Niemniej, nie ma wątpliwości, że topografia molekularnego pola potencjału elektrostatycznego jest cennym narzędziem przy opisie kompleksów molekularnych, co pokazują badania opisane w komentarzu.

Oceniając bardzo dobrze poziom badań naukowych, których wyniki zostały opublikowane w siedmiu artykułach naukowych, a w sposób skrócony przedstawione w komentarzu do cyklu publikacji (rozprawa doktorska), stwierdzam, że przedstawiona przez mgr. inż. Mariusza Michalczyka praca spełnia wszystkie warunki stawiane pracom doktorskim określone w artykule 13. ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65 poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami), a także rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora z dnia 15 stycznia 2004 roku (Dz.U. nr 15 poz. 128 wraz z późniejszymi zmianami). Zatem wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Mariusza Michalczyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Wnioskuje także o wyróżnienie pracy.



dr hab. Sławomir Berski, prof. UW.