



UNIwersytet  
OPOLSKI

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052, Opole  
tel. 077 452 71 00  
fax 077 452 71 01  
chemia@uni.opole.pl  
www.chemia.uni.opole.pl

**Dr hab. Teobald Kupka, prof. UO**

## RECENZJA

**pracy doktorskiej Pana mgr Mariusza Michalczyka, zatytułowanej**  
**“Oddziaływania niekowalencyjne w wybranych kompleksach donorów**  
**dziury typu  $\sigma$  lub  $\pi$ ”**

wykonanej pod opieką Pana dr hab. Wiktora Zierkiewicza, profesora Uczelni.

### 1. Wstęp.

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem dr hab. Wiktora Zierkiewicza, profesora uczelni.

Na początku chciałbym podkreślić, iż tematyka rozprawy doktorskiej Pana Michalczyka dotyczy bardzo aktualnych aspektów badań podstawowych w chemii tj. oddziaływań niekowalencyjnych występujących zarówno w układach biologicznych jak i w kryształach oraz tzw. „nowych materiałach”. W tytule swojej rozprawy doktorskiej Autor uściśla naturę tych oddziaływań – poprzez tzw. „dziurę typu sigma lub pi” utworzoną w wyniku anizotropowego rozkładu gęstości elektronowej na wybranym atomie.

Pamiętamy, iż odkrycie wiązania wodorowego było swoistą rewolucją w chemii. Opis teoretyczny, w połączeniu z obserwacjami eksperymentalnymi występowania szeregu innych oddziaływań niekowalencyjnych w kryształach, podobnych do wiązania wodorowego jest obrazem aktywnych badań naukowych w ostatnich latach. Nie znając osobiście doktoranta ani jego promotora mogę tylko z wielkim uznaniem stwierdzić, iż pracują oni na jednej z najlepszych uczelni technicznych w kraju i dodatkowo współpracują ściśle z osobą pioniersko od szeregu lat stosującą obliczenia teoretyczne do scharakteryzowania wiązań wodorowych

(prof. S. Scheiner z Utah State University, Logan, USA). Ten fakt dodatkowo podkreśla wagę i trafność wyboru tematyki dysertacji doktorskiej Pana magistra Michalczyka. Badania dotyczące występowania innych oddziaływań niekowalencyjnych, zarówno w zespole promotora pracy doktorskiej jak i w partnerskim ośrodku w Logan są bardzo widoczne i udokumentowane szeregiem cytowań, dostępnych w bazie scopus. Analizując dostępne informacje z bazy scopus można zauważyć, iż badania doktoranta znacząco poszerzają wcześniejsze analizy tzw. słabych oddziaływań.

Połączenie badań teoretycznych autora dysertacji, w tym modelowania molekularnego z zastosowaniem DFT, MP2 oraz metody sprzężonych klasterów do udokładnienia wartości obliczonych energii z tzw. „data mining” krystalograficznych baz danych umożliwiło wyjaśnienie i udokumentowanie ważnych problemów strukturalnych i energetycznych.

Uważam, iż Doktorant trafił do bardzo dobrego Zespołu badawczego i skorzystał z szansy poznania warsztatu badawczego. Najważniejszy jednak był fakt praktycznego zastosowania przez Pana Mariusza zdobytej wiedzy do szczegółowej analizy struktury geometrycznej modelowych układów atomowych, stabilizowanych wspomnianymi powyżej oddziaływaniami niekowalencyjnymi.

We wstępie dysertacji Autor wspomina o wszechobecności takich oddziaływań w układach biologicznych, organicznych i nieorganicznych. Otoczenie chemiczne atomu donora w różny sposób zmienia anizotropowo rozkład gęstości elektronowej atomu, często należącego do tzw. pierwiastka o charakterze elektroujemnym. Rodzaj donora dziury i jego otoczenia prowadzi do występowania szeregu nowych oddziaływań (i wiązań). Autor wymienia kompleksy niekowalencyjne typu halogenowe, chalcogenowe, pnikogen, tetrel, triel i aerogen.

Po tym krótkim wstępie przejdę do zwięzłej charakterystyki naukowej Autora a następnie przedstawionej mi do oceny dysertacji doktorskiej i podsumowania całości.

## **2. Sylwetka naukowa Autora.**

Baza scopus dokumentuje aktywność publikacyjną Pana mgr Mariusza Michalczyka od roku 2017. Prawdopodobnie nieco wcześniej rozpoczął swoje badania zawarte w pierwszej współautorskiej publikacji wybranej do dysertacji doktorskiej (D1) w czasopiśmie Theor. Chem. Acc. (IF = 1.36), opublikowanej w 2017. W kolejnych latach 2018 i 2019 publikuje po trzy artykuły dołączone do cyklu dysertacji. Trzech współautorów wspomnianych siedmiu publikacji w dołączonych oświadczeniach uzasadniło swoją rolę w ich powstaniu. Bardzo istotny, prawie niespotykany fakt podkreślił w swoim oświadczeniu Steve Scheiner – w pięciu publikacjach doktorant był jednym z równorzędnych autorów korespondencyjnych. Prace D1 do D7 zostały opublikowane w dobrych i bardzo dobrych czasopismach naukowych z chemii

teoretycznej i fizycznej (IF od 1.335 do 3.41, średnio 2.31 na publikację) a ich sumaryczny impact factor wynosi 16.245. Oprócz tych prac Pan Mariusz był współautorem kolejnych siedemnastu publikacji. Scopus w dniu 24 Marca 2020 potwierdza współautorstwo Pana Michalczyka w 25 publikacjach, cytowanych 88 razy (bez autocytowań). Jedna z jego publikacji (z 2018 roku) była już cytowana 19 razy, a tzw. współczynnik Hirscha wynosi 8. Trochę zaskakujący jest fakt, iż Pan magister nie „traci czasu” na udział w konferencjach – brał udział w pięciu wystąpieniach jako współautor.

W tym miejscu chciałbym wyrazić swój podziw dla aktywności naukowej Doktoranta. Wspomniane powyżej parametry „statystyczne” są wystarczające na pracę habilitacyjną.

### **3. Ogólna charakterystyka dysertacji Pana mgr Mariusza Michalczyka.**

Przedłożona praca ma tzw. „nową formę”, dopuszczoną ustawą, tj. składa się ze zbioru siedmiu prac współautorskich jako załącznika i bardzo dobrze napisanego przewodnika (komentarza). Zawiera również przedmowę, streszczenie w języku angielskim i polskim, spis własnych publikacji, konferencji oraz oświadczenia współautorów.

Osobiście wolałbym tytuł rozdziału „Cel pracy” z wymienionym zakresem badań zamiast „Cele badań”. To jest jednak sprawą „gustu”. Komentarz kończy się na stronie 64. Ponadto, na stronach 65 – 75 autor dodaje bogaty spis literatury (205 pozycji). Dla czytelnika bardzo istotne są tytuły zamieszczonych artykułów.

W tym miejscu chciałbym zaznaczyć, iż brakuje mi na początku komentarza spisu skrótów ułatwiających poruszanie się w „gąszczu” metod i nazw.

Krótki rozdział „Przedmowa” jest zwięzłą informacją dla czytelnika: dla zrozumiałej prezentacji wyników badań prezentowanych w poszczególnych publikacjach, autor przedstawia osobno poszczególne typy oddziaływań niekowalencyjnych. Publikacje D1 – D7 znajdują się na końcu przewodnika. Niestety, brak tam tzw. Supplementary material. Oczywiście, można je dodatkowo wyszukać np. w scopusie.

Kolejno autor zamieszcza spis swoich publikacji do doktoratu i pozostałych. W tym miejscu znowu chętnie zobaczyłbym dodatkowe informacje dotyczące IF czasopisma oraz liczby cytowań (liczb dostępnych przed zakończeniem pisanie rozprawy).

Na kolejnej stronie pojawia się rozdział zatytułowany „Cele badań”. Powtarzając za Autorem, celem jego bardzo ambitnych badań teoretycznych było „rozszerzenie dotychczasowej wiedzy o stosunkowo niedawno odkrytych oddziaływaniach niekowalencyjnych opartych na modelu dziury typu (...) oraz opis ich natury i właściwości w wybranych układach molekularnych”. Narzędziem badawczym były współczesne metody obliczeniowe dostępne w szeregu pakietów oprogramowania.

Rozdział „Wstęp” na stronach 12 – 22 jest klarownym wprowadzeniem do historii oddziaływań niekowalencyjnych, w tym wiązań wodorowych badanych od ponad pół wieku i pierwszych informacjach z XIX wieku o bliskich kontaktach jod-azot w kryształach. Czytelnik dowiaduje się o układach molekularnych posiadających atom z tzw. dziurą  $\sigma$  lub  $\pi$  w pojedynczym związku chemicznym. Znacznie mniej znane są dziury  $\sigma$  i  $\pi$  w tym samym układzie molekularnym. Sytuacje te są zilustrowane bardzo czytelnymi rysunkami. Opis liczbowy takich oddziaływań (wiązań) jest wyrażany poprzez kilka parametrów (energia oddziaływania, wiązania i deformacji). Czytelnik dowiaduje się w tym miejscu również o praktycznych zastosowaniach układów molekularnych stabilizowanych dziurami gęstości elektronowej od chemii supramolekularnej po MOF-y, katalizatory, ciecze jonowe, leki oraz (pół)przewodniki organiczne i inne nowoczesne materiały. Na końcu zwięźle opisuje protokół obliczeniowy – optymalizację struktury geometrycznej (wolałbym aby autor unikał dosłownego tłumaczenia z języka angielskiego – geometrii) i obliczanie częstości drgań harmonicznym. Parametry energetyczne wyznaczano stosując poprawkę CP na błąd superpozycji bazy. Dla cięższych atomów stosowano bazy funkcyjne z pseudopotencjałami relatywistycznymi.

Od strony 23 autor rozpoczyna szczegółowe omawianie prac D1 do D7. W pierwszej z nich analizuje wiązanie halogenowe dla  $F_3CCl$  jako donora dziury  $\sigma$  i pochodnych chlorowych i metylowych amoniaku. Do obliczeń stosuje polecany przez Hobzę poziom teorii (BLYPD3/Def2TZVPP). Autor zauważył korelacje pomiędzy zmianą potencjału elektrostatycznego (MEP) a energią oddziaływania w badanych kompleksach. Wykazał istotną rolę oddziaływania pomiędzy orbitalem wolnej pary elektronowej atomu azotu [LP(N)] a orbitalami  $\sigma^*(C-H)$  grup metylowych i przesunięcia odpowiedniego drgania rozciągającego wiązanie C-H w stronę fal dłuższych (red-shift). Na stronie 27 pojawia się określenie „37 do 51 me”. Nie znalazłem wcześniejszego wyjaśnienia nazwy tej jednostki.

W następnej publikacji (D2) Pan Mariusz stosuje obliczenia MP2/aug-cc-pVDZ do wybranych układów molekularnych z wiązaniem chalkogenowym. Wybór układu  $YF_4$ , gdzie  $Y = S, Se, Te$  i  $Po$ , oddziaływującego z dwiema molekułami amoniaku w ułożeniu cis i trans prowadził do utworzenia stabilnych kompleksów. Na potwierdzenie swoich przewidywań teoretycznych autor znalazł 25 podobnych struktur w bazie krystalograficznej CSD. Energie wiązania takich kompleksów były stosunkowo duże (od -3 do -35 kcal/mol). Z analizy metodą Atoms in Molecules (AIM) w punkcie krytycznym wiązania (BCP) autor wnioskował o pewnym udziale oddziaływania typu kowalencyjnego.

W publikacji D3 Pan magister Michalczyk analizował wiązanie pnikogenowe dla molekul  $ZF_2C_6H_5$ , gdzie  $Z = P, As, Sb$  i  $Bi$ , tworzących kompleks z amoniakiem. Stosując obliczenia MP2/aug-cc-pVDZ w tym przypadku zaobserwował trzy dziury  $\sigma$  (jedną C – P i dwie F-P) dla izolowanych monomerów. Wynikiem oddziaływania z amoniakiem było utworzenie dwóch typów kompleksów: poprzez dziurę  $\sigma$  oraz  $\pi$ . W tym wypadku energie oddziaływania były mniejsze ze względu na koszt energetyczny wstępnej deformacji struktury (-1 do -13 kcal/mol). W bazie CSD znaleziono podobne do badanych struktury, obserwowane doświadczalnie.

Analiza wiązań typu tetrel była przedmiotem dwóch publikacji – D4 i D5. W pierwszej z nich badano kompleksy typu  $YF_4$ , gdzie donorami wiązania typu tetrel są  $Si, Ge$  i  $Sn$  oraz  $YF_5$  (donorem wiązania pnikogen są  $P, As$  i  $Sb$ ) z trzema zasadami Lewisa ( $NH_3$ , pirazyna i  $HCN$ ). Obliczenia wykonywano na poziomie teorii MP2/cc-pVTZ. W tym przypadku, stosując tzw. skan procesu kompleksowania lepiej uwidoczniło stopniową deformację struktury w trakcie powstawania produktu.

W publikacji D5 Pan Mariusz analizował jednoczesne powstawanie kompleksów w wyniku oddziaływania tetrel poprzez dziury  $\sigma$  i  $\pi$  na poziomie obliczeń MP2/cc-pVTZ. Struktury cis i trans, podobne do modelowanych w tej pracy, również znajdowały się w bazie CSD. Interesującym wynikiem była preferencja energetyczna powstawania kompleksów trans względem cis (aż o 43 kcal/mol).

Przedostatnia publikacja z tego cyklu (D6) dotyczyła wiązania triel. Analizowano układ  $TrR_3$ , gdzie  $Tr = B, Al$  i  $Ga$  oraz  $R = H, F, Cl, Br$  i  $Me$ . Obliczenia na poziomie MP2/aug-cc-pVDZ wykonano dla poszczególnych kompleksów z pirazyną. Wykazano m. in. znaczącą rolę stabilizacji kompleksów  $BR_3$  poprzez oddziaływanie pomiędzy orbitalami (wkład podobny do oddziaływań elektrostatycznych). Ponadto, deformacja monomeru odgrywała istotną rolę w powstawaniu produktu.

Ostatnia publikacja (D7) dotyczyła wiązania aerogen, tj. związków typu  $AeOF_2$  gazów szlachetnych  $Kr$  i  $Xe$  z fluorem i tlenem posiadających jednocześnie oba typy dziur. Obliczenia MP2/aug-cc-pVDZ pozwoliły na zaproponowanie istnienia trwałych kompleksów  $AeOF_2$  z pirazyną, pirymidyną i pirydazą. Dodatkowo zaobserwowano występowanie w tych kompleksach stabilizujące oddziaływania typu  $H \dots F$ .

Na stronach 62-64 Pan Michalczyk podsumował wyniki uzyskane w cyklu publikacji D1 – D7. W Tabeli Nr 16 w bardzo przystępny sposób streścił uzyskane w poszczególnych publikacjach wyniki poprzez podanie rodzaju wiązania, przyczyny stabilizacji kompleksu

oraz braku korelacji pomiędzy energią a wartością ekstremum MEP. Wskazał też kierunki dalszych badań w tej bardzo „nowej” dziedzinie wiedzy.

#### **4. Ogólna ocena osiągnięć naukowych Pana mgr Mariusza Michalczyka.**

Pan mgr Mariusz Michalczyk wykorzystał nowoczesne metody obliczeniowe do skonstruowania i uzyskania szeregu modelowych kompleksów utworzonych poprzez obecność dziury  $\sigma$  i/lub  $\pi$ . Opublikowane wyniki (7 do doktoratu, łącznie 25 publikacji) jego badań doczekały się już wielu cytowań w literaturze przedmiotu (88 bez autocytowań). Uważam, iż stanowią one bardzo istotne poszerzenie naszej wiedzy w zakresie oddziaływań niekowalencyjnych.

#### **5. Uwagi krytyczne**

Z obowiązku recenzenta w tekście wyraziłem już kilka uwag krytycznych oraz swoich wątpliwości. Mam jeszcze kilka wątpliwości i chętnie posłucham opinii Pana Mariusza na temat:

1. Braku stosowania funkcji rozmytych w obliczeniach (pomijam aug-cc-pVDZ, której wyniki są często stosunkowo nieprzewidywalne).
2. Stosowania baz funkcyjnych z pseudopotencjałami relatywistycznymi zamiast baz używanych w programach „relatywistycznych (ADF, Dirac, Respect).

Większość moich uwag jest dyskusyjna i nie umniejsza bardzo pozytywnego wrażenia w trakcie czytania niniejszej dysertacji. Dlatego też moje uwagi krytyczne nie mają wpływu na ostateczną i bardzo pozytywną ocenę przedstawionej rozprawy doktorskiej. Tekst rozprawy Pana magistra Mariusza Michalczyka świadczy o doskonałym opanowaniu nowoczesnych technik obliczeniowych i umiejętności rozwiązywania bardzo trudnych problemów chemii fizycznej.

#### **6. Podsumowanie**

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr Mariusza Michalczyka stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i w pełni spełnia wymogi art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki” (**Dz. U. z 2003 r. nr 65 poz. 595 ze zm. w Dz. U. z 2005 r., nr 164, poz. 1365**) i ustawy z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy — Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw **Dz. U. z 2011 r. nr 84 poz. 455** oraz **Dz.U. 2016 poz. 882** (Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 3 czerwca 2016 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuk) oraz **ROZPORZĄDZENIA MINISTRA NAUKI I**

**SZKOLNICTWA WYŻSZEGO z dnia 19 stycznia 2018 r.** w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora, § 6. **Z pełnym przekonaniem wnioskuję do Rady Naukowej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pana mgr Mariusza Michalczyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Ponadto, ze względu na niezwykle nowatorski charakter przedłożonej rozprawy, uzyskanie bardzo dużej ilości unikalnych informacji łączących skutecznie chemię teoretyczną z wynikami obecnymi w bazach krystalograficznych **proponuję Radzie Naukowej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej.**

Teobald Kupka



Opole, 24 Marzec 2020

Tel. 665 921 475; e-mail:

[teobaldk@gmail.com](mailto:teobaldk@gmail.com); [teobald@uni.opole.pl](mailto:teobald@uni.opole.pl)

