



INSTYTUT CHEMII
UNIwersYTET OPOLSKI

Dr hab. Krzysztof Ejsmont, prof. UO

Opole, 14.11.2024 r.

Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej

Ul. Oleska 48, 45-052 Opole

e-mail: Krzysztof.Ejsmont@uni.opole.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra Mikołaja Pyziaka

"Crystallographic and quantum chemical studies of electron density distribution and topological analysis of interactions in molecular crystals" -

wykonanej pod kierunkiem

prof. dra hab. Macieja Kubickiego

na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Podstawą formalną wykonania recenzji jest pismo Dziekana Wydziału Chemii, prof. dra hab. Macieja Kubickiego z dnia 11 października 2024 roku, z prośbą o sporządzenie recenzji rozprawy mgra Mikołaja Pyziaka ubiegającego się o stopień naukowy doktora.

W recenzowanej pracy doktorskiej Autor podjął się analizy oddziaływań międzycząsteczkowych takich jak wiązania wodorowe, wiązania halogenowe oraz chalcogenowe, posługując się wysokorozdzielczą dyfraktometrią rentgenowską oraz obliczeniami kwantowo-mechanicznymi w wybranych kryształach związków chemicznych posiadających szerokie zastosowanie w wielu istotnych dziedzinach, jak choćby w medycynie i farmacji. Na podstawie zasobów bazy Web of Science (dane z dnia 7 listopada 2024 roku), hasło „halogen bond” pojawia się w roku 2023 ponad 900 razy, i jest to wzrost w ciągu ostatnich 10-ciu lat prawie dwukrotny, podczas gdy „chalcogen bond” pojawia się w roku 2023 ponad 250 razy, i jest to wzrost w ciągu ostatnich

10-ciu lat prawie czterokrotny. Należy zatem stwierdzić, że wybór tematyki badawczej recenzowanej rozprawy doktorskiej jest w pełni uzasadniony i mieszczący się w głównym nurcie aktualnie uprawianych kierunków badawczych w naukach chemicznych.

Recenzowana dysertacja napisana jest w języku angielskim i posiada układ klasyczny, na którą składa się siedem rozdziałów zawierających 34 tabele i 82 rysunki. Bibliografia recenzowanej pracy zawiera cytowania 247 prac naukowych z literatury przedmiotu. Na początku pracy Autor zamieścił abstract, streszczenie w języku polskim, spis rysunków i tabel oraz wykaz skrótów, a na końcu dwa załączniki (A i B), obejmujące szczegółowe dane dotyczące udokładniania multipolowego analizowanych struktur oraz publikacje naukowe Autora recenzowanej pracy doktorskiej.

Pierwsze dwa rozdziały pracy stanowią wprowadzenie oraz określenie głównego celu pracy. Zawierają one informacje wyjaśniające podstawy teoretyczne używanego przez Autora pracy narzędzia badawczego, a mianowicie funkcji rozkładu gęstości elektronowej w kryształach i cząsteczkach. Definiuje zatem i omawia główne wielkości i parametry stanowiące podstawę analizy rozkładu gęstości elektronowej w oparciu o kwantową teorię AIM. Wprowadza również modele rozkładu gęstości elektronowej oraz sposoby jego udokładniania w oparciu o dane uzyskane z eksperymentu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Dodatkowo Autor zamieszcza również opis i zakres możliwości analizy oddziaływań międzycząsteczkowych obecnych w kryształach przy użyciu tego narzędzia. W pierwszym rozdziale pracy, Autor nie podaje żadnych odnośników literaturowych odnoszących się do prezentowanych zagadnień teoretycznych. Pierwszy odnośnik literaturowy pojawia się dopiero na stronie 10-iej pracy w podrozdziale zatytułowanym: „Kappa model”.

W kolejnych rozdziałach, tj. od trzeciego do siódmego Autor zamieszcza opis przeprowadzonych badań eksperymentalnych i obliczeniowych, na bazie których uzyskał wyniki stanowiące trzon recenzowanego przewodu doktorskiego. Składają się na nie opis struktury molekularnej i krystalicznej, udokładnianie map rozkładu gęstości elektronowej oraz obliczenia

teoretyczne. Każdy z tych rozdziałów jest skonstruowany w podobny sposób, a mianowicie: początek jest wprowadzeniem uzasadniającym celowość wyboru kryształów danego związku chemicznego do tego typu badań, po czym następuje opis struktury krystalicznej i cząsteczkowej, ze szczególnym uwzględnieniem występujących w danym kryształcie oddziaływań międzycząsteczkowych wraz z ich wnikliwą analizą. Każdy z tych rozdziałów Autor kończy krótkim podsumowaniem, opisem prac eksperymentalnych oraz uzupełniającym zbiorem danych eksperymentalnych. Należy w tym miejscu podkreślić, że część z uzyskanych przez Autora wyników zostały już opublikowane w renomowanych czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania (IF), w których akceptowane do publikacji są jedynie wyniki badań strukturalnych o bardzo dobrej jakości, co jest dodatkowym atutem świadczącym o wysokim poziomie naukowej recenzowanej pracy doktorskiej.

Do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej mgr Mikołaja Pyziaka zaliczyć należy:

(i) analizę i opis kontaktów międzycząsteczkowych, w szczególności wiązania chalkogenowe między dwoma atomami siarki występujące w kryształach 4-[[4-(metoksy)-3-chinolinyltio]-3-tiometylochinoliny; wiązanie to okazało się najsilniejsze w badanej strukturze krystalicznej a wartości parametrów charakteryzujących to oddziaływanie pokazało dobrą zgodność wartości tych parametrów niezależnie od zastosowanych do analizy modeli;

(ii) szczegółowa analiza oddziaływań międzycząsteczkowych, począwszy od silnych wiązań wodorowych do słabych wiązań halogenowych i kontaktów halogen...halogen w kryształcie związku, nazwanego w recenzowanej pracy jako: Copper(II) 3,5-dichlorobenzoate trihydrate; znajomość struktury cząsteczkowej tego kompleksu upoważnia do zastosowania nazwy: triaqua-bis(3,5-dichlorobenzoato-O)-copper(II);

(iii) analiza słabych oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształcie 4-metylosulfanylo-2',5'-dimetoksy-E-stilbenu, a w szczególności oddziaływań typu CH... π ;

(iv) analiza słabych oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu, która w tym przypadku pokazała, iż być może

istnieje potrzeba ulepszenia niektórych algorytmów w programach komputerowych analizujących oddziaływania międzycząsteczkowe tak, aby w przyszłości nie uzyskiwać wartości parametrów charakteryzujących oddziaływania międzycząsteczkowe, które mogą prowadzić do odmiennej interpretacji ich charakteru;

Wymienione przeze mnie osiągnięcia badawcze nie wyczerpują w pełni walorów poznawczych recenzowanej rozprawy doktorskiej, w której znajduje się jeszcze wiele innych starannie przeprowadzonych analiz naukowych, dzięki którym recenzowaną pracę czyta się jak bardzo dojrzałe opracowanie naukowe. Dlatego też stwierdzam, iż wyniki oraz wnioski zawarte w recenzowanej rozprawie doktorskiej wskazują, że postawione cele pracy zostały w pełni zrealizowane a mgr Mikołaj Pyziak bardzo dobrze opanował posługiwanie się metodami badawczymi stosowanymi w naukach chemicznych i posiadał umiejętność sprawnego prowadzenia pracy naukowej wraz z wnikliwą analizą i interpretacją uzyskanych wyników.

W recenzowanej pracy nie doszukałem się wystarczającego opisu przeprowadzonych obliczeń metodami kwantowo-mechanicznymi, a mianowicie brakuje informacji dotyczących kryterium wyboru metody, funkcjonatu oraz bazy funkcyjnej zastosowanej do zawartych w pracy obliczeń teoretycznych. Również w pracy nie jest jednoznacznie wyjaśnione, na bazie jakiej geometrii, i złożonej z ilu cząsteczek, wyliczano metodami kwantowo-mechanicznymi, energię oddziaływań międzycząsteczkowych obserwowanych w strukturach krystalicznych. W tym miejscu polecałbym również zastosowanie na przykład, programu Crystal, dostępnego w wielu centralach obliczeniowych do obliczeń związanych z układami periodycznymi. Dodatkowo, uzyskując funkcje falowe z obliczeń kwantowo-mechanicznych, proponowałbym wyliczyć energię oddziaływań międzycząsteczkowych stosując wartości ich topologicznych parametrów rozkładu gęstości elektronowej.

Bibliografia stanowiąca ósmy rozdział recenzowanej pracy doktorskiej w większości obejmuje artykuły z czasopism naukowych, które są tematycznie związane z zakresem i obszarem prowadzonych prac badawczych. Należą do

nich prace światowej czołówki zespołów naukowych rozwijających metody i narzędzia badawcze umożliwiające otrzymywanie funkcji rozkładu gęstości elektronowej w cząsteczkach, jak również ich interpretację. I tak, najczęściej wśród autorów cytowanych publikacji występuje nazwisko Badera, twórcy kwantowej teorii AIM (Atoms in Molecules), kolejne miejsca zajmują Coppens, Hansen i Lecomte. Świadczy to o bardzo dobrej znajomości przez Autora światowych zasobów literaturowych obejmujących zakres realizowanej tematyki badawczej.

Na uznanie zasługuje również wspomniany już wcześniej, dorobek naukowy mgra Mikołaja Pyziaka, na który składają się artykuły naukowe w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym cytowane 81 razy, co daje według bazy Scopus (dane z dnia 07.11.2024) indeks $h=5$. Zgromadzony przez mgra Mikołaja Pyziaka dorobek naukowy oceniam bardzo wysoko i uważam go za w pełni wystarczający do uzyskania stopnia doktora.

Należy również podkreślić wysoki poziom i umiejętności edytorskie Autora recenzowanej dysertacji, w której doszukałem się jedynie kilku drobnych usterek, które nie umniejszają wartości całej pracy.

Reasumując, mgr Mikołaj Pyziak przedstawił w swojej rozprawie doktorskiej wiele nowych i oryginalnych wyników badań w dyscyplinie nauk chemicznych, które pozwoliły na sformułowanie wartościowych wniosków. Wobec powyższego stwierdzam, że rozprawa doktorska mgra Mikołaja Pyziaka 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 Rozporządzenia MNiSW z dnia 22 września 2011 roku i wnioskuję o dopuszczenie mgra Mikołaja Pyziaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Krzysztof Gajsmont