



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 Pani mgr Anety Lutyńskiej zatytułowanej

“Wybrane efekty towarzyszące słabym oddziaływaniom w układach dwu- i trójciałowych”

wykonanej pod opieką dr hab. Marcina Palusiaka, prof. UŁ oraz dr Małgorzaty Domagały jako promotora pomocniczego.

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska została wykonana pod kierunkiem dr hab. Marcina Palusiaka, prof. UŁ i dr Małgorzaty Domagały jako promotora pomocniczego w Katedrze Chemii Fizycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego.

Na początku chciałbym zaznaczyć, iż tematyka rozprawy doktorskiej Pani Lutyńskiej odzwierciedla charakter badań naukowych prowadzonych w zespole promotora od szeregu lat. Badania doktorantki skutecznie poszerzają wcześniejsze analizy tzw. słabych oddziaływań, w tym głównie wiązań wodorowych, halogenowych i chalcogenowych. Szereg publikacji Zespołu Promotora jest doceniony w literaturze fachowej o czym świadczą znaczne liczby cytowań. Połączenie badań teoretycznych, w tym modelowania molekularnego z zastosowaniem DFT (i nie tylko) z badaniami eksperymentalnymi (krystalografia) i tzw. „data mining” krystalograficznych baz danych umożliwia rozwiązywanie ważnych problemów strukturalnych i energetycznych w chemii.

Uważam, iż Doktoranka trafiła do świetnego Zespołu badawczego i wykorzystała szansę poznania warsztatu badawczego a następnie potrafiła zastosować zdobyte umiejętności do poszerzenia wiedzy chemicznej o szczegółową analizę struktury geometrycznej modelowych układów atomowych stabilizowanych wspomnianymi powyżej oddziaływaniami niekowalencyjnymi. Na początku dysertacji Autorka wspomina o wszechobecności takich

oddziaływań w układach biologicznych. W tym miejscu chciałbym uzyskać odpowiedź w trakcie publicznej obrony doktorskiej dlaczego pominęła obecność takich wiązań w projektowanych i tworzonych przez człowieka tzw. nowych materiałach. Aplikacja badań podstawowych jest obecnie bardzo istotna. Kończąc moje uwagi wstępne przejdę do krótkiej charakterystyki naukowej Autorki a następnie przedstawionej mi do oceny pracy dysertacji i podsumowania całości.

1. Sylwetka Autorki.

Pani magister Aneta Lutyńska jest współautorką dwóch oryginalnych publikacji naukowych wraz ze swoim Promotorem i Promotorem pomocniczym w czasopismach z zakresu chemii teoretycznej i fizycznej (Int. J. Quantum Chem. oraz J. Phys. Chem A, IF = 2.568 oraz 2.641). Sumaryczny współczynnik wpływu jest stosunkowo wysoki (5.209) oraz szereg cytowań bez wliczania autocytowań (8 i 6) i świadczy o znaczeniu jej publikacji. Oczywiście, współczynnik Hirscha w tym przypadku jest maksymalny ($h = 2$). Z zamieszczonego na końcu dysertacji wykazu działalności naukowej warto zauważyć dużą aktywność Pani Anety w promowaniu wyników swoich badań. Pani Lutyńska jest współautorką dziewięciu wykładów i komunikatów ustnych oraz dwudziestu pięciu posterów.

2. Ogólna charakterystyka dysertacji Pani mgr Anety Lutyńskiej.

Przedłożona praca jest typową dysertacją złożoną z części literaturowej omawiającej aktualny stan wiedzy z zakresu słabych oddziaływań (do str. 29) oraz badań własnych. Cała praca liczy 104 strony. Niestety, Autorka nie szanuje „lasów” i pisze po jednej stronie kartki. Po zwięzłym spisie treści brakuje mi spisu skrótów ułatwiających poruszanie się w „gąszczu” metod i nazw.

Rozdział „Wprowadzenie” jest doskonałym i prostym zapoznaniem czytelnika w zakresie słabych oddziaływań. Autorka omawia najpierw najbardziej znane wiązanie wodorowe i jego podział a następnie przechodzi do bardziej egzotycznych, tj. halogenowych i chalkogenowych. Wspomina o dwóch podstawowych podejściach modelowania słabych wiązań – supermolekuły i konieczności korekty tzw. błędu superpozycji bazy (BSSE) oraz metody zaburzeń i wyznaczania poszczególnych wkładów energii. Zaznacza, iż w swoich badaniach zastosuje pierwsze podejście i korektę BSSE metodą CP (counterpoise correction). Wspomina o dwóch kryteriach tworzenia wiązań – strukturze geometrycznej i energii oddziaływania przewyższającej siły odpychania. Na stopie dwudziestej Autorka omawia bardzo ważne narzędzie przydatne do badania obecności wiązań chemicznych – kwantową

teorię atomów w molekuale Badera (QTAIM). Ta teoria posłuży Pani Anecie w analizie uzyskanych modeli zbudowanych z dwóch i więcej podjednostek molekularnych.

Z pewnym rozczarowaniem przeczytałem na stronie 27 rozdział zatytułowany „Cel i zakres pracy”. Zamiast zwięzłego określenia celu znalazłem mało zdefiniowany tekst.

Na kolejnej stronie znajdujemy opis warsztatu badawczego i zastosowane oprogramowanie: Gaussian 09 do optymalizacji struktury geometrycznej (lepiej niż tłumaczona dosłownie z języka angielskiego „geometria”) oraz AIMALL do analizy topologicznej rozkładu gęstości elektronowej. Wcześniej wspomina o stosowanych bazach funkcyjnych Dunning’a (aug-cc-pVTZ), Pople’a i inne. W środowisku wrocławskim z pojęciem „funkcje rozmyte” jako odpowiednika angielskiego określenia „diffuse functions”. Dobór funkcjonału gęstości (nie metody) typu wB97XD jest uzasadniony koniecznością opisu dyspersji, bardzo słabo oddawanej w obliczeniach za pomocą hybrydowego funkcjonału B3LYP.

Na początku swoich badań Autorka wybrała egzotyczny związek dwupierścieniowy o nazwie „kation 3-chlorochinuklidyny”. Na stronie 30 przytacza wzór kationu ale pomija ładunek dodatni. Dlaczego? Ponadto, na rysunku 1.6.1 atomy węgla i wodoru zaznaczone są kolorem czarnym i szarym a na kolejnych rysunkach szarym i białym (np. na str. 30) – warto przyjąć jednolitą kolorystykę.

Dyskusja wyników zawarta jest w rozdziale drugim (od strony 29). Ta część dysertacji zawiera opis badań własnych autorki i jest najistotniejszy z punktu osiągnięć doktorantki. Ze zdziwieniem dowiadujemy się, iż tzw. słabe oddziaływania mogą przekraczać 100 kcal/mol, czyli wchodzić w zakres wiązań atomowych. Przykładem są obliczenia Pani Anety dla mostka halogenowego wspomaganego podwójnym ładunkiem.

Ponadto, w badaniach Pani Lutyńskiej modelowane są mało typowe wiązania wodorkowe w przypadku atomu wodoru z nadmiarowym ładunkiem ujemnym. Autorka wykazuje również, iż dwu- i trójskładnikowe kompleksy z atomem siarki stabilizowane przez trzy typy wiązań (wodorowe, halogenowe i chalcogenowe) charakteryzuje znacznie mniejsza energia oddziaływania. Dowiadujemy się, iż dobór układów molekularnych w których występuje równocześnie wiązanie wodorowe i halogenowe wymaga żmudnych poszukiwań i chyba „łutu szczęścia”.

Na stronie 72 czytelnik znajduje bardzo precyzyjne i zwięzłe podsumowanie uzyskanych wyników, wspomnianych powyżej. Z obowiązku recenzenta dodam jeszcze, iż analiza topologiczna QTAIM sugeruje zamknięto-powłokową naturę oddziaływań chalcogenowych wspomaganym podwójnym ładunkiem.

Ta część pracy kończy się streszczeniem w języku angielskim (str. 73-74).

Kolejny fragment dysertacji zawiera kopie dwóch publikacji współautorstwa Pani Lutyńskiej. Jest to cenna pomoc dla recenzenta, szkoda, że zabrakło tzw. „Supplementary material”. Oczywiście, można sięgnąć do źródła poprzez bazy typu scopus.

Wykaz dorobku Autorki znajdujemy na str. 93-96 a następnie literaturę opisującą głównie aktualny stan wiedzy z zakresu słabych oddziaływań. Interesujący jest fakt, iż Autorka nie ogranicza się do najnowszych prac ale wspomina podstawowe prace z lat dwudziestych i trzydziestych. Pewnym niedociągnięciem jest niejednorodny sposób cytowania (większość pozycji zawiera tytuły artykułów pomocne do oceny sensowności doboru źródła).

3. Ogólna ocena osiągnięć naukowych Pani mgr Anety Lutyńskiej.

Pani mgr Aneta Lutyńska wykorzystowała podejście supramolekularne wspomagane kwantową teorią atomów w molekule do wyznaczenia struktury geometrycznej, energii oddziaływania i natury słabych wiązań do opisu wybranych modeli dwu- i trójskładnikowych. Skutecznie wykazała możliwość występowania zarówno wiązania wodorowego jak i halogenowego w badanych układach. W przypadku wiązania halogenowego wspomaganego podwójnym ładunkiem określiła bardzo dużą energię takiego oddziaływania (ponad 100 kcal/mol). Zarówno metodyka jak i wyniki tych badań zostały opublikowane w czasopismach o szerokim zasięgu i były już cytowane 14 razy.

4. Uwagi krytyczne

Z obowiązku recenzenta w tekście wyraziłem już kilka uwag krytycznych oraz swoich wątpliwości. Tu jeszcze przytoczę Tabelę klasyfikacji wiązań wodorowych (str. 12). Chętnie widziałbym w niej jeszcze dwie kolumny – zakres energii oddziaływania i odległość pomiędzy atomami H ... :Y. Ponadto na str. 19 zauważyłem określenie „po krótcie”.

Z drugiej strony, z przyjemnością mogę przyznać, że praca jest pisana bardzo dobrym, prostym i zrozumiałym językiem bez tzw. literówek, a tabele i rysunki są bardzo przejrzyste i czytelne.

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

5. Podsumowanie

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Anety Lutyńskiej 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 Chemii Uniwersytetu Łódzkiego o dopuszczenie Pani mgr Anety Lutyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Teobald Kupka

Opole, 4 Listopad 2019

Tel. 665 921 475; e-mail:

teobaldk@gmail.com; teobald@uni.opole.pl