Sławomir J. Grabowski
Ikerbasque Research Professor
Kimika Fakultatea
Euskal Herriko Unibertsitatea
and Donostia International Physics Center (DIPC)
P.K. 1072, 20080 Donostia
Euskadi (Spain)

San Sebastian, 11-05-2021

Recenzja rozprawy doktorskiej **Filipa Sagana**

pt. „Theoretical investigations of dihydrogen interactions and classical hydrogen bonds based on the charge and energy decomposition scheme (ETS-NOCV)";

promotor rozprawy:

Dr hab. **Mariusz P. Mitoraj**, Prof. UJ

Ogólne spostrzeżenia

Praca doktorska Filipa Sagana dotyczy wiązań diwodorowych (czy dwuwodorowych, bo taki termin również funkcjonuje w polskiej literaturze naukowej), które są szczególnym przypadkiem wiązań wodorowych, gdzie zasadowy wodór pełni rolę akceptora protonu. Jest to praca teoretyczna, oparta na rezultatach obliczeń, przede wszystkim, przeprowadzono w tej pracy dekompozycję energii oddziaływania badanych układów w wariancie ETS-NOCV. Jednym z głównych twórców tego wariantu dekompozycji jest promotor rozprawy doktorskiej, Prof. M. Mitoraj.

Wybór wiązań diwodorowych jako temat pracy nie jest przypadkowy, oddziaływania te pełnią kluczową rolę w wielu procesach fizyko-chemicznych i biologicznych. Oddziaływania te często są etapem pośrednim w reakcjach uwolnienia wodoru, albo w procesie fragmentacji wodoru cząsteczkowego. Oddziaływania tego typu są również kluczowe w przypadku magazynowania wodoru. Można tu również wymienić ich znaczenie w strukturach krystalicznych, gdzie, obok innych oddziaływań, są odpowiedzialne za

rozmieszczenie cząsteczek i jonów w sieci krystalicznej. Inne zagadnienia będące przedmiotem analiz i dyskusji dotyczą definicji wiązania diwodorowego, często przyjmuje się iż oddziaływanie to dotyczy kontaktów między atomami wodoru o przeciwnym ładunku, jednak niekoniecznie, znajduje to wyraz w pracy Filipa Sagana, gdzie rozpatrywane są między innymi stabilizujące kontakty wodór-wodór i gdzie główną rolę wiążącą pełnią oddziaływania dyspersyjne.

O strukturze i tematyce pracy szerzej napiszę w dalszej części opinii, chciałbym tu tylko nadmienić, iż pan Filip Sagan, obok wiązań diwodorowych analizuje oddziaływania anagostic (termin z anglojęzycznej literatury naukowej) i wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe oraz obok schematu dekompozycyjnego stosuje inne metody chemii i fizyki teoretycznej.

Już w tej części wstępnej mojej opinii można bardzo dobrze ocenić rozprawę Filipa Sagana oraz jego działalność naukową: siedem prac naukowych stanowi podstawę rozprawy, publikowanych w takich renomowanych pismach jak Journal of Physical Chemistry, sekcje A i B, ChemPhysChem, Organometallics, European Journal of Organic Chemistry, Crystals i Journal of Computational Chemistry. Publikacje w Organometallics oraz ChemPhysChem zostały wybrane jako ilustracje okładek całych numerów tych pism. Ponadto pan Filip Sagan jest współautorem innych prac nakowych, które nie wchodzą w zakres dysertacji, dodatkowo czternaście publikacji w renomowanych pismach naukowych, można tu wspomnieć Inorganic Chemistry i Chemistry - A European Journal.

Struktura rozprawy

Praca doktorska, łącznie ze spisem treści, abstraktem i bibliografią, liczy 114 stron i zasadniczo składa się z trzech podstawowych części: wstępu, prezentacji rezultatów badań i podsumowania. Pracę poprzedza abstrakt i podziękowania a kończy spis publikacji wchodzących w skład rozprawy oraz prac dodatkowych.

Wstęp obejmuje: historyczne notki o oddziaływaniach a w szczególności o wiązaniu wodorowym, krótki opis cech wiązania wodorowego i innych oddziaływań takich jak, wiązanie halogenowe, wiązania chalcogen, tetrel i pnicogen, oddziaływania π-π oraz π-kation/anion, agostic, anagostic, wodór-wodór, wiązania wodorowe typu „charge inverted" i inne.

Następnie, w części wstępnej, omówione zostały cele metodologiczne i badawcze; autor wskazuje iż celem pracy było rozszerzenie metody ETS-NOCV i wprowadzenie tego rozszerzenia do programu ADF; cele badawcze obejmują między innymi opis i

charakterystykę różnorodnych oddziaływań, które można zaklasyfikowć jaki wiązania diwodorowe, opis oddziaływań anagostic, modelowanie i analizę kwasowości pochodnych kumaryny. W ostatniej części wstępu autor opisuje stosowane w pracy metody teoretyczne ze szczególnym uwzględnieniem ETS-NOCV.

Następna część pracy, rezultaty i dyskusja (rozdział drugi rozprawy), to opis badań własnych. Różnorodne systemy cząsteczkowe i różnorodne teoretyczne metody badawcze są opisane w tej części. Ten obszerny rozdział dzieli się na szereg pod-rozdziałów. I tak, w części 2.1 autor pracy opisuje oddziaływania C-H...H-C w fosforowych pochodnych tiomocznika, inne oddziaływania są tutaj również analizowane, jak na przykład wiązanie wodorowe N-H...S. Rezultaty obliczeń DFT są tutaj wsparte wynikami ETS-NOCV, obliczeniami potencjałów elektrostatycznych i innymi metodami teoretycznymi.

Bardzo ciekawa część 2.2 dotyczy homopolarnych oddziaływań C-H...H-C w cis-butenie. Rezultaty DFT są wsparte tutaj wynikami obliczeń metodą CCSD(T) oraz obliczeniami ETS-NOCV, oraz QTAIM (a dokładniej IQA/FAMSEC). Autor porównuje tutaj konformery cis i trans oraz przeprowadza szczegółową analizę rozkładu gęstości elektronowej.

Homopolarne oddziaływania C-H...H-C są opisywane również w części 2.3, dotyczą one rotamerów orto-ksylenu. Autor stosował tu podobne metody badawcze jak w części poprzedniej. Dodatkowym zagadnieniem analizowanym w tej części jest aromatyczność badanych układów dla których policzono takie indeksy aromatyczności jak, HOMA, NICS(1) oraz EDDB.

Część 2.4 dotyczy bardzo intrygujących oddziaływań w strukturach kryształów $LiN(CH_3)_2BH_3$ i $KN(CH_3)_2BH_3$. Opis rozmieszczeń cząsteczek w strukturach krystalicznych jest tutaj poszerzony o wyniki obliczeń metodami stosowanymi w poprzednich częściach pracy. Są tu opisywane różnorodne oddziaływania wodór-wodór, na początku polarne wiązania diwodorowe, B-H...H-N, a później kontakty C-H...H-C oraz homopolarne wodorkowe oddziaływania B-H...H-B. Autor wskazuje na destabilizującą rolę tych ostatnich.

Pozostałe części rozdziału drugiego, 2.5 i 2.6 również bardzo ciekawe, wykraczają poza obszar oddziaływań wodór-wodór, często klasyfikowanych, przynajmniej część z nich, jako wiązania diwodorowe. Odpowiednio dotyczą te części oddziaływań anagostic (2.5) oraz badania stałej dysocjacji w pochodnych kumaryny (2.6). W tych ostatnich związkach istotną rolę odgrywają wiązania wodorowe, opisywane również przez autora w tej części pracy.

W trzecim rozdziale dysertacji autor podsumowuje osiągnięcia, dotyczą one tematyki badawczej oraz rozszerzeń stosowanych metod. Można tu wymienić wiele osiągnieć, gdyż każda z prac naukowych stanowiących trzon doktoratu wnosi wiele nowego do wiedzy o oddziaływaniach między- i wewnątrzcząsteczkowych.

Wymieniam kilka z tych osiągnięć. Osiągnięcia metodologiczne: rozwinięcia dotyczące fragmentacji energii i ładunku w metodzie ETS-NOCV, wprowadzenie odpowiednich kodów tych rozwinięć do powszechnie stosowanego programu ADF oraz wprowadzenie elementów metody ETS-NOCV do modelu Dewar-Chatt-Duncansona. Osiągnięcia badawcze: dokładny opis wiązań diwodorowych w szeregu systemów między- i wewnątrzcząsteczkowych, stosowano tu dekompozycję energii oddziaływania oraz rozszerzenia schematu ETS-NOCV, zwrócono uwagę na odziaływania orbital – orbital w kontaktach C-H...H-C oraz na rolę oddziaływań dyspersyjnych.

Do dalszych osiągnięć można zaliczyć analizę natury oddziaływań anagostic oraz dyskusję dotyczącą wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych przy okazji analizy stałych dysocjacji pochodnych kumaryny. Ten krótki wykaz osiągnięć, nie wymieniłem wszystkich, pokazuje dużą wartość dysertacji.

Sugestie i drobne uwagi

Mam szereg drobych uwag dotyczących tej rozprawy, w większości uwagi te dotyczą drobiazgów natury technicznej bądź tak zwanych „literówek”, część uwag to sugestie drobnych ulepszeń. Przedstawiam poniżej swoje uwagi i spostrzeżenia.

- Niezbyt odpowiedni jest, moim zdaniem, opis oddziaływań w części wstępnej, trochę przypadkowy, opis ten nie stosuje się do żadnej klasyfikacji, nie ma też tu odwołania do znanej klasyfikacji Politzera i współpracowników dotyczącej σ-hole i π-hole bonds, koncepcja σ-hole jest tylko pobieżnie wspomniana. Moim zdaniem powinny być dokładniej opisane różnego rodzaju kontakty wodór-wodór oraz oddziaływania agostic i anagostic, gdyż to jest związane z tematyką pracy.
- Rysunek 1.2 nie jest najlepszym wyborem, w przypadku wiązań tetrel i pnicogen odpowiednie centra 14tej i 15tej grupy pełnią rolę centrów kwasowych Lewisa, nie mam pewności, czy tak jest w przypadku układów umieszczonych na rysunku.
- Rysunek 1.3 sugeruje, iż wybrana powierzchnia cząsteczkowa benzenu charakteryzuje się tylko dodatnim potencjałem elektrostatycznym (patrz zakres kolorystyczny).

- Moim zdaniem wszelkie oznaczenia, wskazanie jednostek, itp. powinny być umieszczone w notkach (captions) do rysunków i tabel, często tego nie ma w tej pracy i trzeba odpowiednich informacji szukać w tekście.

- Niektóre zdania są zbytnio rozbudowane i stąd stają się niejasne, np. ostatnie zdanie części 1.4.5.

- Opis metod: moim zdaniem części 1.6.1 i 1.6.2 ogólnie powszechnie znane teoretykom nie są potrzebne, należałoby chyba ograniczyć się do dekompozycji energii oddziaływania, można by przedstawić kilka wariantów takich dekompozycji, oraz należałoby opisać ETS-NOCV i IQA/FAMSEC.
- Nie mam większych zastrzeżeń do prezentacji rezultatów badań, choć moim zdaniem można by bardziej uzasadnić stosowanie wybranych metod i poziomu obliczeń, niektóre fragmenty nie są zbyt jasne (przejrzyste) jak na przykład, podsumowanie do 1.6.3 (strona 25).
- Strona 29, moim zdaniem trochę dziwne jest określenie „dispersion donors".
- Strona 31, zdanie „Upon further decomposition..." jest zbyt długie i stąd niejasne.
- Rysunek 2.14 dotyczy konformerów butenu trans, natomiast na rysunku jest umieszczone iż są to cis-buten i cis-TS-buten?
- Rysunek 2.17 dotyczy międzycząsteczkowych odległości jak napisano w podpisie do rysunku?
- Nie wymieniam tu innych literówek, drobnych usterek stylistycznych i niejasności, które występują w pracy.

Podsumowanie

Podsumowując krótko działalność naukową, osiągnięcia naukowe i rozprawę pana Filipa Sagana należy wymienić liczbę publikacji, siedem stanowiących trzon pracy doktorskiej i czternaście prac dodatkowych, wszystkie publikowane w renomowanych pismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, niektóre z prac wyróżnione przez wydawnictwa (Organometallics i ChemPhysChem). Osiągnięcia metodologiczne i naukowe wymieniłem wcześniej, są one bardzo znaczące na tym etapie rozwoju naukowego.

Tak więc jeszcze raz pragnę podkreslić, iż moim zdaniem, autor dysertacji, pan Filip Sagan zasługuje na dalsze postępowanie w procesie nadania stopnia naukowego doktora i spełnia wszelkie kryteria określone ustawowo.

Jednocześnie, ze względu na wagę osiągnięć naukowych przedstawionych w dysertacji wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej Filipa Sagana.

Sławomir Grabowski

San Sebastian – Donostia, 11.05.2021