



INSTYTUT CHEMII
UNIwersYTET OPOLSKI

Dr hab. Krzysztof Ejsmont, prof. UO

Opole, 30.08.2023 r.

Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej

Ul. Oleska 48, 45-052 Opole

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

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Adriana Mermera

"Rozkład gęstości elektronowej w fosforanach i fosfonianach organicznych" -
wykonanej pod kierunkiem

prof. dra hab. Przemysława Starynowicza

na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Podstawą formalną wykonania recenzji jest pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne, prof. dra hab. Marcina Stępnia z dnia 13 lipca 2023 roku, informujące o powołaniu mnie na recenzenta w przewodzie doktorskim mgr inż. Adriana Mermera w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

W recenzowanej pracy Autor podjął próbę poznania natury wiązań chemicznych w fosforanach i fosfonianach organicznych bazując na rozkładzie gęstości elektronowej, zamierzając na jej podstawie ustalić jaki istnieje związek pomiędzy różnicą entalpii swobodnej reakcji hydrolizy tych układów a ich strukturą elektronową. Na podstawie zasobów bazy Web of Science (dane z dnia 29 sierpnia 2023 roku), hasło „electronic structure of phosphates” w tytułach artykułów naukowych oraz słowach kluczowych, można zaobserwować wzrostową tendencję, gdyż w roku 2011 to hasło występowało 118 razy, podczas gdy w roku 2022 występowało już 319 razy. Natomiast hasło „phosphate hydrolysis”, w ciągu ostatnich dziesięciu lat

pojawiało się rocznie około pięćset razy. Uważam zatem, że wybór tematyki badawczej pracy doktorskiej jest właściwy i bardzo dobrze wpisuje się w aktualne trendy i kierunki współczesnej chemii.

Recenzowana dysertacja posiada układ klasyczny i obejmuje, nie licząc załączników, 199 stron, na których zamieszczono 8 tabel, 62 rysunki, 9 schematów, 78 wzorów matematycznych i 133 przypisy dolne. Pracę tworzy siedem głównych rozdziałów: Wstęp, Metodyka, Cel i zakres pracy, Opis badań, Dyskusja wyników, Podsumowanie oraz Bibliografia (zawierająca 520 pozycji literaturowych). Dodatkowo Autor zamieścił na początku pracy wykaz skrótów, a na końcu trzy załączniki obejmujące: opis innych metod modelowania eksperymentalnego rozkładu gęstości elektronowej, szczegółowe dane dotyczące udokładniania modeli badanych struktur oraz kopie opublikowanych prac.

W pierwszym rozdziale pracy, w oparciu o zasoby literaturowe, Autor omawia znaczenie i rolę układów zawierających grupę fosforanowej(V) w organizmach żywych, w projektowaniu leków oraz w leczeniu wielu chorób. W kolejnej części tego rozdziału omawia zagadnienia związane z hydrolizą fosforanów organicznych, skupiając się głównie na czynnikach aktywujących, katalizie oraz entalpii swobodnej tego procesu. Następne dwie części tego rozdziału dotyczą cech strukturalnych fosforanów i fosfonianów, ze szczególną uwagą poświęconą ich strukturze elektronowej oraz efektom stereoelektronowym mającym miejsce w obrębie tych struktur.

Kolejny rozdział pracy, Metodyka, składa się z trzech części. W pierwszej Autor definiuje i omawia główne wielkości i parametry stanowiące podstawę analizy rozkładu gęstości elektronowej w oparciu o kwantową teorię AIM. W drugiej części tego rozdziału wprowadza modele rozkładu gęstości elektronowej oraz sposoby jego udokładniania w oparciu o dane uzyskane z eksperymentu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Na trzecią część tego rozdziału składają się informacje dotyczące metodyki uzyskiwania funkcji rozkładu gęstości elektronowej przy użyciu obliczeń kwantowo-mechanicznych i zastosowaniu metody DFT oraz NBO.



Jako główny cel pracy wybrano poznanie natury elektronowej wybranych związków z rodziny fosforanów organicznych ze szczególnym uwzględnieniem analizy topologii rozkładu gęstości elektronowej w tych układach molekularnych, przy użyciu dyfraktometrii rentgenowskiej oraz na bazie obliczeń kwantowo-chemicznych. Realizując powyższy cel badawczy, spodziewano się znaleźć korelację pomiędzy zróżnicowaniem wartości entalpii swobodnej hydrolizy fosforanów organicznych a ich strukturą elektronową. Dodatkowo oczekiwano, że uzyskanie wglądu w strukturę elektronową grupy fosforanowej, może mieć duży wkład w określenie chemicznych mechanizmów procesów życiowych, w które zaangażowana jest ta grupa. Z kolei, z punktu widzenia metodologicznego, spodziewano się uzyskania odpowiedzi dotyczącej adekwatności stosowanego w niej modelu Hansena-Coppensa do doświadczalnego badania rozkładu gęstości elektronowych struktur zawierających grupę fosforanową(V). Do realizacji powyższych celów wybrano dwa kryształy soli kwasu fosfoenolopirogronowego: diwodorofosfoenolopirogronianu amonu i dwuwodnego bis(diwodorofosfoenolopirogronianu) wapnia; dwa kryształy soli kwasu fosfoglikolowego: diwodorofosfoglikolanu potasu i wodorofosfoglikolanu diamonu oraz dwa kryształy soli kwasu metylofosfonowego: wodorometylofosfonianu wapnia i wodorometylofosfonianu litu. Wszystkie powyższe związki należą do monoestrów fosforanowych lub ich analogów fosfonianowych. W sieci krystalicznej grupy fosforanowej tych struktur pozostają w formie jednoprotowej, w związku z czym, pomimo zróżnicowania całkowitego ładunku anionu, oczekiwano, iż będą one stanowiły dobre modele dla zrozumienia natury ich struktury elektronowej.

W czwartym rozdziale 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. Dodatkowo Autor zamieszcza dla każdej z badanych struktur wielkości topologiczne rozkładu gęstości elektronowej oraz analizę NBO. Należy w tym miejscu podkreślić, że wyniki te



zostały już opublikowane w renomowanych czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania (Impact Factor); w dwóch artykułach naukowych w Acta Crystallographica B oraz jednym w RSC Advances. Warto również zwrócić uwagę, na to że w czasopiśmie Acta Crystallographica B wydawanym przez Międzynarodową Unię Krystalografii (IUCr), akceptowane do publikacji są jedynie wyniki badań strukturalnych o najwyższej jakości, co jest dodatkowym atutem świadczącym o wysokim poziomie badań naukowych zamieszczonych w recenzowanej pracy doktorskiej.

Kolejne dwa rozdziały recenzowanej pracy stanowią dyskusję uzyskanych wyników oraz ich podsumowanie. Na ich podstawie można stwierdzić, że do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej mgr inż. Adriana Mermera zaliczyć należy: (i) wyznaczenie doświadczalne i teoretyczne rozkładów gęstości elektronowej w wybranych do badań układów molekularnych zawierających ugrupowanie fosforanowe; (ii) określenie charakteru wiązania chemicznego fosfor-tlen na podstawie analizy topologii rozkładu gęstości elektronowej, zarówno eksperymentalnej, jak i tej uzyskanej na drodze obliczeń kwantowo-chemicznych; (iii) stwierdzenie, że energia hydrolizy estrów fosforanowych bardzo dobrze koreluje z kombinacją liniową ładunku topologicznego (Badera) atomu węgla związanego z estrowym atomem tlenu oraz z gęstością elektronową i jej laplasjanem w punkcie krytycznym tego wiązania, co stwarza możliwość wyznaczania wspomnianej energii w oparciu o rozkład gęstości elektronowej w tych układach; (iv) stwierdzenie w ramach podejścia NBO, że wolne pary elektronowe atomów tlenu w grupach fosforanowych oraz fosfonianowych są dwójakiego typu i oddziałują z orbitalami atomu fosforu. W tym miejscu mogę stwierdzić, iż uzyskane rezultaty pracy zostały poprawnie zinterpretowane, są logiczne oraz związane w swej formie.

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 inż. Adrian Mermer bardzo dobrze opanował posługiwanie się nowoczesnymi metodami badawczymi i posiadał umiejętność sprawnego prowadzenia pracy naukowej wraz z wnikliwą analizą i interpretacją uzyskanych wyników.

Bibliografia stanowiąca siódmy 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 (52 razy) wśród autorów cytowanych publikacji występuje nazwisko Badera, twórcy kwantowej teorii AIM (Atoms in Molecules), kolejne miejsca zajmują Coppens (49), Hansen (35) i Lecomte (21). 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 mgr inż. Adriana Mermera, na który składają się artykuły naukowe w czasopismach o zasięgu międzynarodowym cytowane 35 razy, co daje według bazy Scopus (dane z dnia 29.08.2023) indeks $h=3$. Zgromadzony przez mgr inż. Adriana Mermera 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, jak na przykład na str. 107, niedokończone zdanie: „...który wyznaczył strukturę krystaliczną tego związku, przedstawioną na...”. Egzemplarz rozprawy doktorskiej, który otrzymałem posiada czarno-biały wydruk, stąd też nieco utrudnione było analizowanie rysunków i wykresów, na których zastosowano więcej barw. W języku polskim separatorem dziesiętnym jest przecinek, podczas gdy w pracy Autor stosuje kropkę. Wspomniane powyżej drobne usterki zupełnie nie umniejszają wartości całej rozprawy doktorskiej.



Reasumując, mgr Adrian Mermer 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 Adriana Mermera 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 Adriana Mermera do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Krzysztof Gromot