ZESPÓŁ STRUKTURY I DYNAMIKI MAKROUKŁADÓW

Wydział Chemii UWr
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel. +48 71 375 72 24 | +48 71 375 72 46
www.uni.wroc.pl

dr hab. Jarosław J. Panek
Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii
e-mail: jaroslaw.panek@chem.uni.wroc.pl

Wrocław, 18.02.2022

Ocena dorobku i osiągnięcia naukowego Pana dr. Dariusza Bieńko w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego

W związku z powołaniem mnie Uchwałą nr 157/14/RDND10/2021-2024 (z dnia 17.11.2021) Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne na Politechnice Wrocławskiej na recenzenta w składzie komisji habilitacyjnej w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego dr. Dariuszowi Bieńko w dziedzinie Nauki Ścisłe i Przyrodnicze w dyscyplinie Nauki Chemiczne, niniejszym przedkładam poniższą ocenę dorobku i osiągnięcia naukowego Habilitanta.

Sylwetka Habilitanta

Dr Dariusz Bieńko jest absolwentem studiów magisterskich na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, gdzie obronił pracę magisterską dotyczącą kierunkowości wiązania wodorowego (promotor: prof. dr hab. Zdzisław Latajka). Od tamtej pory dr Bieńko pozostaje naukowo w ścisłym związku z Wydziałem Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, gdzie pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Danuty Michalskiej-Fąk przygotował i w 1999 r. obronił rozprawę doktorską na temat obliczeniowego badania struktur i widm oscylacyjnych cyklicznych imidów. Przez następne lata dr Bieńko był zatrudniony na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej początkowo jako asystent, a od 2000 r. adiunkt. W swoim autoreferacie Habilitant podaje informację o jedynie dwóch krótkich stażach naukowych (1 tydzień – Instytut Fizyki PAN, Warszawa; 2 tygodnie – Uniwersytet im. Mendla w Brnie), lecz efektem tych pobytów i kontynuowanej następnie współpracy było sześć artykułów, w tym włączony w cykl habilitacyjny artykuł H6. Całkowity dorobek Kandydata do stopnia doktora habilitowanego to **34 prace** w czasopismach z IF, **cytowane niezależnie 676 razy**, a indeks Hirscha dr Bieńki to h = 15 lub 16, zależnie od źródła cytowań. Są to parametry, które nie odbiegają od innych wniosków habilitacyjnych, zatem pozytywnie oceniam raportowane dane bibliometryczne Habilitanta.

ZESPÓŁ STRUKTURY I DYNAMIKI MAKROUKŁADÓW

Wydział Chemii UWr
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel. +48 71 375 72 24 | +48 71 375 72 46
www.uni.wroc.pl

Ocena osiągnięcia naukowego będącego podstawą wniosku o nadanie stopnia doktora habilitowanego

W skład osiągnięcia naukowego pt. „Zastosowanie metod eksperymentalnych i modelowania molekularnego do wyjaśnienia efektów strukturalnych i oddziaływań magnetycznych w mono- i wielordzeniowych związkach koordynacyjnych metali d-elektronowych", które dr Bieńko przedstawia jako podstawę wniosku o nadanie stopnia doktora habilitowanego, wchodzi osiem prac opublikowanych w czasopismach *Polyhedron* (prace H1, H3, H5), *Journal of Molecular Structure* (prace H2, H8), *CrystEngComm* (praca H4), *Journal of Inorganic Biochemistry* (praca H6) oraz *Journal of Coordination Chemistry* (praca H7). Są to czasopisma dobrze dobrane do omawianej tematyki i zapewniają dobry odbiór prac Kandydata w środowisku naukowym. Wielkość cyklu habilitacyjnego również nie budzi zastrzeżeń. Według oświadczeń Habilitanta oraz współautorów, wkład dr Bieńki w przedstawione prace jest dominujący (75-80%). Pewną niespójność wprowadza praca H6 z deklarowanym wkładem osobistym jedynie 35%, przy czym rola Habilitanta jest właściwie taka sama jak w pracach H3–H5. Wytłumaczeniem tego faktu może być to, że jest to jedyna z prac zawartych w cyklu habilitacyjnym, która zawiera wielostronne badania aktywności biologicznej otrzymanych związków, co silnie zwiększa liczbę współautorów zaangażowanych w projekt. Podsumowując wstępną analizę cyklu habilitacyjnego stwierdzam, że jego wielkość, dobór czasopism oraz udział Habilitanta nie budzą moich zastrzeżeń, lecz odnotowuję, że jedynie w dwóch pracach (H7, H8) dr Bieńko jest autorem korespondencyjnym. Są to prace najnowsze w cyklu (2019 i 2021 r.), więc mam nadzieję, że ta tendencja będzie kontynuowana przez Kandydata po osiągnięciu samodzielności naukowej.

Specjalność naukowa Habilitanta to metody obliczeniowe chemii kwantowej, lecz rola dr. Bieńko w omawianych projektach naukowych nie ogranicza się jedynie do wykonania obliczeń oraz ich interpretacji. Według załączonych oświadczeń, tak Habilitanta jak i współautorów, dr Bieńko łączy umiejętności obliczeniowe ze znajomością sposobów interpretacji danych doświadczalnych. Dzięki temu prace zamieszczone w cyklu habilitacyjnym są pracami o znaczącej składowej doświadczalnej (synteza, pomiary spektroskopowe i magnetyczne), ale w których analiza teoretyczna jest bardzo istotnym elementem wyjaśniającym obserwowane zależności. Dotyczy to zwłaszcza obliczeń parametrów magnetycznych, w tym sprzężeń między centrami metalicznymi. Omawiając prace H1 – H8 cyklu habilitacyjnego skupię się na analizie wyników uzyskanych metodami modelowania molekularnego, bo w tym obszarze wkład Habilitanta jest najbardziej znaczący i niezbędny dla właściwego wydźwięku naukowego prac.

ZESPÓŁ STRUKTURY I DYNAMIKI MAKROUKŁADÓW

Wydział Chemii UWr
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel. +48 71 375 72 24 | +48 71 375 72 46
www.uni.wroc.pl

W dalszej części recenzji osiągnięcia naukowego posłużę się podziałem zaproponowanym bezpośrednio w autoreferacie, wyróżniającym makrocykliczne kompleksy jednordzeniowe metali d-elektronowych (prace H1, H2) oraz kompleksy wielordzeniowe: sieci koordynacyjne z ligandami orotanowymi i bursztynianowymi (H3, H5, H7, H8) i kompleksy Cu(II) (H4, H6). Mam tu uwagę redakcyjną do autoreferatu: praca H6 nie jest w ogóle jawnie wspominana (cytowana) poza spisem prac na stronie 7, mimo że to właśnie z tej pracy pochodzą ważne i dokładnie omawiane na stronach 35–39 związki 15 i 16.

W przypadku prac H1 i H2 doświadczalnie obserwowane są słabe, antyferromagnetyczne sprzężenia między sąsiadującymi w sieci krystalicznej, niezwiązanymi kowalencyjnie cząsteczkami kompleksów jonów Cu(II) i Ni(II) z makrocyklicznymi ligandami tetraazotowymi. Ważnym stwierdzeniem jest wskazanie na rolę międzycząsteczkowych wiązań wodorowych jako nośników tego sprzężenia, a dodatkowo – w przypadku kationów Ni(II) – także na znaczący udział sprzężenia spin-orbita. Warto jednak zaznaczyć, że przy próbie potwierdzenia sugerowanej drogi nadwymiany magnetycznej poprzez sieć wiązań niekowalencyjnych (wodorowych) Habilitant posługuje się obliczeniami rozkładu gęstości spinowej i stwierdza, że obserwuje znaczące gęstości spinowe na jonach Cu(II) i Ni(II) oraz atomach biorących udział w wiązaniach wodorowych. Z drugim członem tego stwierdzenia nie mogę się w pełni zgodzić, bo wartości gęstości spinowych rzędu 0.0002 – 0.0030 trudno uznać za znaczące. W przypadku kompleksów jednordzeniowych nie podjęto obliczeń parametrów wymiany z zastosowaniem teorii DFT, ograniczając się do analizy gęstości spinowych.

W pracach dotyczących kompleksów Cu(II) z kwasem orotowym (H3, H5) pojawiają się przewidywania stałych sprzężenia antyferromagnetycznego na podstawie obliczeń DFT. W literaturze często można znaleźć przypadki złego, nawet co do znaku, przewidywania wartości tych stałych; na szczęście w omawianych przypadkach nie ulega wątpliwości, że uzyskane teoretycznie wartości stałej sprzężenia J są półilościowo zgodne z wynikami doświadczalnymi – zgodne co do znaku i rzędu wielkości, a także prawidłowo różnicujące oddziaływanie silniejsze od słabszego (np. w Tabeli 6 w pracy H5). W poszukiwaniu ścieżek wymiany magnetycznej Autorzy posługują się gęstościami spinowymi – i znów, jak w poprzednich pracach H1 i H2, trudno mi uznać za znaczące wartości zmian gęstości spinowej na poziomie 0.0003 (atom N2 w związku 2, praca H5). Obie prace w wartościowy sposób pokazują, że także dla polimerów koordynacyjnych mechanizm sprzężenia magnetycznego może obejmować transmisję oddziaływania przez mostki wodorowe.

W pracach H7 i H8 omawiane są właściwości magnetyczne kompleksu bursztynianowego niklu Ni(II) oraz orotanów Cu(II) i Ni(II). Wskazaniu na rolę wiązań wodorowych w transmisji oddziaływań magnetycznych w tych kryształach towarzyszy zgodne co do znaku przewidywanie stałej

ZESPÓŁ STRUKTURY I DYNAMIKI MAKROUKŁADÓW

Wydział Chemii UWr
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel. +48 71 375 72 24 | +48 71 375 72 46
www.uni.wroc.pl

J przy zastosowaniu obliczeń DFT. Teoria funkcjonału gęstości nie jest jednak w stanie oddać ilościowo odpowiednich wartości – np. w związku 1 w pracy H9 teoria DFT przewiduje stałą sprzężenia ok. +1 cm^{-1}, zaś wartość doświadczalna jest trzykrotnie mniejsza. Podobna sytuacja zachodzi w pracy H8, gdzie związek 1 jest bardzo słabo antyferromagnetyczny w świetle danych doświadczalnych, a teoria DFT przewiduje wartości *J* rzędu –0.6 cm^{-1}. Byłoby korzystne, gdyby przy kontynuacji takiej tematyki badawczej Kandydat sprawdził, jak zachowują się inne metody przewidujące właściwości magnetyczne. Stosowany w wielu pracach cyklu program ORCA ma zaimplementowane rozmaite metody obliczeń magnetycznych – nie tylko DFT, ale np. metodę NEVPT2 (*second-order N-electron valence perturbation theory*). W moim odczuciu weryfikacja sprawności metod DFT dla „problematycznych" układów ze słabymi sprzężeniami magnetycznymi jest bardzo ważna, przyczyniając się do szerszego poznania ograniczeń konkretnych funkcjonałów.

Prace H4 i H6 obrazują konieczność dokładnego weryfikowania przewidywań teorii DFT. Tabela 3 w pracy H4 wskazuje na zamianę miejscami (w porównaniu z danymi doświadczalnymi) siły sprzężenia w sieciach koordynacyjnych związków 1 i 2. Co ciekawe, słabo magnetyczne związki 3 i 4 zostały dobrze sklasyfikowane, a ich aktywność magnetyczna wyrażona stałą sprzężenia *J* jest przewidziana jako bliska zeru. W pracy H6 mamy do czynienia z inną sytuacją – doświadczalnie wykazano silne sprzężenie antyferromagnetyczne w dwurdzeniowym związku koordynacyjnym z mostkami hydroksylowymi. Jak wskazuje Tabela S3 (suplement pracy H6), uzyskana wartość stałej sprzężenia, $J = -186$ cm^{-1}, jest znaczna na tle innych podobnych ligandów.

W podsumowaniu oceny cyklu prac tworzących osiągnięcie naukowe dr. Bieńko zwracam uwagę na sprawne posługiwanie się przez Habilitanta metodami wyznaczania stałych sprzężenia magnetycznego, a także na spójność metodologiczną tych prac (zastosowane schematy obliczeń oraz analizy danych). W świetle wszystkich zebranych w tej części uwag stwierdzam, że przedstawiony mi do recenzji cykl prac stanowi spójny metodologicznie, powiązany tematycznie zbiór wnoszący ważne informacje na temat właściwości strukturalnych i magnetycznych szeregu związków kompleksowych miedzi i niklu.

Ocena pozostałych elementów dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego Habilitanta

Spośród 34 artykułów naukowych wymienionych przez Kandydata w załączniku nr 3 („Aktywność") te, które nie są związane z cyklem habilitacyjnym charakteryzują się dużym zróżnicowaniem tematycznym. Początkowe prace, przed uzyskaniem stopnia doktora, to obliczenia

ZESPÓŁ STRUKTURY I DYNAMIKI MAKROUKŁADÓW

Wydział Chemii UWr
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel. +48 71 375 72 24 | +48 71 375 72 46
www.uni.wroc.pl

strukturalne i spektroskopowe, zwłaszcza przyporządkowania pasm w widmach oscylacyjnych. Po obronie pracy doktorskiej dr Bieńko poszerza swe zainteresowania o znane nam z cyklu habilitacyjnego badania właściwości magnetycznych, a także aspekty energii oddziaływania (np. prace „*Nature of the interaction between ammonia derivatives and carbon disulfide: a theoretical investigation*" oraz „*Theoretical investigation of the halogen bonded complexes between carbonyl bases and molecular chlorine*"), badania cząsteczek bioaktywnych, czy projektowanie molekularnych „bloków budulcowych". Zarówno obliczenia właściwości magnetycznych, jak i analiza potencjalnych terapeutyków (w tym metodami dokowania) stanowią dobre kierunki dalszego rozwoju naukowego, istotne z punktu widzenia chemii materiałowej i medycyny. Trzydzieści jeden prezentacji konferencyjnych to również dobry wynik wskazujący na aktywność naukową Habilitanta. Gorzej jest z udziałem w projektach finansowanych zewnętrznie: w dokumentacji wniosku znajduje się informacja o uczestnictwie dr. Bieńki w projekcie KBN i grancie NCN, lecz jedynie jako wykonawca, oraz o wejściu w konsorcjum w ramach programu KNOW. Mam nadzieję, że ciekawa i możliwa do zastosowań technicznych tematyka nanomagnetyzmu umożliwi Habilitantowi start z sukcesem w konkursach grantowych.

Działalność dydaktyczna Kandydata jest bardzo zróżnicowana, co wynika z zainteresowań naukowych na styku obliczeń i doświadczenia. Dzięki temu dr Bieńko może nie tylko projektować czy prowadzić ćwiczenia laboratoryjne „ogólnochemiczne", ale też i zajęcia z informatyki. O umiejętnościach dydaktycznych Habilitanta świadczy wyróżnienie go przez studentów III. miejscem w konkursie „Najlepszy prowadzący na Wydziale Chemicznym [PWr]". Opieka nad dyplomantami (w sumie 17 osób) oraz przeprowadzane recenzje prac licencjackich i magisterskich świadczą o tym, że dr Bieńko dobrze odnajduje się jako nauczyciel i jako recenzent. Działalność organizacyjna Kandydata skupia się na długoletniej pracy przy cyklicznych konferencjach „International Winter School on Coordination Chemistry" oraz przygotowywaniu sprawozdań Zakładu Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej PWr – zwłaszcza to drugie może być dobrym przygotowaniem do włączenia się Habilitanta w prace np. Rady Wydziału czy Rady Dyscypliny Naukowej. W podsumowaniu tej części recenzji stwierdzam, że pozostałe aspekty dorobku naukowego oraz działalność dydaktyczna i organizacyjna Habilitanta są wystarczające do pozytywnej oceny całokształtu jego sylwetki.

ZESPÓŁ STRUKTURY I DYNAMIKI MAKROUKŁADÓW

Wydział Chemii UWr
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel. +48 71 375 72 24 | +48 71 375 72 46
www.uni.wroc.pl

Wnioski końcowe

W podsumowaniu stwierdzam, że **osiągnięcie naukowe dr. Dariusza Bieńko jest cyklem powiązanych tematycznie artykułów naukowych** opublikowanych w czasopismach znajdujących się w odpowiednich wykazach sporządzanych przez Ministerstwo Edukacji i Nauki, oraz że **wnosi ono znaczny wkład w rozwój dyscypliny Nauki Chemiczne** wypełniając w ten sposób warunki określone w § 21 ust. 1 pkt 2 oraz ust. 4 Regulaminu Nadawania Stopni Naukowych na Politechnice Wrocławskiej (Uchwała Senatu PWr z dn. 20.05.2021) jak też w art. 219 ust. 1 pkt 2 Ustawy z dn. 20 lipca 2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 ze zm.). Ta konkluzja, jak też pozytywna ocena pozostałego dorobku naukowego Kandydata oraz Jego dokonań dydaktycznych i organizacyjnych, **pozwalają mi pozytywnie podsumować przedstawioną recenzję i wnioskować o dopuszczenie Pana dr. Dariusza Bieńko do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.**

dr hab. Jarosław J. Panek