



Prof. dr hab. Joanna Sadlej

Warszawa, 30.04.2014

Pracownia Oddziaływań Międzymolekularnych

Wydział Chemii UW

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej dr Arkadiusza Ciesielskiego

*pt. Relacje pomiędzy energetyką i strukturą karbocyklicznych układów aromatycznych*

Termin „aromatyczność” oraz „charakter aromatyczny” zaliczyć można niewątpliwie do najczęściej używanych w chemii. Ich szerokie zastosowanie, popularność oraz ponad stuletnia historia nie oznaczają jednak, iż są to terminy o jednoznacznym sensie. Wręcz przeciwnie, brak jest adekwatnej ich definicji, która pozwoliłaby w sposób nie budzących zastrzeżeń przypisać charakter aromatyczny lub też jego brak w przypadku konkretnej molekuly. Jednakże chemia wymaga coraz większego rozszerzenia pojęcia aromatyczności, a tym samym wzbogacenia istniejących już niepełnych charakterystyk. Choć wielu autorów zwraca uwagę, iż pojęcie aromatyczności nie może być ściśle zdefiniowane, pojawiające się nowe podejścia do tego problemu mogą być jak najbardziej cenne i oczekiwane.

### I. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Oceniana przeze mnie rozprawa doktorska dr Arkadiusza Ciesielskiego reprezentuje jeden z kolejnych etapów konsekwentnej realizacji poszukiwania związków pomiędzy strukturą związków układów aromatycznych a ich charakterystyką energetyczną i jest rezultatem Jego wieloletniej współpracy pod kierunkiem prof. dr hab. Tadeusza Marka Krygowskiego. Autor w pełni korzysta z dotychczasowych osiągnięć i doświadczeń zespołu stworzonego przez Promotora, a przedstawione badania własne rozwija przede wszystkim w kierunku poznania możliwości uwzględniania nowych, dodatkowych idei w modelowaniu aromatyczności, lepiej opisujących różnorodność relacji pomiędzy reaktywnością a strukturą związków, stanowiących przedmiot badań własnych Autora.

Od wielu już lat sformułowane zostały najważniejsze kryteria aromatyczności, choć wiadomo, że pojęcie aromatyczności jest wieloparametrowe. Doświadczalne kryterium związane z reaktywnością związków oznacza zdolność do reakcji podstawienia elektrofilowego, z jednoczesną słabą podatnością na reakcji addycji. Kryterium

zapropował miarę topologiczną, która jest związana z obecnością w molekułach czteroatomowych układów topologicznych znajdujących się w  $\pi$ -elektronowych fragmentach *s-cis*-butadienu i *s-trans*-butadienu, oznaczoną skrótem TMS. Indeks ten może być liczony dla całej molekuly (indeks globalny) lub liczony dla wybranego fragmentu (wówczas będzie indeksem lokalnym). Wyniki zaprezentowane w tej publikacji świadczą, iż stabilizacja układu benzenoidowego jest skorelowana z stosunkiem liczby fragmentów *cis* do *trans*, jakie można wyróżnić w badanych układach, a to oznacza, że wartości wskaźnika topologicznego TMS są dobrym narzędziem do badania stabilności tych układów.

Policykliczne węglowodory benzenoidowe są również podmiotem badań zaprezentowanych w publikacji nr 3. Celem tej pracy było wykazanie zależności pomiędzy reaktywnością molekuł a ich topologicznymi charakterystykami dla podstawień elektrofilowych. Autor zaproponował ilościowe kryterium reaktywności, wykorzystując stosunek liczby struktur kanonicznych w stanie przejściowym reakcji do struktur stanu początkowego. Wprowadzone zostały indeksy reaktywności dwucentrowej lokalizacji układu oraz całkowity indeks reaktywności TIRi, określający zdolność danego atomu węgla do utworzenia dwucentrowych struktur przejściowych. Reaktywność układu określa zatem maksymalna z wartości TIRi. Weryfikacja wartości tego indeksu dobrze koreluje z wartościami stałych Hammetta-Streitwiesera oraz z wartościami różnicy HOMO-LUMO dla układów benzenoidowych, czyli indeksami z podgrupy tradycyjnych indeksów geometrycznych i reaktywnościowych.

Pozostało jeszcze do zbadania, czy indeks typu magnetycznego można również powiązać z topologią. W tym celu, na przykładzie benzapirenu zaproponował opis intensywności prądów kołowych bazując tylko na strukturach układu Kekulego, do opisu której wykorzystał metodę grafów. Wprowadzony przez Autora magnetyczny indeks GMC został zdefiniowany jako stosunek sumy liczb elementarnych struktur 6-członowych do liczby wszystkich tzw. skierowanych grafów. Porównanie w tym przypadku z indeksami magnetycznymi NICS daje również dobrą korelację, a wnioskiem natury fizycznej jest stwierdzenie, że powstające prądy kołowe układu  $\pi$ -elektronowych zależne są od topologii układu.

Logicznym ciągiem dalszego prowadzenia badań było opracowanie algorytmu znajdowania struktur kanonicznych zwanych strukturami Friesa, jako że one właśnie wnoszą największy wkład do stabilizacji układu. Algorytmiczne rozwiązanie tego problem jest treścią publikacji nr 5.

Najbardziej znane i dawniejszej daty reguły aromatyczności były formułowane przez Huckla, Clara i Randica. Stosując macierze grafów molekularnych układów karbocyklicznych

poszerzają dotychczasową wiedzę w dziedzinie pojęcia aromatyczności i klasy badanych związków. Autor rozprawy doktorskiej wykazał głęboką znajomość literatury przedmiotu, umiejętność racjonalnego planowania, pomysłowość i umiejętność realizowania interesujących badań, a także wykazał się zdolnością do formułowania jasnych i zwięzłych wniosków. Rozprawę czyta się z wielką przyjemnością. Publikacje również.

Rozprawę oceniam bardzo pozytywnie pod względem jej wartości naukowej. Wkład Autora do badań ważnych z poznawczego punktu widzenia nie budzi wątpliwości. Podjęcie tematu badanego od tak wielu lat przez tak wielu naukowców i powiedzenie czegoś nowego jest dużym osiągnięciem. Wyniki uzyskane przez mgr Ciesielskiego stanowią istotną nowość naukową.

## **II. Ocena naukowej działalności**

Z artykułów opublikowanych po uzyskaniu stopnia magistra 8 stanowi podstawę rozprawy doktorskiej. Jednakże pan Ciesielski jest współautorem dalszych 16 publikacji, z których 8 poświęconych jest tematyce podobnej do rozprawy doktorskiej, zaś następnych 8 związanych jest z pracą pana mgr Ciesielskiego w IBB. Świadczy to o bardzo dużej, pozytywnej aktywności naukowej Autora rozprawy.

## **III. Ocena końcowa**

Podsumowując, uważam, że bogaty dorobek naukowy mgr A. Ciesielskiego jest wartościowy i stanowi istotny wkład w tematykę badania problemów aromatyczności. Ocena ta, w połączeniu z przytoczoną wyżej bardzo pozytywną oceną rozprawy doktorskiej, prowadzi do wniosku, że spełnione są wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dn. 14 marca 2003 (Dz.U. z 2003 nr 65 poz. 595 oraz z Dz. U. z 2005 r. nr 164 poz. 1365).

Biorąc pod uwagę ciekawy i nowatorski dorobek naukowy pana Ciesielskiego i własny warsztat naukowy, wnoszę o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej. Odpowiedni pisemny dokument przedstawię po zakończeniu publicznej obrony doktoratu.

Joanna Sadlej



Prof. dr hab. Jan Cz. Dobrowolski  
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa  
Narodowy Instytut Leków, Warszawa

Warszawa, 16 kwietnia 2014 r.

## Recenzja

pracy doktorskiej mgra Arkadiusza Ciesielskiego pt. **Relacje między energetyką i strukturą karbocyklicznych układów aromatycznych**, wykonanej w Pracowni Krystalochemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego i promowanej przez Pana Prof. dr hab. Tadeusza Marka Krygowskiego.

### 1. Znaczenie podjętego zagadnienia

Pan mgr Arkadiusz Ciesielski podjął zagadnienie z zakresu Chemicznej Teorii Grafów zastosowanej głównie do węglowodorów benzenoidowych. Wyniki swoich badań konfrontował z danymi uzyskanymi metodami chemii obliczeniowej i fizycznej chemii organicznej. Obiektami badań Doktoranta były izomery i analogi koronenu, poliaceny takie jak naftalen, antracen, fenantren, benzo[a]piren i ich większe kata- i periskondensowane analogi. Zagadnienia podejmowane przez mgra Ciesielskiego to przede wszystkim aromatyczność i delokalizacja elektronów  $\pi$  oraz ich indeksy, stabilność układów, reaktywność w podstawieniu elektrofilowym, właściwości magnetyczne takie jak indukcja diatropowych prądów kołowych w pierścieniach, algorytm znajdowania struktur Friesa, powiązanie koncepcji aromatyczności Hückla, Clara i Randića oraz entropia delokalizacji.

Chemiczna Teoria Grafów jest najważniejszym i najbardziej swoistym działem Matematyki Chemicznej. Z tego co wiem Pan mgr Ciesielski jest w tej chwili jedynym Polakiem aktywnie rozwijającym metody chemicznej teorii grafów. Poważny wkład w tę dyscyplinę mieli przed laty chemicy kwantowi: prof. Jerzy Ciośłowski (Szczecin) i prof. Maria Barysz (Toruń), oraz chemik analityk prof. Alina K. Pyka (Katowice). Obecnie nawet jeśli pojawia się polska praca z zakresu chemicznej teorii grafów to najczęściej w wyniku działań będących dla autorów odskocznią od zasadniczego nurtu ich prac. Sam należę do tej właśnie grupy. Nie słyszałem aby matematyka chemiczna była wykładana na którymkolwiek z polskich wydziałów chemii.

Podstawą dość powszechnego sceptycyzmu wobec Chemicznej Teorii Grafów jest jej abstrahowanie od właściwości atomów i koncentracja na topologii molekuł. Skupieni od początku naszej chemicznej edukacji na właściwościach atomów i molekuł, i ukształtowani przez ogromne sukcesy chemii kwantowej, nie dajemy wiary temu, że pewne właściwości molekuł mogą wynikać przede wszystkim z topologii układu. Topologii, w której brzeg trójkąta, kwadratu i okrąg są tożsame, tak jak tożsamy jest torus i filiżanka do herbaty z jednym uszkiem. Jednakże od przełomowej pracy Wienera (JACS 1947) pokazującej związek

temperatury wrzenia alkanów z indeksem topologicznym ich grafów, Chemiczna Teoria Grafów ciągle przekonuje nas, że wiele fundamentalnych cech molekuł wywodzi się z ich topologii. W istocie cechy topologiczne molekuł stanowią świetne zerowe, a często i kolejne przybliżenia właściwości, które dadzą się w pełni wyjaśnić metodami chemii teoretycznej. Jeśli będziemy myśleć o Chemicznej Teorii Grafów jako o teorii zerowego przybliżenia cech molekuł, łatwiej nam będzie zaakceptować szokujące wyniki, które "nie wiadomo skąd się wzięły" i "nie wiadomo dlaczego korelują" z właściwościami wyznaczanymi metodami precyzyjnie określającymi przestrzenną i elektronową strukturę molekuł.

U podstaw mojej oceny pracy doktorskiej Pana mgra Ciesielskiego leży także inny pogląd będący przedmiotem poważnych kontrowersji. W Fizycznej Chemii Organicznej często stosuje się metody empiryczne pozwalające dokonać korelacji z właściwościami molekuł. Ich sens chemiczny jest zazwyczaj intuicyjny i akceptowalny przez organików, a sens fizyczny nierzadko ujawnia się dopiero po latach. Przykładem jest pojęcie aromatyczności, którego historię przedstawił bardzo ładnie Autor w Części Literaturowej swojej rozprawy doktorskiej. Klasycznym zaś przykładem parametru empirycznego wzbudzającego protesty teoretyków, jest indeks aromatyczności HOMA Krygowskiego i Kruszewskiego z początku lat 70. Bliskie związki tego indeksu z parametrami określającymi gęstość elektronową w punkcie krytycznym pierścienia wykazał Palusiak z Krygowskim dopiero w pierwszej dekadzie lat 2000. Autor niniejszej recenzji jest przekonany o potrzebie wprowadzania parametrów empirycznych ujmujących ilościowo rozmyte pojęcia stosowane powszechnie w chemii doświadczalnej. Jest też przekonany, że z pewnym opóźnieniem zawsze znajdą one wyjaśnienie na gruncie chemii kwantowej. Opóźnienie to wynika najczęściej z obopólnego braku zainteresowania i znajomości metod równolegle rozwijających się dziedzin chemii, a nie z braku związku pomiędzy empirycznymi parametrami a chemią kwantową. Historia rozwoju metod *Natural Bond Orbitals* jest tego dobitnym przykładem.

Pan Arkadiusz Ciesielski badał węglowodory benzenoidowe. W Chemicznej Teorii Grafów są one na ogół definiowane jako te, które można narysować na płaszczyźnie w postaci przylegających bokami sześciokątów foremnych. Wtedy fizycznie niepłaski pentahelicen jest węglowodorem benzenoidowym, a heksahelicen i n-helicy (których rysunki na płaszczyźnie prowadzą do nałożenia się nieprzylegających boków) już nie. Węglowodorem benzenoidowym nie są też ani układy podstawione, ani węglowodory częściowo nasycone, ani te, w których występują pierścienie inne niż sześciokąty foremne. Prowadzi to do poważnych ograniczeń, lecz jednocześnie warunek zanurzalności w płaszczyźnie jest wyborem molekuł, które z największym powodzeniem opisuje teoria Hückla. Jeszcze niedawno można było sądzić, że prace takie mają więcej wspólnego z czystą Teorią Grafów i geometrią niż z chemią. W świetle nagrody Nobla z fizyki w 2010 r. dla Geima i Novoselova za przełomowe eksperymenty dotyczące dwuwymiarowego grafenu, struktury węglowej zbudowanej wyłącznie z przylegających bokami sześciokątów foremnych, można z pokorą powiedzieć, że znów nauka czysta o

dziesięciolecia wyprzedziła prace doświadczalne. Tym samym przygotowała grunt pod współczesne prace aplikacyjne. W tym kontekście badania Pana mgra Arkadiusza Ciesielskiego mają ogromne znaczenie.

## 2. Szczegółowe komentarze dotyczące pracy doktorskiej

Praca ma strukturę typową raczej dla prac habilitacyjnych - jest to cykl publikacji poprzedzony wstępem i krótkim komentarzem. Postrzegam to jako zaletę. Wstęp i część literaturowa rozprawy zajmują 75 stron. Część literaturowa podzielona jest na rozdział poświęcony aromatyczności oraz rozdział wprowadzający do teorii grafów z naciskiem na teorię węglowodorów benzenoidowych. Oba rozdziały są tak dobrze napisane, że każdy z nich jest warty opublikowania w Wiadomościach Chemicznych. Po zwięźle określonym celu, którym było wykazanie, że parametry uzyskiwane przez Autora w ramach teorii grafów dobrze korelują z wynikami obliczeń kwantowo-mechanicznych i danymi eksperymentalnymi, następuje omówienie wyników opisanych w ośmiu publikacjach. Poniżej przedstawiam skrótowo zagadnienia poruszone w tych publikacjach.

Inspiracją pierwszej z prac [1] było przypuszczenie, że koronen lub izokoronen może wykazywać wyjątkową aromatyczność. Koronen i izokoronen to benzen otoczony albo sześcioma pierścieniami benzenu albo sześcioma pierścieniami na przemian pięcio i siedmioczłonowymi. Superaromatyczność miałyby mieć związek z delokalizacją 18. elektronów  $\pi$  wiązań obwodu, spełniających regułę Hückla. Wyznaczono wiele parametrów charakteryzujących aromatyczność wszystkich pierścieni obu izomerów, cykli obejmujących cały obwód i całej molekule. Rozważano struktury Clara, Kekulégo, indeksy aromatyczności HOMA, NICS (*Nucleus-Independent Chemical Shift*), parametr ASE (*Aromatic Stabilisation Energy*) uzyskany z reakcji izodesmicznych, anizotropię i egzaltację podatności magnetycznej, REPE (*Resonance Energy Per Electron*) zdefiniowaną w ramach teorii Hückla, wreszcie wizualizowano prąd diatropowy i paratropowy na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych. Zebrane dane pokazały jednak, że kryteria geometryczne, energetyczne i magnetyczne przeczą przypuszczeniu o superaromatyczności koronenu. Co więcej, mapy prądów pokazały, że na obwodzie koronenu prąd jest diatropowy, ale na pierścieniu centralnym paratropowy. Z drugiej strony w izokoronenu oba prądy są zgodne i diatropowe, a anizotropia podatności magnetycznej izokoronenu jest znacznie większa niż koronenu. Na tej podstawie uznano, że magnetyczne kryteria superaromatyczności izokoronenu są spełnione. Także geometryczne kryterium aromatyczności HOMA wewnętrznego pierścienia 6. członowego i 18. członowego pierścienia obwodu pokazuje, że izokoronen jest bardziej aromatyczny niż koronen. Jednakże izokoronen jest o ponad 100 kcal/mol mniej stabilny niż koronen, co przeczy hipotetycznej superstabilizacji układu. Znalezienie układów "superaromatycznych" wydaje się bardzo ważne, tylko jak systematycznie poszukiwać takich układów?

Zagadnieniem podjętym w pracy [2] było opracowanie nowego indeksu topologicznego ilustrującego znany wcześniej fakt, że poliaceny zgięte (ang. *kinked*) fenantren, chryzen, benzo[a]chryzen itd. są stabilniejsze niż liniowe antracen, tetracen, pentacen itd. Indeks opracowany przez Doktoranta, TMS (ang. *Topological Measure of Stability*) jest elegancki – prosty, intuicyjny i dobrze osadzony w koncepcji Randića sprzężonych cykli (ang. *conjugated circuits*). W kataskondensowanym węglowodorze benzenoidowym rozważa się wszystkie kanoniczne struktury Kekulégo, a w nich konfiguracje *cis* i *trans* sąsiadujących dwu wiązań podwójnych. TMS jest stosunkiem liczby podjednostek *cis* będących fragmentami pierścieni, do sumy wszystkich konfiguracji *cis* i *trans* we wszystkich strukturach kanonicznych. Autor wykazał, że TMS dobrze koreluje z energią rezonansu na elektron (REPE), a różnica TMS poliacenów liniowych i zgiętych z różnicą ich energii całkowitych. Autor wyprowadził także wartości graniczne TMS dla nieskończonych kataskondensowanych poliacenów liniowych, zgiętych i dla zetrenów - liniowych poliacenów zakończonych periskondensowanymi fenalenami. Wykazał też, że stabilność węglowodorów benzenoidowych, w tym struktur nieskończonych, silnie zależy nie tylko od typu kondensacji, ale też od struktury fragmentów końcowych. Mimo bezsprzecznych zalet indeksu TMS, prawdopodobnie jego dużym ograniczeniem jest konieczność wyznaczania wszystkich struktur Kekuléańskich danej molekuly.

Mgr Ciesielski wprowadził też pojęcie *entropii delokalizacji* jako logarytmu z liczby struktur Kekulégo. Entropia delokalizacji wiąże stabilność układu z liczbą stanów sprzyjających aromatyczności. W oparciu o entropię delokalizacji zdefiniował też nowy indeks topologiczny - TIR (ang. *Topological Index of Reactivity*) - określający reaktywność podstawienia elektrofilowego węglowodorów benzenoidowych [3]. TIR to największy z ilorazów entropii delokalizacji struktury przejściowej i substratu. Struktura przejściowa to struktura benzenoidowa z pominiętymi dwoma węzłami: węzłem podstawienia i kolejno każdym innym węzłem grafu. Nowy indeks dobrze koreluje ze znanymi indeksami podstawienia elektrofilowego - stałymi pozycyjnymi  $\sigma_r^+$  i różnicą energii HOMO-LUMO. Indeks TIR dobrze koreluje z indeksem HOMA i z energią rezonansu na elektron, lecz znacznie słabiej z magnetycznymi indeksami aromatyczności.

W następnej pracy mgr Arkadiusz Ciesielski zdefiniował indeksy topologiczne dobrze korelujące z charakterystykami magnetycznymi i pierścieni i całych struktur benzenoidowych [4]. W tym celu wykorzystał On operację różnicy symetrycznej wykonaną na wszystkich strukturach Kekuléańskich układu benzenoidowego, aby tak skonstruowanym grafom skierowanym przypisać natężenia prądów kołowych w poszczególnych pierścieniach i w całej strukturze. Globalna i lokalna charakterystyka magnetyczna, GMC i LMC, są zdefiniowane jako iloraz sumy natężeń prądów kołowych we wszystkich pierścieniach do liczby wszystkich różnic symetrycznych i uśrednionych wkładów krawędzi danego pierścienia w natężenie prądu kołowego w tym pierścieniu. Na przykładzie danych

zebranych dla ponad 30. molekuł i prawie 130. pierścieni Autor wykazał dobre korelacje LMC z parametrem NICS, a GMC z wartościami egzaltacji podatności magnetycznej.

Bardzo ciekawe zagadnienie Doktorant podjął w pracy poświęconej wyznaczaniu struktury Friesa węglowodoru benzenoidowego [5]. Strukturę tę charakteryzuje największa liczba pierścieni sześciocłonowych z trzema podwójnymi krawędziami. Ma ona największy wkład w stabilizację układu benzenoidowego. Autor pokazał algorytm zbiegający szybko do struktur Friesa. Jest on oparty na iloczynie Hadamarda macierzy sąsiedztwa i jej odwrotności oraz funkcji rekurencyjnej określonej na macierzach, Pojawia się pytanie czy w ogólnym przypadku algorytm zawsze będzie dawał strukturę Friesa? oraz czy w ogólnym przypadku może być więcej niż jedna nieizomorficzna struktura Friesa? Jednak dowody takich własności należą raczej do matematycznej teorii grafów.

Oprócz indeksów topologicznych w teorii grafów wprowadza się funkcje charakteryzujące grafy. Mgr Ciesielski wprowadził funkcję, nazwaną przez Niego funkcją perturbacyjną lub funkcją Kekulégo, przeprowadzającą w sposób ciągły jeden graf w drugi [6]. Funkcja ta jest oparta na wyznaczniku macierzy sąsiedztwa, w której wprowadzono zmienną określoną na przedziale  $[0,1]$  odjętą od elementów macierzy odpowiadających wiązaniom podwójnym struktury Kekulégo. Dla wartości granicznych macierz staje się albo macierzą sąsiedztwa struktury wyjściowej albo macierzą Kekulégo reprezentującą jedynie wiązania podwójne. Funkcja perturbacyjna ma niezwykle ciekawe własności. Po pierwsze może być określona także dla struktur niebenzenoidowych. Przebieg funkcji można powiązać z regułami Hückla i wynikającymi z nich jakościowymi wskazaniem stabilności struktur. Dzięki funkcji można wprowadzić gradację różnych struktur Kekulégo i przypisać im rolę stabilizującą i destabilizującą. Można także wskazać strukturę Friesa. Funkcja pozwala też rozróżnić sprzężone cykle i wyróżnić cykle Randića w strukturach kanonicznych. Osobiście wolałbym unikać grafów niespójnych struktur Kekulégo i definiować funkcję na multigrafach, ale być może w konsekwencji pojawiłyby się inne trudne do przewidzenia komplikacje.

Kolejna publikacja mgra Arkadiusza Ciesielskiego to praca przeglądowa [7], w której pokazane i przedyskutowane zostały nie tylko wybrane metody i wyniki publikacji [1-6], ale i niektóre ich nowe aspekty. Przykładem jest wykorzystanie znormalizowanego logarytmu z pola pod funkcją perturbacyjną na odcinku  $[0,1]$ , by wykazać jej oscylujący charakter przy zmianie liczby elektronów  $\pi$  w układzie z  $4n+2$  na  $4n$ . Rzeczywiście lektura pracy [6] narzuca pomysł aby pole pod krzywą perturbacyjną wykorzystać jako miarę stabilności. Jednak nazwanie w komentarzu do cyklu publikacji Autora tego logarytmu ponownie "*entropią delokalizacji*" bez wykazania matematycznego związku z entropią delokalizacji zdefiniowaną inaczej w pracy [3] uważam za niefortunne.



Ostatnia z prac przedstawionych w rozprawie [8] jest poświęcona reakcjom izodesmicznym, czysto hipotetycznym reakcjom, wprowadzonym przez grupę wybitnych teoretyków w tym noblistę Pople'a. Reakcje izodesmiczne pozwalają oszacować efekt energetyczny hipotetycznych rozkładów wiązań takich jak np. w cykloheksatrienie. Zastosowanie różnych reakcji izodesmicznych może prowadzić do znacznych rozbieżności. Pisał o tym bardzo dokładnie dr Michał A. Dobrowolski w swojej pracy doktorskiej. Wielka użyteczność rozważań opartych na reakcjach izodesmicznych, które stanowią częsty punkt odniesienia w badaniach opartych na chemicznej teorii grafów, sprawia dużo kłopotu badaczom i często pozostawia czytelnika prac z poczuciem niedosytu. Pan Ciesielski wprowadził bardzo przekonującą procedurę pozwalającą wybrnąć z problemu. Przedstawił różnicę energii badanych struktur w postaci liniowego szeregu różnic parametrów topologicznych tych układów. Optymalną wartość różnicy energii znajduje metodą minimalizacji sumy kwadratów współczynników rozwinięcia. Jakość oszacowania energii zależy wprawdzie od liczby użytych indeksów topologicznych, ale zastosowany zestaw parametrów prowadził do uzyskania zbliżonych wartości energii stabilizacji aromatycznej liczonych na podstawie kilkunastu niezależnych reakcji izodesmicznych. Ważne jest też to, że procedura prowadzi do uzyskania różnych wartości energii dla różnych struktur Kekulégo badanych molekuł, w tym zawsze największej wartości dla struktury Friesa, a najmniejszej dla struktury anty-Friesa. Ponadto może być ona zastosowana do węglowodorów niebenzenoidowych.

### 3. Inne uwagi

Przewodnik do cyklu publikacji jest napisany dobrze choć dość hermetycznym językiem. Wynika to z tego, że nawet osoby zainteresowane chemiczną teorią grafów, rzadko śledzą dokładnie wszystkie aspekty teorii węglowodorów benzenoidowych. Dla mnie rażące jest używanie kalki z języka angielskiego "graf-topologiczny". Wyrażenie to, w wielu wypadkach mogłoby być zastąpione przymiotnikiem stosowanym powszechnie w teorii grafów "teoriografowy". Znany językoznawca, Dr Jan Grzenia, proszony przeze mnie o sugestię, zaproponował wyrażenie "grafo-topologiczny" (podobnie jak "białoczerwony, polsko-niemiecki" itd.). Dla moich uszu brzmi ono lepiej. Podobnie pytany o poprawne utworzenie przymiotnika pochodzącego od nazwiska Kekulé, pisanego przez Doktoranta z apostrofem "kekulé'owski", Dr Grzenia pisze: >>Przymiotniki od nazwisk tworzymy za pomocą przyrostka -owski, np. Heideggerowski, jeśli jednak jest to utrudnione, bazujemy na przymiotnikach obcych. W tym wypadku najlepiej skorzystać z angielskiej podstawy (Kekulean), tworząc przymiotnik Kekuleański. Powinno to być dla wszystkich czytelne.<< To bez wątpliwości poprawne rozwiązanie nie budzi mojego entuzjazmu. Sam najchętniej pisałbym "kekulénowski" lub "kekuléanowski". Nieustannie razi mnie także słowo "egzaltacja", powszechnie stosowane w fizycznej chemii organicznej, i stosowane także przez Autora rozprawy. Oznacza ono "wzrost, różnicę" lub "nadwyżkę ponad sumę wkładów", co silnie koliduje ze znaczeniem "przesadny zachwył" tak ugruntowanym w polszczyźnie. Zdaję sobie jednak sprawę, że tego

typu problemy językowe wynikają w znacznej części z braku środowiska polskich naukowców zajmujących się chemiczną teorią grafów. Są też pochodną tego, że o chemii piszemy najczęściej po angielsku. Powyższe uwagi i kilka "literówek" nie zmieniają w żadnym razie mojej bardzo wysokiej oceny rozprawy doktorskiej Pana mgra Arkadiusza Ciesielskiego.

#### 4. Podsumowanie

Przedstawiona rozprawa doktorska mgra Arkadiusza Ciesielskiego pt. **Relacje między energetyką i strukturą karbocyklicznych układów aromatycznych**, wykonana w Pracowni Krystalochemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego promowana przez Pana Prof. dr hab. Tadeusza Marka Krygowskiego stanowi poważny wkład naukowy w chemiczną teorię grafów. Doktorant wprowadził wiele nowych indeksów topologicznych, dzięki którym pokazał związki pomiędzy koncepcjami aromatyczności wg Kekulégo, Clara i Randića. Wprowadził parametr nazwany entropią delokalizacji i funkcję perturbacyjną przeprowadzającą jeden typ grafów w inny.

Mgr Ciesielski jest pierwszym autorem i autorem korespondencyjnym siedmiu (sic!) na osiem publikacji przedstawionych jako podstawę rozprawy doktorskiej. W dwóch pracach uczestniczył także Alexandru T. Balaban (USA) - jeden z twórców chemicznej teorii grafów i prezes *International Academy of Mathematical Chemistry*. W jednej z prac współautorem był Jun-ichi Aihara (Japonia), a w innej Patrick W. Fowler (*Fellow of the Royal Society*) i Mark Lillington (Wielka Brytania) twórczo rozwijający metody chemicznej teorii grafów. W pozostałych czterech pracach jedynym współautorem zajmującym się aktywnie teorią grafów był mgr Arkadiusz Ciesielski.

Niezwykle istotna jest bardzo wysoka ranga czasopism, w których mgr Ciesielski opublikował swoje prace będące podstawą rozprawy doktorskiej: *J. Org. Chem.* (IF(2013)=4.564); 2 prace w *J. Chem. Inf. Model.* (IF(2013)=4.304); 2 prace w *Phys. Chem. Chem. Phys.* (IF(2013)=3.829); *Symmetry* (IF(2013)=jeszcze brak); *Pre Appl. Chem.* (IF(2013)=3.386); *Chem. Commun.* (IF(2013)=6.378). W sumie daje to liczbę przewyższającą 30 ! Od roku 1995. Pan Arkadiusz Ciesielski opublikował 24 prace, z których większość zamieścił w czasopismach o równie wysokiej randze. Godne podkreślenia jest to, że 19 jego prac dotyczy chemicznej teorii grafów, a 5 to prace eksperymentalne z biochemii roślin opublikowane w tak znakomitych czasopismach jak *J. Biol. Chem.* (2 prace, IF(2013)=4.651); *Plant Physiol.* (IF(2013)=6.555); *J. Plant Physiol.* (IF(2013)=2.699) oraz *Acta Biochim. Polon.* (IF(2013)=1.115). Prace mgra Arkadiusza Ciesielskiego mają do dzisiaj 362 cytowania (bez autocytowań), a indeks Hirscha jego prac wynosi 10.

Autor rozprawy jest obecnie jedynym polskim chemikiem aktywnym w dziedzinie chemicznej teorii grafów. Jest naukowcem o całkowicie ukształtowanej osobowości, dorobku większym niż wielu doktorów habilitowanych, którego praca

doktorska mogłaby być z powodzeniem bardzo pozytywnie oceniona jako praca habilitacyjna. Upoważnia mnie to do stwierdzenia z największym przekonaniem, że rozprawa doktorska mgra Arkadiusza Ciesielskiego spełnia warunki Ustawy z dnia 27 lipca 2005 r. **Prawo o Szkolnictwie Wyższym** (Dz. U. 2005 r. Nr 164, poz.1365 z późniejszymi zmianami, Dz. U. z 2012 r. Nr 0, poz. 1544) oraz Artykułu 17 Ustawy z 14. marca 2003 r. **O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki** (Dz. U. Nr 65, poz. 595, ze zm. w Dz. U. z 2005 r. Nr 164, poz. 1365 oraz w Dz. U. z 2011 r. Nr 84, poz. 455). Wnoszę zatem o dopuszczenie mgra Arkadiusza Ciesielskiego do następnych etapów przewodu doktorskiego. Wnoszę także o wyróżnienie rozprawy doktorskiej, a wniosek ten uzasadniam w osobnym dokumencie.



Jan Cz. Dobrowolski

## Literatura

- [1] A. Ciesielski, M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, P. W. Fowler, M. Lillington. Super-Delocalized Valence Isomer of Coronene. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6840-6845.
- [2] A. Ciesielski, T. M. Krygowski, M. K. Cyrański. Why Are the Kinked Polyacenes More Stable than the Straight Ones? A Topological Study and Introduction of a New Topological Index of Aromaticity. *J. Chem. Inf. Model.* **2008**, *48*, 1358-1366.
- [3] A. Ciesielski, T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, M. A. Dobrowolski, A. T. Balaban. Are Thermodynamic and Kinetic Stabilities Correlated? A Topological Index of Reactivity toward Electrophiles Used as a Criterion of Aromaticity of Polycyclic Benzenoid Hydrocarbons. *J. Chem. Inf. Model.* **2009**, *49*, 369-376.
- [4] A. Ciesielski, T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, M. A. Dobrowolski, J. Aihara. Graph-topological approach to magnetic properties of penzenoid hydrocarbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 11447-11455.
- [5] A. Ciesielski, T. M. Krygowski, M. K. Cyrański. How to Find the Fries Structures for Benzenoid Hydrocarbons. *Symmetry* **2010**, *2*, 1390-1400.
- [6] A. Ciesielski, T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, A.T. Balaban. Defining Rules of Aromaticity: a Unified Approach to the Hückel, Clar and Randić Concepts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3737-3734.
- [7] M. K. Cyrański, A. Ciesielski, T. M. Krygowski, D. K. Stępień. Application of Graph Theory and Topological Models for the Determination of Fundamentals of the Aromatic Character of  $\pi$ -conjugated Hydrocarbons. *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 1069-1088.
- [8] A. Ciesielski, D. K. Stępień, M. A. Dobrowolski, Ł. Dobrzycki, M. K. Cyrański. On the Aromatic Stabilization of Benzenoid Hydrocarbons. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10129-10131.

Prof. dr hab. Jan Cz. Dobrowolski  
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa  
Narodowy Instytut Leków, Warszawa

Warszawa, 16 kwietnia 2014 r.

### Wniosek o wyróżnienie

pracy doktorskiej mgra Arkadiusza Ciesielskiego pt. **Relacje między energetyką i strukturą karbocyklicznych układów aromatycznych**, wykonanej w Pracowni Krystalochemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego i promowanej przez Pana Prof. dr hab. Tadeusza Marka Krygowskiego.

Pan mgr Arkadiusz Ciesielski w rozprawie doktorskiej podjął zagadnienie z zakresu Chemicznej Teorii Grafów, w której jest w Polsce jedynym aktywnie działającym naukowcem. Dziedzina ta jest ważna dla rozwoju światowej chemii - od 1947 r. do chwili obecnej ukazały się tysiące prac z zakresu chemicznej teorii grafów. Największe znaczenie mają metody wyznaczania liczby izomerów, które można poprawnie wykonać jedynie na gruncie teorii grafów. Najpowszechniejsze zastosowanie teoria grafów znajduje w analizach QSAR i QSPR istotnych w poszukiwaniach nowych leków i nowych materiałów. Chemiczna teoria grafów dostarcza metodom QSAR i QSPR znaczną część spośród 5000 stosowanych deskryptorów molekularnych. Inną dziedziną chemicznej teorii grafów jest teoria węglowodorów benzenoidowych. Po nagrodzie Nobla z fizyki w 2010 r. dla Geima i Novoselova, za przełomowe eksperymenty dotyczące dwuwymiarowego grafenu, nabrała ona olbrzymiego znaczenia. Węglowodory benzenoidowe mają grafy dające się przedstawić na płaszczyźnie w postaci przylegających bokami sześciokątów foremnych bez nakrywania się nieprzylegających krawędzi. Wyniki przedstawione przez Autora rozprawy dotyczą przede wszystkim węglowodorów benzenoidowych, choć niejednokrotnie dadzą się zastosować do skondensowanych struktur niebenzoidowych.

Z punktu widzenia zastosowań teorii węglowodorów benzenoidowych do badania grafenów wyjątkowo ważnym wynikiem jest wykazanie, że stabilność węglowodorów benzenoidowych, w tym struktur nieskończonych, zależy nie tylko od typu kondensacji pierścieni, ale też od fragmentów końcowych [2]. W kwantowo-mechanicznych badaniach grafenów rozważa się najczęściej struktury skończone o arbitralnie wybranym typie kondensacji, brzegu i końcach. W świetle wyników doktoranta wybór struktur modelowych będzie decydujący dla otrzymanych rezultatów. Dla mnie oznacza to, że badania kwantowo-chemiczne należałoby zaczynać się od sprawdzenia metodami opracowanymi przez Pana Ciesielskiego z jakim typem węglowodoru mamy do czynienia, a dopiero potem powinno się świadomie poszukiwać szczegółowych ilościowych zależności.

Wynikiem zasługującym na wyróżnienie jest także opracowanie indeksów topologicznych, które wyznaczone dla pojedynczych pierścieni i dla całej struktury dobrze korelują z parametrami kwantowo-chemicznymi opisującymi magnetyczny aspekt aromatyczności (NICS i egzaltacja podatności magnetycznej) [4]. Oznacza to, że poszukiwania struktur benzenoidowych o specjalnych właściwościach magnetycznych można zacząć od prostych rozważań topologicznych, a forsowne obliczenia kwantowo-chemiczne przeprowadzać po teoriografowej preselekcji.

Wreszcie opracowanie funkcji perturbacyjnej przeprowadzającej w sposób ciągły jeden graf w drugi także zasługuje na wyróżnienie [6]. Funkcja perturbacyjna wiąże podejścia Hückla, Randića i Clara do aromatyczności, a dzięki niej można wprowadzić gradację różnych struktur Kekulégo, przypisać im rolę stabilizującą i destabilizującą, a także wskazać strukturę Friesa.

Mgr Ciesielski jest pierwszym autorem i autorem korespondencyjnym siedmiu na osiem publikacji przedstawionych jako podstawę rozprawy doktorskiej. Czasopisma w których Autor opublikował swoje prace będące podstawą rozprawy mają bardzo wysoką rangę, a sumaryczny współczynnik oddziaływania IF tych prac przekracza 30. Pan Arkadiusz Ciesielski opublikował w sumie 24 prace, z czego 19 dotyczy chemicznej teorii grafów, a 5 to prace eksperymentalne z biochemii roślin opublikowane także w czasopismach o bardzo wysokiej randze. Prace mgra Arkadiusza Ciesielskiego mają do dzisiaj 362 cytowań (bez autocytowań), a indeks Hirscha jego prac wynosi 10. Są to parametry charakteryzujące bardzo dobre prace habilitacyjne.

Na koniec chciałbym podkreślić, że znana mi jest reguła Rady Wydziału Chemii UW mówiąca, że wyróżnia się jedynie rozprawy doktorskie wykonane w czasie nie przekraczającym czasu trwania studiów doktoranckich. Jednak rozprawa doktorska Pana Arkadiusza Ciesielskiego nie powstała w wyniku studiów doktoranckich ale została złożona "z wolnej stopy". W takim przypadku reguły dotyczące studentów studium doktoranckiego mogą nie mieć zastosowania. Moim zdaniem nauki nie można do końca zadekretować, gdyż w uścisku formalnych reguł można zmiażdżyć diamenty. Moim zdaniem warto doceniać indywidualność i twórczość, która nie mieści się w sztywnych regułach.



Jan Cz. Dobrowolski

## Literatura

- [2] A. Ciesielski, T. M. Krygowski, M. K. Cyrański. "Why Are the Kinked Polyacenes More Stable than the Straight Ones? A Topological Study and Introduction of a New Topological Index of Aromaticity". *J. Chem. Inf. Model.* **2008**, *48*, 1358-1366.
- [4] A. Ciesielski, T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, M. A. Dobrowolski, J. Aihara. „Graph-topological approach to magnetic properties of penzenoid hydrocarbons”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 11447-11455.
- [6] A. Ciesielski, T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, A.T. Balaban. „Defining Rules of Aromaticity: a Unified Approach to the Hückel, Clar and Randić Concepts”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3737-3734.