



UNIwersytet Medyczny

IM. PIASTÓW ŚLĄSKICH WE WROCLAWIU

WYDZIAŁ FARMACEUTYCZNY
Z ODDZIAŁEM ANALITYKI MEDYCZNEJ

Katedra i Zakład Chemii Analitycznej

ul. Borowska 211A 50 – 556 Wrocław

tel. 071 784-03-05, fax 071 784-03-07

Email: irena.majerz@umed.wroc.pl

prof. dr hab. Irena Majerz

Wrocław, 02.02.2016

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr **Michała Kaźmierczaka**
zatytułowanej: „**Klasyfikacja kryształów związków organicznych: kryterium krótkich kontaktów**”

Rozprawa doktorska Pana mgr Michała Kaźmierczaka została wykonana pod kierunkiem Prof. dr hab. Andrzeja Katrusiaka i przedstawiona Radzie Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu celem uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych. Rozprawę stanowi cykl trzech publikacji, które ukazały się w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym i wysokim współczynniku wpływu: J. Phys. Chem. C (IF 4.814), Cryst. Growth & Des. (IF 4.891), i CrystEngComm. (IF 4.034). Wszystkie wyżej wymienione publikacje dotyczą oddziaływań w kryształach organicznych oraz ich klasyfikacji. Należy podkreślić, iż nie są to publikacje wieloautorskie a mgr Michał Kaźmierczak jest w nich zawsze pierwszym autorem. Jednakże próba oceny dorobku naukowego Doktoranta przy użyciu parametrów ilościowych nie oddaje znaczenia podjętej tematyki, rangi uzyskanych wyników, jak również ogromu pracy włożonej w ich uzyskanie.

Rozprawa doktorska magistra Michała Kaźmierczaka poświęcona jest klasyfikacji oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach molekularnych. Oddziaływania międzycząsteczkowe odpowiedzialne są nie tylko za upakowanie cząsteczek w kryształach, lecz

również za wzajemne ułożenie cząsteczek w innych stanach skupienia. Determinują właściwości fizykochemiczne materii a przez to dotyczą wielu dziedzin nauki oraz zastosowań praktycznych. Dogłębne poznanie oddziaływań międzycząsteczkowych pozwoli na zrozumienie zjawisk biologicznych oraz oddziaływania leków z białkami. Traktując kryształ molekularny jako układ oddziaływań międzycząsteczkowych, przewidywanie występowania tych oddziaływań umożliwi zaprojektowanie kryształów molekularnych o pożądanym właściwościach. Rozprawa doktorska magistra Michała Kaźmierczaka dotyczy więc zagadnień ważnych zarówno ze względu na zrozumienie zjawisk determinujących wzajemne ułożenie cząsteczek, jak i ze względu na potencjalne zastosowania praktyczne.

Wszechstronny opis oraz dogłębna analiza oddziaływań w kryształach nie byłaby możliwa bez zgromadzenia bogatego materiału doświadczalnego. Takiego materiału dostarcza baza Cambridge Structural Database (CSD) zawierająca około 800 000 zdeponowanych struktur krystalicznych. Ogromna ilość struktur stwarza możliwość wyciągnięcia ogólnych wniosków dotyczących oddziaływań międzycząsteczkowych, lecz równocześnie stawia przed badaczem problemy do rozwiązania. Pierwszy z nich to umiejętność analizowania dużej ilości danych, drugi to krytyczna ocena ich jakości i przydatności do opisu oddziaływań międzycząsteczkowych budujących kryształ. Należy przy tym podkreślić, iż w wiele z oddziaływań zaangażowany jest atom wodoru, którego położenie jest nieprecyzyjnie określone przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej. Oba problemy nie tylko zostały zauważone przez Doktoranta, ale zostały przez Niego rozwiązane w sposób znakomity.

Lektura publikacji stanowiących rozprawę doktorską mgr Michała Kaźmierczaka implikuje kilka ważnych pytań. Pierwsze z nich wyłania się już z tytułu pracy zawierającego sformułowanie „kryterium krótkich kontaktów”. Stwierdzenie występowania kontaktu międzycząsteczkowego wyłącznie na podstawie skrócenia odległości oddziaływujących atomów bez uwzględnienia kąta oddziaływania jest niepewne. Znaczące odchylenie od liniowości np. mostka wodorowego może świadczyć o braku oddziaływania mimo skrócenia odległości pomiędzy protonem a atomem akceptora. Uwzględnienie kryterium kąтового wiąże się z wyznaczeniem wartości kąta, przy której oddziaływanie zanika. Można przypuszczać, iż wartości te są charakterystyczne dla poszczególnych typów oddziaływań, co wynika z różnego rozkładu gęstości elektronowej wokół oddziaływujących atomów.

Drugie pytanie dotyczy klasyfikacji oddziaływań na silne i słabe. Klasyfikacja ta ma istotne znaczenie, jeśli zgodnie z regułami dotyczącymi upakowania cząsteczek w kryształach przyjąć, iż wysycenie silnych oddziaływań determinuje ułożenie cząsteczek w kryształach. Dziwne więc wydaje się sklasyfikowanie jako silnych, wymuszających odpowiednie ułożenie cząsteczek w kryształach niektórych bardzo słabych lub niewiążących oddziaływań typu $\text{CH}\cdots\text{O}$, $\text{CH}\cdots\text{N}$, $\text{NH}\cdots\text{F}$, $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{S}\cdots\text{S}$, itp. Autor podjął wstępną próbę przeprowadzenia dyskusji skrócenia odległości $\text{S}\cdots\text{S}$, lecz ogólny problem zaklasyfikowania jako silne bardzo słabych oddziaływań pozostaje do rozwiązania. Być może zastosowanie jedynie kryterium skrócenia odległości prowadzi do błędnych wniosków dotyczących siły słabych oddziaływań.

Kolejne pytanie związane jest z wiązaniami wodorowymi typu OHN i NHO, w których możliwe jest przeniesienie protonu od atomu donora do akceptora. Stosując używane przez mgr Michała Kaźmierczaka kryterium krótkich kontaktów, po przeniesieniu protonu kontakty związane z występowaniem tego typu wiązań wodorowych zaliczane są do innej grupy. Ma to znaczenie nie ze względu na prostą klasyfikację, lecz z powodu zmiany profilu rozkładu populacji względem parametru δ .

Szczególnie interesującą grupą kryształów analizowanych w pracy są kryształy o luźnym upakowaniu. Ich występowanie implikuje kolejne pytania: czy w kryształach tych przestaje obowiązywać reguła maksymalnego upakowania, czy możliwe jest aby oddziaływaniami determinującymi upakowanie w tego typu kryształach były bardzo słabe oddziaływania np. oddziaływania dyspersyjne.

Równie ważnym pytaniem, które wynika z lektury publikacji Pana mgr Michała Kaźmierczaka jest pytanie o mechanizm budowania kryształu uwzględniający równoczesną obecność wielu oddziaływań międzycząsteczkowych. Szczególne znaczenie tego pytania pojawia się jeśli w kryształach nie występują oddziaływania silne, jednoznacznie determinujące upakowanie.

Wszystkie powyższe pytania nie mają charakteru krytycznego i w żadnym stopniu nie kwestionują rangi dorobku mgr Michała Kaźmierczaka, lecz są raczej inspiracją do dalszych badań oraz kontynuacji tematyki podjętej w rozprawie doktorskiej. Podsumowując stwierdzam, iż przedstawiona rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz

o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr. 65 poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami) a także rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora z dnia 15 stycznia 2004 roku (Dz. U. nr. 15 poz. 128 wraz z późniejszymi zmianami) i wnioskuje do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr Michała Kaźmierczaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wenke Majer