

Dr hab. inż. Rafał Kruszyński
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Łódzka
Żeromskiego 116
90-924 Łódź

Łódź, 25 lutego 2016 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej
Pana magistra Michała Kaźmierczaka

Rozprawa doktorska zatytułowana „Klasyfikacja kryształów związków organicznych: kryteria krótkich kontaktów” dotyczy jakże ważnych, a przy tym jeszcze w wielu aspektach niewyjaśnionych zagadnień upakowania cząsteczek w kryształach. Doktorant podjął się ambitnego zadania polegającego na opracowaniu parametrów, które umożliwiają, między innymi, scharakteryzowanie rodzaju najbliższego upakowania oraz określenie wpływu oddziaływania na samoorganizującą się cząsteczek w kryształach. Już na wstępie należy podkreślić, że cel ten został przez Pana magistra Michała Kaźmierczaka osiągnięty, i samo to spełnia wymogi artykułu 13, ustępu 1, ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”, z późniejszymi zmianami.

Rozprawa ma strukturę zgodną ze zwyczajowymi wymaganiami stawianymi rozprawom doktorskim. We wstępie Autor przejrzysto przedstawia zakres tematyczny pracy, uwypukla cele które przed sobą postawił, oraz klarownie opisuje zakres poszczególnych części rozprawy. Następująca po wstępie część metodyczna zawiera wyrazisty opis danych które Autor poddał analizie, sposób analizy oraz parametry które Autor wprowadza. W tymże opisie Autor stwierdza, że analizie poddał związki organiczne, metaloorganiczne i szkieletowe metal-cząsteczka organiczna. Sugerować to może, że wyłączone z analizy zostały związki koordynacyjne znajdujące się w Bazie danych strukturalnych Cambridge, co mogłoby doprowadzić do wyników nie w pełni oddających stan rzeczywisty. Szczegółowa przeglądnął załączonych do rozprawy doktorskiej oryginalnych prac twórczych wskazuje, że

Autor związku koordynacyjne analizował, i zostały one tylko niewymienione w rozdziale dotyczącym metodyki. Część metodyczna zawiera również podrozdział opisujący normalizację położenia atomów wodoru. Czynność ta była uzasadniona i praktycznie konieczna w przeprowadzanej analizie, z powodu zmienności położenia atomu wodoru (względem atomu niewodorowego z którym jest on połączony) wyznaczanego na podstawie gęstości elektronowej, ale nie mogę zgodzić się z definitywnym stwierdzeniem że eksperymenty oparte o dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego nie wyznaczają położenia atomu wodoru (przedstawionego na stronie 12 rozprawy). Dyskusja dotyczące tego co definiuje położenie atomu, a mianowicie czy położenie jądra, czy położenie elektronów trwa od prawie wieku i do dziś nie jest rozstrzygnięta. Jakkolwiek definiowanie położenia atomu na podstawie położenia jądra wydaje się bardziej intuicyjne, to w przypadku rozważań dotyczących na przykład reaktywności, definiowanie położenia atomu na podstawie gęstości elektronowej jest częstokroć bardziej użyteczne.

Kolejne trzy rozdziały pracy zawierają szczegółową dyskusję zastosowania wprowadzonych przez Autora parametrów i ich znaczenia w analizie strukturalnej. W pierwszym z tych rozdziałów omówione jest zjawisko luźnego upakowania. Prócz szczegółowych aspektów metodycznych, rozdział ten zawiera definicje wprowadzonych pojęć oraz szczegółową analizę Bazy danych strukturalnych Cambridge. Do najważniejszych osiągnięć autora (przedstawionych w tym rozdziale), stanowiących oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, można zaliczyć:

- wprowadzenie i ściśle zdefiniowanie pojęcia luźnego kryształu i luźnego upakowania,
- wykazanie, że znany fakt występowania minimum energii oddziaływania pomiędzy atomami dla odległości większej od sumy promieni van der Waalsa może również istnieć dla wszystkich motywów tworzonych w jednej sieci krystalicznej,
- udowodnienie, że prawdopodobieństwo występowania zjawiska luźnego upakowania znamienne wzrasta wraz ze wzrostem symetrii struktury krystalicznej.

W drugim z rozdziałów zawierających dyskusję wyników Autor skrupulatnie przedstawia i omawia analizę statystyczną najkrótszych odległości międzycząsteczkowych, przeprowadzoną w oparciu o parametry kontaktu. Rozdział ten zawiera, oprócz opisu wyników samej analizy, szczegółową dyskusję zaobserwowanych preferencji strukturalnych (odzwierciedlających się w występowaniu maksimum populacji na histogramach parametru kontaktu), oraz wyjaśnienie przyczyn uprzywilejowania występowania poszczególnych najkrótszych odległości międzycząsteczkowych. Dyskusyjne jest stwierdzenie autora (na

stronie 19), że obszar „a” w części zawiera parametry kontaktu dla symetrycznych wiązań wodorowych. Moje obiekcje wynikają z faktu występowania częstego błędu w interpretacji wiązań wodorowych w bezpośrednim otoczeniu elementów symetrii. Ze względu na ograniczenia określania struktury na podstawie rutynowych pomiarów dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach, częstokroć atom wodoru nieuporządkowany w dwóch pozycjach ($D-H\cdots A$ nieuporządkowany z $D\cdots H-A$) jest zakładany i udokładniany jako atom występujący na elemencie symetrii ($D\cdots H\cdots A$). Błędy te w przypadku rutynowych pomiarów są trudne do wychwycenia z oczywistych przyczyn i mogą być powszechne. Tym samym obszar „a” może być sztucznie zawyżony ze względu na niepoprawne skłócenie odległości międzycząsteczkowych wynikające z błędnego udokładnienia struktury. Nadmienić w tym miejscu należy, że oba wyżej przytoczone przypadki na pewno występują, a dostępne dane literaturowe nie umożliwiają określenia który z nich jest dominujący. Za przyczynę błędnej interpretacji przez program ConQuest niektórych wiązań kowalencyjnych jako oddziaływania międzycząsteczkowe Autor uznaje niewłaściwą analizę odległości w polimerach organicznych i związkach szkieletowych metalcząsteczka organiczna. Obie te grupy związków prowadzą do wspomnianych błędów, ale pominięta została jeszcze jedna duża grupa związków odpowiedzialna za te błędy, a mianowicie polimery koordynacyjne. Do najważniejszych osiągnięć autora (przedstawionych w tym rozdziale), stanowiących oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, można zaliczyć:

- powiązanie poszczególnych maksimów populacji parametru kontaktu z efektami strukturalnymi, to jest oddziaływaniami jonowymi, występowaniem oddziaływań kowalencyjnych traktowanych jako oddziaływania międzycząsteczkowe, silnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi i słabymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi,

- udowodnienie, że parametr kontaktu może służyć jako efektywny dyskryminator siły oddziaływania międzycząsteczkowego,

- wykazanie możliwości określenia prawdopodobieństwa utworzenia danego kontaktu w kryształach.

W trzecim z rozdziałów zawierających dyskusję wyników Autor wnikliwie opisuje analizę parametrów kontaktów w zależności od rzędu kontaktu. Prócz szczegółowych aspektów metodycznych, rozdział ten zawiera dyskusję zależności populacji poszczególnych oddziaływań od rzędu kontaktu, oraz opis zastosowania wprowadzonych parametrów do analizowania zmian oddziaływań następujących podczas przemian fazowych ciała stałe –

ciało stałe. Do najważniejszych osiągnięć autora (przedstawionych w tym rozdziale), stanowiących oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, można zaliczyć:

- udowodnienie, że podczas przemian fazowych ciało stałe – ciało stałe preferowane jest zachowanie kontaktu pierwszego rzędu,

- opisanie przyczyn odstępstwa od wyżej przytoczonej reguły.

Przedstawiona praca jest spójna, napisana w sposób przejrzysty, zrozumiałym zwięzłym językiem fachowym (nie zawiera niepotrzebnych peryfraz), a poszczególne jej części są ze sobą właściwie powiązane. Niestety nie udało się Autorowi uniknąć pewnych nieścisłości językowych i formalnych. W większości przypadków stosowana terminologia jest poprawna, ale zdarzają się niewłaściwe słowa i sformułowania (będące w większości przypadków kalkami z języka angielskiego) takie jak na przykład: „molekularne” zamiast „cząsteczkowe” (np. na str. 6, 16), „interwałowej” zamiast „przedziałowej” (np. na str. 9), „dekonwolucji” zamiast „rozplotu” (np. na str. 7, 20, 21), „sufiks” zamiast „przyrostek” (np. na str. 8), „pik” zamiast „maksimum populacji” (np. na str. 8, 19, 22), „proszkowych” zamiast „polikrystalicznych” (np. na str. 9), „przedział histogramowania” zamiast „szerokość klasy” (np. na str. 20, 21, 26). W kilku miejscach pracy występują błędne użycia słów np. słowo „ilości” do określenia policzalnej liczby modeli (np. na str. 9). Przytoczone powyżej nieścisłości językowe w żaden sposób nie umniejszają aspektów merytorycznych pracy, ani też poszczególnych osiągnięć Doktoranta.

Podsumowując, Doktorant osiągnął wszystkie zamierzone cele badawcze, a świadome i nowatorskie podejście do problemu oddziaływań międzycząsteczkowych umożliwiło Mu wprowadzenie nowych parametrów wysoce użytecznych zarówno w interpretacji wyznaczonych eksperymentalnie struktur krystalicznych, jak i przydatnych w przewidywaniu nieznanych struktur krystalicznych. Wszystkie wyniki swoich prac Doktorant opublikował w wiodących czasopismach z dziedziny. Jak już zostało to podkreślone na wstępie, przedstawione w pracy i przytoczone powyżej osiągnięcia stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i z nawiązką wypełniają wymogi wyżej powołanej ustawy, oraz wymogi zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim. Ty samym, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30 października 2015 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora, Dz.U. 2015 poz. 1842, rekomenduję Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu przyjęcie rozprawy doktorskiej Pana magistra Michała Kaźmierczaka i dopuszczenie Go do publicznej obrony.

Ponadto, ze względu na przytoczone powyżej istotne znaczenie osiągniętych przez Doktoranta rezultatów badawczych dla rozwoju chemii strukturalnej wnoszę również o rozpatrzenie wyróżnienia opiniowanej rozprawy doktorskiej.



Rafał Kruszyński