



Warszawa, 29.11.2012

## **RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej Pana mgr. Michała Wery**

**pt. „Struktura krystaliczna związków wywodzących się od chromenu  
o właściwościach luminogennych”**

Przedstawiona do recenzji praca liczy 114 stron i ma typowy układ: główne części to część literaturowa, (39 stron), cel pracy, część doświadczalna zawierająca omówienie i dyskusję wyników (66 stron), podsumowanie i wnioski (2 strony).

Część literaturowa (zatytułowana "wstęp") jest opracowaniem obejmującym 162 pozycje literaturowe. Autor omawia kolejno następujące zagadnienia: chemię i zastosowania pochodnych chromenu, typy oddziaływań występujących w kryształach oraz opis struktur krystalicznych z zastosowaniem metody grafów i reguł Etter. Jest to bardzo dobre wprowadzenie w tematykę badań prowadzonych przez Doktoranta, umożliwiające zapoznanie się z nomenklaturą badanych związków, ich właściwościami, występowaniem i zastosowaniem. Dalej Autor przedstawił w zwięzły sposób rodzaje oddziaływań w kryształach, ilustrując poszczególne przypadki bardzo dobrze przygotowanymi rysunkami. Ostatni fragment opisuje metodę grafów i reguły Etter, stosowane dla przewidywania budowy kryształów molekularnych z wiązaniami wodorowymi. Fragment napisany jest bardzo jasno, wskazując nie tylko na bardzo dobrą znajomość przez Autora aktualnego stanu wiedzy, ale i na jego umiejętność prezentacji przeglądu literatury. Dobór źródeł jest właściwy i obejmuje najnowsze pozycje literaturowe.

Następnym rozdziałem jest cel pracy. Autor wybrał do badań grupę związków o właściwościach luminescencyjnych, będących podstawą ich zastosowań jako wieloparametrycznych znaczników fluorescencyjnych. Jest to ważne zastosowanie, uzasadniające podjęcie szczegółowych badań nad strukturą tej klasy związków. Celem pracy było przeprowadzenie systematycznych badań struktur krystalicznych serii związków - pochodnych chromenu, określenie oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych, przede

wszystkim wiązań wodorowych i zbadanie prawidłowości występujących w tych klasach związków oraz korelacji między poszczególnymi parametrami geometrycznymi.

Doktorant wykorzystał do badań rentgenograficznych związki otrzymane w innych zespołach badawczych. W wyniku wielokrotnych prób krystalizacji otrzymał on monokryształy 11 związków (w tym jeden w dwóch odmianach polimorficznych), dla których zostały wykonane pomiary dyfraktometryczne. Autor w opisie tych badań przechodzi od formy "przeprowadziłem krystalizację..." do formy bezosobowej "przeprowadzone zostały... korzystając z aparatu". Pomijając niezręczną formę gramatyczną [powinno być: przeprowadzone zostały z wykorzystaniem (lub użyciem) aparatu] nie jest do końca jasne, czy pomiary dyfraktometryczne zostały wykonane przez autora rozprawy. Nie wiadomo również, kto wykonał rozwiązanie struktur związków **5** i **12**, dla których pomiary zostały wykonane w innym ośrodku.

Dalsza część rozprawy rozpoczyna się od szczegółowego omówienia poszczególnych struktur, zawierających rysunki przedstawiające struktury molekularne i krystaliczne, parametry geometryczne i schematy grafów. Materiał jest zaprezentowany jasno i czytelnie. Kolejny rozdział to analiza oddziaływań we flawonolach. Autor oprócz badań własnych wykonanych dla 6 związków wykorzystał 44 struktury dostępne w bazie CSD, dobrane na podstawie jasno sprecyzowanych kryteriów. Przeanalizował on parametry wiązań wodorowych wewnątrz- i międzycząsteczkowych, analizując przede wszystkim odległości D-A i wartości kąta D-H...A i korelacje między nimi.

Związki badane przez Autora zawierają fragment chromenowy (**4** - **11**), jeden z nich (**1**) jest prekursorem, a pozostałe produktami pośrednimi w syntezie chromenów. Dobór jest dość przypadkowy, co wynika zapewne z faktu, że wykorzystano związki syntezowane w innych ośrodkach oraz z ograniczonej możliwości otrzymania odpowiednich monokryształów. Bardzo dobrze więc, że Autor do analizy oddziaływań wykorzystał nie tylko własne wyniki, ale również odpowiednio dobrane dane z bazy Cambridge. Taka połączona grupa związków pozwoliła na szersze uogólnienia.

Wszystkie wyniki badań rentgenograficznych prezentowane w rozprawie zostały opublikowane lub są w wersji przygotowanej do druku. Pan mgr Wera jest współautorem 1 artykułu w *Tetrahedron Lett.* i 7 prac w *Acta Cryst. E*, 3 kolejne prace są przygotowane do druku. Wszystkie te publikacje stanowią załączniki do rozprawy. Na podstawie formatu prac w przygotowaniu można sądzić, że Autorzy zamierzają opublikować je w *Acta Cryst. E*. Może warto wykorzystać analizę oddziaływań dla większej grupy związków i rozważyć czasopisma krystalograficzne o wyższym IF, np. *CrystEngComm* lub *Cryst. Growth. Des.*?

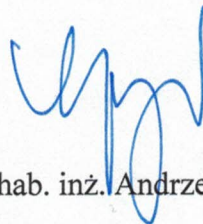
Recenzowana praca stanowi wartościowy materiał doświadczalny i dobrze wykonaną analizę prawidłowości i korelacji dla związków będących dobrymi układami modelowymi i mającymi praktyczne zastosowanie. Wydaje się jednak, że Autor mógł rozszerzyć dyskusję materiału doświadczalnego. Analizując rolę oddziaływań międzycząsteczkowych można wykorzystać bardzo przydatne narzędzie - powierzchnie Hirshfelda, co pozwoliłoby na bardzo czytelne porównanie takich oddziaływań dla poszczególnych związków. Po stwierdzeniu "oddziaływania mogące mieć znaczenie w ocenie właściwości związków i ich użyteczności" (str. 82) czytelnik oczekuje chociaż próby powiązania opisanych oddziaływań np. z właściwościami fluorescencyjnymi.

Recenzowana praca jest napisana ładnym językiem i starannie przygotowana pod względem edytorskim. Rysunki i schematy są bardzo czytelne. Staranna korekta pozwoliła prawie całkowicie wyeliminować błędy drukarskie - pomimo uważnej lektury znalazłem tylko kilka drobnych pomyłek:

- str. 49: w nazwie "phenylo"
- str. 108: odległość wyrasta.

Dotyczy to również zestawienia cytowanej literatury - jedyny znaleziony przeze mnie błąd to niepotrzebne pełne imię autora w poz. 132.

**W konkluzji stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska jest wartościowym opracowaniem dobrze przygotowanych i przeprowadzonych badań dotyczących ważnych z punktu widzenia potencjalnych zastosowań układów. Rozprawa spełnia wymagania wynikające z obowiązującej ustawy o stopniach i tytule naukowym. Wnoszę zatem o dopuszczenie Pana mgr. Michała Wery do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**



Prof. dr hab. inż. Andrzej Sporzyński