

Prof. dr hab. Zbigniew Grzonka

### Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. Michała Wery

pt.: "*Struktura krystaliczna związków wywodzących się od chromenu o właściwościach luminogennych*"

Od wielu już lat w Katedrze Chemii Fizycznej UG, kierowanej przez promotora recenzowanej rozprawy prof. dr hab. inż. Jerzego Błażejowskiego, rozwijana jest intensywnie tematyka badawcza związana z wyznaczaniem struktur krystalicznych związków chemicznych metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Wyniki zawarte w pracy doktorskiej mgr. Michała Wery, w większości już opublikowane, są kolejnym dowodem, że w wymienionej tematyce badawczej zespół prof. Błażejowskiego osiąga spore sukcesy. Mgr M. Wera ma w tych sukcesach znaczący udział, o czym świadczy fakt, że jest współautorem 16 publikacji dotyczących wyznaczania struktur krystalicznych różnych związków, a kolejne są przygotowywane do druku.

Rozprawa doktorska mgr. Michała Wery zatytułowana "*Struktura krystaliczna związków wywodzących się od chromenu o właściwościach luminogennych*" liczy 114 stron. Do tego dochodzą załączniki w formie kopii publikacji lub maszynopisów prac przygotowywanych do druku, które stanowią istotę rozprawy i dotyczą struktur krystalicznych związków wyznaczonych przez Doktoranta (8 publikacji oraz 3 prace przygotowywane do druku). Rozprawa napisana jest bardzo zwięźle, co jest z pewnością jej zaletą, a zwięźłość ta wynika z jednolitej tematyki rozprawy. Praca Doktoranta ograniczyła się bowiem do krystalizacji opisywanych związków, pomiarów dyfraktometrycznych, wyznaczenia na ich podstawie struktur oraz na analizie oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych (wiązania wodorowe, oddziaływania typu  $\pi \dots \pi$ , C-F... $\pi$ , C=O... $\pi$ , Cl-O... $\pi$ ).

We wstępie rozprawy Doktorant podał podstawowe informacje o chromenie i jego pochodnych oraz o strukturze kryształów, a w szczególności

o typowych oddziaływaniach w kryształach. Wstęp zaczyna się trochę niefortunnie, gdyż Autor podaje na Rycinie 1 wzór tylko jednego izomeru - 4*H*-chromenu, co jest o tyle dziwne, że pochodną drugiego izomeru, a więc 2*H*-chromenu, jest flawen, czyli 2-fenylochromen, od którego wywodzą się omawiane dalej we wstępie flawonoidy. Flawonoidy są najważniejszymi naturalnymi pochodnymi chromenu. Występują powszechnie w świecie roślinnym, gdzie między innymi stanowią o barwie kwiatów i owoców. Warto przypomnieć, że chemia chromenu i flawenu wiele zawdzięcza wynikom pionierskich badań wielkiego polskiego chemika - Stanisława Kostaneckiego, profesora chemii organicznej na Uniwersytecie w Bernie.

Celem pracy mgr. M. Wery było wyznaczenie struktur krystalicznych 12 związków, będących pochodnymi chromenu lub prekursorami układu benzopiranowego. Badane związki zostały zsyntezowane w dwóch ukraińskich zespołach naukowych, z którymi Katedra Chemii Fizycznej UG współpracuje. Są to zespoły dr. hab. Aleksandra Roshala z Uniwersytetu Charkowskiego, oraz dr. hab. Wasyla Pivovarenki z Uniwersytetu Kijowskiego. Z otrzymanych związków mgr. M. Wera na drodze żmudnej krystalizacji (ponad 500 prób) wyhodował monokryształy, które poddał badaniom dyfraktometrycznym. Związek **9** {2-[4-(dimetyloamino)fenylo]-3-hydrokso-4*H*-chromen-4-on} wykrył w dwóch różnych formach krystalicznych. Większość badanych związków krystalizowało w układzie jednoskośnym (8 w grupie przestrzennej  $P2_1/c$ , a 2 w grupie  $P2_1/n$ ). Dwa związki (**6** i **9II**) wykrył w układzie trójskośnym (grupa  $P1$ ), a związek **3** w układzie rombowym (grupa  $Pccn$ ). Uzyskane wyniki badań dyfraktometrycznych Doktorant poddał następnie obróbce komputerowej z użyciem oprogramowania SHELXS 97. Po udokładnieniu wyznaczonych struktur analizował planarność każdego ze związków. Na podstawie analizy średniokwadratowych odchyleń od planarności stwierdził On, że z wyjątkiem związku **11** [2-(4-fluorofenylo)2,3-dihydro-4*H*-chromen-4-on], pozostałe cząsteczki posiadają płaski szkielet benzopiranowy. Natomiast kąt dwuścienny między układem benzopiranowym (chinolinowym w związku **12**) a pierścieniem fenylovym mieścił się w przedziale  $3,3(1)^\circ$  -  $83,4(1)^\circ$ . Ta różnica w planarności całego układu pierścieniowego, jak słusznie uważa

Autor, powinna mieć istotny wpływ na właściwości fluorescence badanych związków.

Rozwiązane struktury krystaliczne badanych związków mgr. M. Wera analizował pod kątem oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych. Analizę tę oparł na kryteriach geometrycznych zaimplementowanych w programie PLATON. Wyniki analizy oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych wyznaczone dla badanych związków Doktorant skonfrontował z wynikami analiz 44 opublikowanych struktur krystalicznych innych związków zawierających szkielet flawonowy. Moim zdaniem ta szczegółowa analiza oddziaływań występujących w strukturach pochodnych chromenu wyznaczonych przez M. Werę jest najważniejszym wynikiem Jego badań. Większość badanych związków charakteryzuje się ułożeniem cząsteczek w sieci krystalicznej w formie jodełki, co wynika z oddziaływań typu  $\pi\cdots\pi$  oraz C-H $\cdots\pi$ . Analiza rozkładu odległości donor-akceptor w wiązaniach wodorowych O-H $\cdots$ O wykazała, że mieści się ona w zakresie 2,561(2) Å - 2,778(2) Å, z kolei wartość kąta płaskiego D-H $\cdots$ O wahała się między 102(3)° i 157(4)°. Średnie odległości między donorem atomu wodoru a akceptorem, w występujących w badanych związkach wiązaniach wodorowych, wzrasta w szeregu: O-H $\cdots$ O < C-H $\cdots$ O < C-H $\cdots\pi$ , natomiast wartość kąta D-H $\cdots$ A rośnie przeciwnie w podanym wyżej szeregu.

Z uwagi na fakt, iż większość badanych przez Doktoranta struktur została już opublikowana, czuję się przynajmniej częściowo zwolnionym od szczegółowej analizy każdej z wyznaczonych przez Niego struktur.

Rozprawę doktorską mgr. Michała Wery oceniam bardzo wysoko, zarówno ze względu na jej poziom merytoryczny, jak i jej stronę redakcyjną. Z drobnych uwag pragnę wymienić trzy:

- w tytule rozprawy zbędny jest fragment: "o właściwościach luminogennych", gdyż jej Autor nie bada tych właściwości;
- Autor nagminnie pisze odmiany obcych nazwisk kończących się na spółgłoskę z użyciem apostrofu; np. Berstein'a, zamiast Bersteina. Wręcz dziwnie wygląda napisanie: "offset'u", "offset'owej" (str. 33-34);
- po szczegółowym omówieniu każdej ze struktur, fragment podsumowujący należało oddzielić od tej analizy odpowiednim tytułem (str. 79).

Podsumowując pragnę stwierdzić, że rozprawa doktorska pt. "*Struktura krystaliczna związków wywodzących się od chromenu o właściwościach luminingennych*" spełnia wszystkie wymogi ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych, w związku z czym proszę Radę Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie mgr. Michała Wery do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Gdańsk, 11.11.2012 r.

  
Zbigniew Grzonka