



UNIWERSYTET GDAŃSKI



WYDZIAŁ CHEMII
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej



80-952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 18, ☎ (58) 523-5392, fax. (58) 523-5472, ✉ lech@chem.univ.gda.pl

<http://www.chem.univ.gda.pl>

Prof. dr hab. Lech Chmurzyński

OCENA

Rozprawy doktorskiej **mgr Damiana Trzybińskiego**

zatytułowanej:

„Struktura krystaliczna pochodnych akrydyny o właściwościach chemiluminogennych”

przedstawionej

Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego

celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych w zakresie chemii

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy badań struktur krystalicznych soli estrów fenylowych kwasu 9-karboksylo-10-metyloakrydyniowego z zastosowaniem metody rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów jako podstawowej a zarazem jedynej metody badawczej. Podstawowym zadaniem przeprowadzonych prac badawczych była, oprócz analizy struktury badanych soli, identyfikacja oddziaływań występujących pomiędzy elementami sieci krystalicznej.

Sole estrów fenylowych kwasu 9-karboksylo-10-metyloakrydyniowego stanowią interesującą klasę związków ponieważ ich kationy stanowią fragmenty chemiluminogenne znaczników chemiluminosencyjnych stosowanych w diagnostyce klinicznej. Istotnym jest, że modyfikacje strukturalne tych kationów wywierają znaczący wpływ na kinetykę procesów

WYDZIAŁ CHEMII UG

Wpłynęło dnia

26. 11. 2012

Podpis

TRi.plu

chemiluminescencji i ich efektywność. Dlatego też badania struktur tych indywidualności chemicznych są bardzo istotne.

Rozprawa doktorska mgr Damiana Trzybińskiego jest pracą o tyle nietypową, że jej struktura jest różna od tych charakterystycznych dla większości innych prac doktorskich, bo oprócz rozprawy właściwej w jej skład wchodzi suplementy w liczbie czternastu, którymi są publikacje dotyczące problematyki rozprawy doktorskiej, których współautorem (w zdecydowanej większości prac bo 12, pierwszym autorem) jest Kandydat. Wszystkie prace opublikowane zostały w czasopiśmie o obiegu międzynarodowym (z tzw. listy filadelfijskiej). 13 z nich opublikowanych zostało w *Acta Crystallographica E*, a tylko jedna z nich w innym czasopiśmie, a mianowicie *Journal of Molecular Structure*.

Z kolei struktura samej rozprawy właściwej jest już w zasadzie typowa; składa się ona z 5 rozdziałów, tj. wstępu (41 stron), celu pracy (2 strony), krótkiej części eksperymentalnej (3 strony), wyników i ich dyskusji (48 stron) oraz podsumowania i wniosków (4 strony). Tych pięć zasadniczych rozdziałów uzupełnionych jest bibliografią, streszczeniem oraz jego angielskim odpowiednikiem (abstract). Rozprawa liczy 101 stron (plus około 180 stron suplementu, tj. razem około 280 stron) i zawiera 129 cytowanych pozycji literaturowych.

W rozdziale pierwszym, tzn. wstępie, w pierwszej i drugiej jego części Kandydat omawia zjawisko chemiluminescencji, w szczególności w aspekcie wykorzystania pochodnych akrydyniowych w chemiluminescencyjnych metodach diagnostycznych stosowanych we współczesnej analityce klinicznej. W części trzeciej wstępu krótko omówiona jest metoda rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów, w czwartej – oddziaływania międzycząsteczkowe występujące w kryształach związków organicznych, a w piątej – w oparciu o analizę bazy CSD - struktury krystaliczne chemiluminogennych połączeń akrydyniowych. Całość części wstępnej pracy napisana jest w sposób logiczny i przejrzysty; czytelnik łatwo wprowadza się w trudną przecież omawianą tematykę. Mam tylko jedną uwagę formalną do tej części pracy – uważam iż z punktu widzenia logiki rozprawy część czwarta powinna poprzedzić część trzecią.

Cel pracy (rozdział drugi) został opisany w sposób wyjątkowo obszerny jak na opracowanie tego typu. Zyskała na tym szczegółowość przekazu, straciła przejrzystość.

W rozdziale trzecim – części doświadczalnej, krótko omówiony został sposób otrzymywania monokryształów oraz wykonywania pomiarów dyfraktometrycznych, a także rozwiązywania struktur.

Rozdział czwarty – wyniki i dyskusja – składa się z czterech części. W części pierwszej w sposób syntetyczny porównane zostały wybrane cechy geometryczne badanych soli akrydyniowych, takie jak długości wiązań, kąty walencyjne oraz kąty charakterystyczne opisujące wybrane cechy kationów 9-fenoksy karbonylo-10-metyloakrydyniowych – kąty A, B i C. W części drugiej dokonana została identyfikacja oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w sieciach krystalicznych badanych soli. Kandydat wysnuł wniosek, iż występują w nich słabe wiązania wodorowe typu C-H..O, C-H.. π oraz C-H..F, oddziaływania typu Y-X.. π (gdzie Y = C lub S a X = O lub atomy halogenów) oraz π .. π , jak również wiązania halogenowe. Ponadto w sieciach krystalicznych związków będących hydratami występują wiązania wodorowe typu O-H..O, w których rolę donora atomu wodoru pełnią cząsteczki wody. W części trzeciej opisana została analiza geometrii zidentyfikowanych oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w sieciach krystalicznych badanych soli akrydyniowych. Jego podsumowaniem jest analiza wpływu rodzaju atomów biorących udział w oddziaływaniach na geometrię występujących w badanych kryształach wiązań wodorowych, oddziaływań typu X..Y.. π oraz wiązań halogenowych. W ostatniej części przeprowadzona została z kolei analiza porównawcza architektury supramolekularnej sieci krystalicznej trifluorometasulfonianów 9-fenoksykarbonylo-10-metyloakrydyniowych. Kolejno opisane zostały sposoby upakowania związków krystalizujących w układach: trójskośnym, jednośkośnym oraz rombowym.

W rozdziale piątym znajduje się krótkie podsumowanie pracy oraz zestawione są wnioski. Pozwalają one stwierdzić, iż przeprowadzone w toku wykonywania pracy doktorskiej badania eksperymentalne pozwoliły na ustalenie struktury czternastu badanych trifluorometasulfonianów 9-fenoksykarbonylo-10-metyloakrydyniowych w krystalicznej fazie stałej. Zestawienie tych struktur z pozostałymi pięcioma znanymi strukturami tej klasy związków (wyznaczonymi uprzednio przez grupę badawczą prof. J. Błażejowskiego) pozwoliło na wieloaspektową analizę porównawczą reprezentatywnej, liczącej 19 związków grupy trifluorometasulfonianów 9-fenoksykarbonylo-10-metyloakrydyniowych oraz, w jej konsekwencji, na sformułowanie szeregu wniosków dotyczących interesujących cech strukturalnych i fizykochemicznych analizowanej grupy związków. Wymieniam te najistotniejsze:

1. Trifluorometasulfoniany 9-fenoksykarbonylo-10-metyloakrydyniowe tworząc sieć krystaliczną krystalizują w trzech układach krystalograficznych - trójskośnym, jednośkośnym oraz rombowym, w pięciu grupach przestrzennych.

2. Geometria kationów jest zróżnicowana. Wartości kątów charakterystycznych dla tej grupy indywidualów chemicznych (tzw. kątów A, B i C) są zależne od występującego układu krystalograficznego i grupy przestrzennej.

3. Kationy i aniony oraz cząsteczki wody w przypadku hydratów uczestniczą w różnorodnych oddziaływaniach międzycząsteczkowych. We wszystkich strukturach występują słabe wiązania wodorowe typu C-H..O. Mniej liczne są wiązania wodorowe typu C-H.. π oraz C-H..F, a wiązania typu O-H..O występują tylko w hydratách. Oddziaływania typu π .. π pierścieni aromatycznych sąsiednich rdzeni akrydiniowych występują w sieciach krystalicznych prawie wszystkich analizowanych związków – z wyjątkiem 2tBuPhX*. Oddziaływania typu Y-X.. π , najczęściej C-F.. π , występują w sieciach krystalicznych większości analizowanych struktur, a wiązania halogenowe, najczęściej typu C-F..F, są relatywnie nieliczne.

4. Tendencja do występowania różnorodnych oddziaływań międzycząsteczkowych jest funkcją układu krystalograficznego oraz typu upakowania jonów w kryształach.

5. Na geometrię analizowanych struktur wpływ posiada rodzaj atomów biorących w oddziaływaniach międzycząsteczkowych.

6. Wszystkie analizowane związki tworzą w kryształach struktury warstwowe. Jony związków (cząsteczki wody dla hydratów) upakowują się na kilka sposobów nawet w ramach tego samego układu krystalograficznego i grupy przestrzennej.

Przystępując do podsumowania oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej chciałbym jednoznacznie stwierdzić, iż w przypadku tego typu pracy pozycja recenzenta jest szczególnie trudna. Rozprawa jest oparta o 14 prac, które zostały opublikowane, a wcześniej zrecenzowane, w specjalistycznych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Należy więc założyć, iż struktury krystaliczne i występujące w nich oddziaływania międzycząsteczkowe zostały wyznaczone w sposób prawidłowy. A zatem zadanie recenzenta powinno ograniczyć się do oceny czy uzyskane wyniki zostały przeanalizowane w sposób logiczny i pozwalający na wyciągnięcie precyzyjnych wniosków oraz opisane w rozprawie w sposób przejrzysty, a przez to zrozumiały dla czytelnika. Myślę, iż powinnością recenzenta jest także postawienie pytania czy rozprawę tę można by zaprojektować i wykonać nieco inaczej, z zastosowaniem szerszej gamy metod badawczych. Stąd dwa pytania:

1. Czy kandydat rozważał wykorzystanie innych metod eksperymentalnych w celu wyznaczenia pełnej charakterystyki fizyko-chemicznej badanych związków?

2. Czy autor rozprawy nie uważa, że znalezione eksperymentalnie struktury warto by wyznaczyć również metodami teoretycznymi, stwarzając w ten sposób podstawy do korelacji wyników uzyskanymi tymi dwiema metodologiami?

Język rozprawy, w opinii recenzenta, jest bardzo precyzyjny, a pomimo tego czyta się ją z łatwością, powiedziałbym nawet, z przyjemnością. Zdarzają się drobne błędy typowo językowe typu nadmiernego stosowania przecinków, stosowania niefortunnych językowo zwrotów typu „donor/akceptor gęstości elektronowej” lub „1,5 razy czynnik drgań termicznych” czy nadużywania angielskojęzycznego słowa „molekuły” jak też angielskojęzycznego szyku wyrazów typu „zasadowe środowisko”. Wyraźna jest duża dbałość o formę i estetykę pracy. Daje się wyczuć duży zmysł przestrzenny i troska o dopracowanie szczegółów.

Z obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na kilka przykładowych niedociągnięć i błędów, jak również zadać pytania dotyczące tej pracy:

1. Czy na pewno część wstępną pracy można nazwać „częścią teoretyczną”? (str.7)
2. O jakim azotanie pisze autor na str. 8?
3. Produktem utleniania czego jest 10-metyloakrydan-9-on? (str.12)
4. Co autor rozumie przez „łagodne warunki”? (str.15)
5. Czy zdanie „Fakt, że takie wiązania wodorowe posiadają niewielką energię nie umniejsza ich roli, jaką pełnią one w strukturze krystalicznej” należy interpretować iż niską energię wiązań wodorowych należy traktować zawsze jako ich mankament?
6. Bardzo pozytywnie należy potraktować próbę tłumaczeń własnych podjętą przez autora rozprawy określeń typów ułożeń układów aromatycznych. Chciałbym jednak zwrócić uwagę na pewną niekonsekwencję. Jeśli *face to face* przetłumaczyć jako „płaszczyzna-płaszczyzna” to *face to edge* powinno być przetłumaczone konsekwentnie jako „płaszczyzna-krawędź”.(str. 31).
7. Czy na pewno fortunate jest sformułowanie pierwszego zdania rozdziału I.5? (str. 41)
8. Cel pracy (str.47) – „pochodne niepodstawione” – ile ich było?
9. Podsumowanie i wnioski (str. 92, p. 5). Jak rozumieć zdanie „Oddziaływania typu $\pi.. \pi$ są powszechne”?

Wszystkie te drobne uwagi nie zmieniają mojej pozytywnej opinii o przedstawionej mi do oceny rozprawie. Zawiera ona wymagane elementy nowości naukowej potwierdzone licznymi publikacjami naukowymi wchodzącymi integralnie w skład rozprawy doktorskiej. Z obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na bogaty dorobek ogólny kandydata, który

obejmuje 24 publikacje w czasopismach z listy filadelfijskiej i 17 komunikatów naukowych. Kandydat uzyskał i przeanalizował w sposób twórczy bardzo interesujące wyniki, które pozwoliły na określenie szeregu interesujących cech strukturalnych i fizykochemicznych trifluorometasulfonianów 9-fenoksykarbonylo-10-metyloakrydynowych.

Biorąc pod uwagę powyższe fakty stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane ustawą o tytule i stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. Ust. nr 65, poz. 595) oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. nr 204, poz. 1200, z dnia 22 września 2011 r.) a także zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony. Wnioskuje również do Rady Wydziału Chemii UG o wyróżnienie doktoratu mgr Damiana Trzybińskiego.

Gdańsk, 27 października 2012 r.

J. Chmura