



# 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, 25.09.2017

### RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr **Mariany Kozłowskiej**

zatytułowanej: „**Noncovalent interactions in the process of carbon nanotubes functionalization with diisocyanates and polyethylene glycol molecules**”

Rozprawa doktorska Pani mgr Mariany Kozłowskiej została wykonana pod kierunkiem dr hab. Pawła Rodziewicza i przedstawiona Radzie Naukowej Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku celem uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych.

Rozprawa doktorska mgr Mariany Kozłowskiej dotyczy współczesnych zagadnień chemii materiałowej, a mianowicie teoretycznego badania funkcjonalizowanych nanorurek węglowych w celu otrzymania materiału o pożądanych właściwościach. Rozprawa doktorska mająca odbiegający od typowego układ została przedstawiona na 175 stronach i składa się, oprócz podziękowań, abstraktu, streszczenia i wykazu publikacji, z rozdziałów, które stanowią wstęp do dysertacji: „Aim of research”, „Introduction”, „Noncovalent interactions”, „Carbon nanotubes”, „Diisocyanates and polyethylene glycol”, „Methods”. Na uwagę zasługuje fakt, iż każdy z tych podrozdziałów stanowi zwięzłe omówienie szerokiego zakresu zagadnień, z których każde mogłoby być przedmiotem odrębnej publikacji przeglądowej. Z

krótkiego, a zarazem wyczerpującego przedstawienia wspomnianych powyżej zagadnień, wyłania się umiejętność Autorki głębokiego zrozumienia opisywanych problemów, uporządkowania bogatej wiedzy literaturowej oraz odpowiedniego doboru cytowanej literatury. Wykaz cytowanych publikacji zawiera 446 pozycji. Kolejny rozdział rozprawy „Computational details” stanowi opis metodyki stosowanej podczas realizacji pracy doktorskiej. Niestety, czytelnik nie otrzymuje oczekiwanej w tym miejscu listy programów komputerowych używanych podczas wykonywania obliczeń. Kolejne fragmenty rozprawy stanowią opis otrzymanych rezultatów zakończony wnioskami. Z punktu widzenia czytelnika taki układ rozprawy doktorskiej, w której cel badań opisany jest na początku, jeszcze przed opisem badanych układów i zastosowanych metod jest mniej wygodny niż ten, w którym po części literaturowej i szczegółowym opisie przedmiotu badań następuje sformułowanie celów pracy. Należy jednak nadmienić, iż nietypowy układ rozprawy lepiej ilustruje opisywane zagadnienia lecz stawia przed piszącym większe wymagania dotyczące uporządkowania przedstawianego materiału. Rozprawa doktorska napisana jest poprawnym językiem z niewielką ilością drobnych uchybień, a na szczególne podkreślenie zasługuje bardzo starannie opracowana strona graficzna dysertacji zawierającej liczne, wieloelementowe rysunki przedstawione w ujednolicony sposób.

Na szczególne podkreślenie zasługuje dobór przedmiotu badań zrealizowanych w rozprawie mgr Mariany Kozłowskiej. Nanorurki węglowe, szczególnie w wersji funkcjonalizowanej oraz ze świadomie wprowadzonymi defektami stanowią od kilkunastu lat przedmiot zainteresowania chemii materiałowej a ich właściwości pozwalają mieć nadzieję na wyprodukowanie w najbliższym czasie nowych materiałów o pożądanym właściwościach. Metodą badawczą użytą w pracy były obliczenia teoretyczne. Optymalizacja badanych cząsteczek poprzedzona była starannym doбором metody oraz bazy funkcyjnej, podobnie jak i obliczenia przeprowadzone metodą dynamiki molekularnej. Wyjaśnienia wymaga jednak fakt, dlaczego użyta została poprawka na dyspersję GD2 a nie GD3. Wszechstronność podjętych badań podkreślają uzyskane wyniki analizy teoretycznej, z której Autorka w kolejnym etapie badań generuje oczekiwane właściwości materiałowe, między innymi, właściwości elektronowe badanych nanorurek węglowych.

Do analizy słabych oddziaływań w badanych układach zostały użyte metody QTAİM i NCI. Niestety, metody te zostały jedynie krótko omówione w rozdziale zatytułowanym „Noncovalent interactions”. Badanie wiązań wodorowych typu C-H $\cdots$ O ograniczyło się do

stwierdzenia, iż wartość gęstości elektronowej i jej Laplasjanu spełniają kryteria dla występowania wiązań wodorowych. Zamieszczone w tabeli 8.1 dodatnie wartości Laplasjanu gęstości elektronowej wskazują na obecność oddziaływań zamkniętopowłokowych lecz nie ilustrują w sposób pełny siły oddziaływania. Niestety, nie zostały wzięte pod uwagę inne kryteria występowania wiązań wodorowych zaproponowane w pracy Popeliera cytowanej w rozprawie pod numerem 159. W badaniu słabych wiązań wodorowych niemniej ważna od gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania jest liniowość ścieżki gradientu odpowiadającej słabemu oddziaływaniu, eliptyczność gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania oraz odległość punktu krytycznego wiązania od punktu krytycznego pierścienia. Również i inne parametry gęstości elektronowej używane w metodzie QTAİM wymienione w pracy Popeliera powinny być uwzględnione podczas analizy słabych wiązań wodorowych. Analiza wspomnianych parametrów pozwoliłaby na wyeliminowanie słabych oddziaływań niespełniających kryteriów dla wiązania wodorowego, które są jednak rejestrowane przez metodę NCI. Porównanie wyników obu metod pozwoliłoby na precyzyjne określenie charakteru oddziaływań, co jest szczególnie ważne dla wiązań wodorowych typu C-H $\cdots$ O, które bardzo często co do swojej istoty są oddziaływaniami dyspersyjnymi. Podobnie bardziej wszechstronna analiza oddziaływań C-H $\cdots$  $\pi$  pozwoliłaby głębiej wniknąć w ich istotę.

Podniesione przeze mnie kwestie i wątpliwości nie obniżają w żaden sposób ogólnej oceny rozprawy, która jest bardzo pozytywna. Niezależnie od aktualności i ważności tematyki podjętej w pracy doktorskiej Pani mgr Mariany Kozłowskiej oraz otrzymanych rezultatów dających nadzieję na wprowadzenie do użytku nowych materiałów na szczególne podkreślenie zasługuje wielorakość używanych przez Nią metod teoretycznych, co stanowi dobre przygotowanie do dalszej pracy naukowej. Na uwagę zasługuje również fakt, iż oprócz pięciu publikacji stanowiących przedmiot rozprawy, Doktorantka opublikowała również prace dotyczące innych zagadnień, co pokazuje Jej pracowitość i wszechstronność zainteresowań badawczych. Również wiele doniesień konferencyjnych, w tym przedstawione osobiście wystąpienia ustne prezentowane na konferencjach międzynarodowych stanowi potwierdzenie nie tylko wielkiej aktywności naukowej, lecz również doskonałego przygotowania merytorycznego oraz szerokich zainteresowań.

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 Biologii i Chemii Uniwersytetu w Białymstoku o dopuszczenie mgr Mariany Kozłowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Stawiam ponadto wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Mariany Kozłowskiej, gdyż rozprawa ta świadczy o dużej wiedzy i wysokich umiejętnościach Autorki. Sprostanie trudnemu zagadnieniu wykonania obliczeń dla dużych układów molekularnych wskazuje na doskonałe opanowanie warsztatu, co w przyszłości będzie skutkowało możliwościami prowadzenia dalszych badań.

Uniwersytet Medyczny we Wrocławiu  
KATEDRA I ZAKŁAD CHEMII ANALITYCZNEJ  
kierownik  
*Irena Majerz*  
prof. dr hab. Irena Majerz

WPLYNĘŁO DO DZIEKANATU  
Białystok, dnia 28.08.2017.