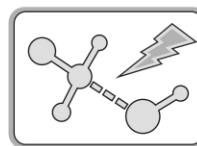




UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



Grupa Badawcza
Dynamiki Strukturalnej
www.photocrystallography.eu

dr hab. Katarzyna N. Jarzemska, prof. ucz.

(e-mail: katarzyna.jarzemska@uw.edu.pl, tel.: +48 886 617 751)

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska

Warszawa, 3 października 2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra inż. Adriana Mermera „Rozkład gęstości elektronowej w fosforanach i fosfonianach organicznych”

Pan mgr inż. Adrian Mermer przedstawił do recenzji rozprawę doktorską wykonaną pod kierunkiem prof. Przemysława Starynowicza na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Celem pracy było określenie źródeł energii wydzielanej w trakcie hydrolizy fosforanów, a także różnic w tym zakresie między związkami z tej grupy, poprzez wyznaczenie i analizę rozkładu gęstości elektronowej w wybranych modelowych związkach.

Doktorant niewątpliwie podjął tematykę ważną poznawczo. Grupa fosforanowa ma bowiem fundamentalne znaczenie dla przebiegu kluczowych procesów życiowych, a dogłębne zbadanie natury wiązań chemicznych, w tym poprzez analizę rozkładu gęstości elektronowej, w jej obrębie, może nam pomóc lepiej zrozumieć istotę jej aktywności. Co więcej, Pan Mermer w ramach swoich badań postawił sobie za cel również weryfikację stosowalności powszechnie używanego modelu Hansena-Coppensa do analizy rozkładu gęstości elektronowej w grupie fosforanowej, w szczególności do modelowania subtelnych efektów w tym fragmencie cząsteczkowym.

Opis rozprawy i uwagi edytorskie

Rozprawa doktorska Pana Adriana Mermera ma formę klasyczną. Część dotycząca wyników własnych opatrzona została obszernym wstępem literaturowym na temat fosforanów, począwszy od znaczenia tych związków po badania krystalograficzne (ok. 60 str.), oraz opisem metodyki stosowanej w analizie rozkładu gęstości elektronowej, wyznaczonej eksperymentalnie i teoretycznie, w cząsteczkach i kryształach (ok. 30 str.). W trzecim, jednostronicowym rozdziale zaprezentowane są zwięźle cel i zakres pracy. Rozdziały czwarty i piąty stanowią rdzeń rozprawy, tj. zawierają odpowiednio opis wykonanych badań (ok. 30 str.) oraz dyskusję uzyskanych wyników (ok. 30 str.). Część merytoryczną zamyka krótkie podsumowanie najważniejszych osiągnięć projektu doktorskiego. Dysertacja zawiera przydatny wykaz używanych w pracy skrótów oraz



szeroką i przekrojową bibliografię (520 pozycji literaturowych), obejmującą zarówno artykuły pionierskie, jak i nowe publikacje czy też odpowiednie podręczniki. Do dysertacji załączone są także dodatkowe materiały w postaci innych metod doświadczalnych (załącznik I), zestawienia danych dla nieopublikowanego w literaturze związku Ca·PEP (załącznik II) i kopie opublikowanych prac (załącznik III). Rozprawa nie zawiera streszczeń w żadnym języku (takowe zamieszczone są na stronie Wydziału Chemii UW). Cały dokument z wyłączeniem publikacji naukowych napisany jest w języku polskim i liczy ok. 220 str.

Rozprawa napisana jest dobrze pod względem językowym i stylistycznym, choć podczas lektury odnosi się wrażenie, że jej strony są wręcz przeładowane treścią. Mimo objętości tekstu, zdarzają się jedynie nieliczne literówki, czasem niejasne czy też niezgrabne sformułowania. Należy nadmienić, że całość dokumentu jest przygotowana dość starannie. W głównej części pracy zauważyłam jedynie drobne usterki techniczne, natomiast pewne poważniejsze problemy z formatowaniem dotyczą tylko załącznika z kopiami artykułów naukowych (artykuł nr 2 w zał. III jest praktycznie nieczytelny). Czarno-białe rysunki, nie zawsze wyraźne, utrudniają nieco analizę pracy. Wymienione mankamenty nie zakłócają jednak ogólnego dobrego wrażenia.

Praca doktorska ma logiczną i przejrzystą strukturę. Wstęp literaturowy i opis metodyki zdają się nazbyt rozbudowane, natomiast z pewnością stanowią pełne detali wprowadzenie do tematyki projektu doktorskiego i solidną podstawę do zrozumienia metod modelowania i analizy rozkładu gęstości elektronowej. We wstępie dowiadujemy się o znaczeniu fosforanów, ich roli jako nośników energii w organizmach żywych i w rozwoju medycyny. Dalej Autor wprowadza nas w tematykę właściwości fizykochemicznych fosforanów organicznych z akcentem na zagadnienie hydrolizy tych związków i jej entalpii swobodnej, co jest ściśle związane z tematyką projektu doktorskiego. Pan Mermer dość szczegółowo dyskutuje także strukturę elektronową grupy fosforanowej. Wstęp kończy się podrozdziałem zatytułowanym „Badania krystalograficzne”. W części tej wylistowane są dotychczas przeprowadzone i opublikowane badania rentgenograficzne kwasów fosfoenolopirogronowego i fosfoglikolowego oraz ich soli wraz z krótkim podsumowaniem typowych cech struktur krystalicznych takich związków. Dodatkowo zamieszczony jest komentarz dotyczący problematyki eksperymentalnego wyznaczania rozkładu gęstości elektronowej w ogólności (część 1.4.1.2). Informacje tu zawarte wraz z cytowaną literaturą zaznajamiają czytelnika z elementami metodyki udokładniania rozkładu gęstości elektronowej, w szczególności z możliwościami i ograniczeniami używanych formalizmów. Wydaje się jednak, że te treści w dużej mierze mogłyby zostać przeniesione do rozdziału drugiego, już po wprowadzeniu do modeli gęstości elektronowych używanych w krystalografii (podrozdział 2.2). Te ostatnie są bowiem przydatne do zrozumienia dyskutowanych w podrozdziale 1.4.1.2 kwestii.



Część metodyczną pracy można uznać za dobre kompendium wiedzy o teorii QTAIM (*ang.* quantum theory of atoms in molecules) R. F. W. Badera i jej dalszych modyfikacji. Pan Mermer wychodzi z definicji gęstości elektronowej i dalej rozwija temat w sposób szczegółowy; w moim odczuciu, momentami wręcz zbyt szczegółowy, jak na rozprawę doktorską. Autor omawia kolejno operator gradientu, laplasjan, punkty krytyczne wiązań, lokalne gęstości energii i zależności między nimi, punkty koncentracji ładunku. Przechodzi następnie do klasyfikacji wiązań chemicznych w oparciu o różne metody, z których warto wymienić metodę Espinosy-Lecomte'a klasyfikacji wiązań wodorowych i wyznaczania ich energii. Autor opisuje też lokalne i scałkowane wielkości, z których ważne są m.in. ładunki atomowe Badera ($Q_i = Z_i - \int \rho(\mathbf{r}) dV$, całkowanie rozciąga się po i -tym tzw. basenie atomowym). Autor stwierdza, że z uwagi na rozciąganie się gęstości elektronowej do nieskończoności trzeba przyjąć pewne odcięcie na wartościach gęstości, co jednak powinno być stosowane jedynie dla cząsteczek izolowanych, a nie dla cząsteczek „wyjętych” z kryształów, gdy model multipolowy był udokładniany dla kryształu. W tym ostatnim przypadku budujemy klaster i baseny atomowe określamy na podstawie otoczenia w kryształ (program *XDPROP* z pakietu *XD* nie robi tego automatycznie, natomiast *TOPXD* już tak). Następnie Pan Mermer wprowadza metody modelowania eksperymentalnej gęstości elektronowej. Autor opisuje wpraw standardowy model IAM (*ang.* independent atom model), potem przechodzi do formalizmu κ (tj. „kappa”), a następnie przedstawia do niedawna najczęściej stosowany model N. H. Hansena i P. Coppensa. Rozdział kończy się uwagami dot. poprawek eksperymentalnych, zastosowania serwera SHADE (*ang.* simple hydrogen anisotropic displacement estimator), wzmianką o analizie gęstości resztkowej i uwagą, że do analiz porównawczych można użyć też obliczeń teoretycznych (konkretnie metody funkcjonału gęstości, DFT, *ang.* density functional theory). Pan Mermer wspomina też o metodzie lokalizacji wiązań NBO (którą oczywiście można stosować niezależnie od DFT, mimo tego, co sugeruje struktura rozdziału), która czasami pozwala na prostszą „chemiczną” interpretację rozkładu gęstości elektronowej, szczególnie w kontekście efektów nakładania się orbitali itp. W tym rozdziale oczekiwałabym nieco większego zrównoważenia dyskusji poszczególnych zagadnień. Oczywiście jasnym jest, że kwestia analizy rozkładu gęstości jest kluczowa, jednakże metodyka obliczeń teoretycznych została, moim zdaniem, zbyt zdawkowo potraktowana.

Krótki rozdział trzeci traktuje o celu rozprawy i przedstawia jej zakres. Autor stawia sobie pytania o źródło energii wydzielanej w trakcie hydrolizy fosforanów organicznych, a także o przyczynę różnic w tym zakresie między związkami z tej rodziny. Poznanie natury kluczowych wiązań w takich cząsteczkach jest niezbędne do zrozumienia procesów przemiany energii w przyrodzie z ich udziałem. Autor zamierza przybliżyć nas do zrozumienia właściwości fosforanów w powyższym kontekście poprzez popartą obliczeniami kwantowymi analizę



rozkładu gęstości elektronowej w wybranych modelowych układach zawierających grupę fosforanową, tj. w kryształach monoestrów fosforanowych i ich analogów fosfonianowych; $\text{NH}_4\cdot\text{PG}$ i $\text{Ca}\cdot\text{PEP}$, PGK i $2\text{NH}_4\cdot\text{PEP}$, MPCa i MPLi (oznaczenia zaczerpnięte z rozprawy). Pan Mermer zastanawia się, czy rozkład gęstości elektronowej w tych cząsteczkach odzwierciedla w jakiś sposób różnice w entalpii swobodnej hydrolizy tych układów, jak również zamierza sprawdzić, czy powszechnie stosowany model Hansena-Coppensa jest adekwatny w tym przypadku.

Rozdział czwarty zawiera opis przeprowadzonych badań. Kolejno omawiane są wyniki uzyskane dla układów wymienionych w poprzednim akapicie MPCa i MPLi (część 4.2.1), PGK (część 4.2.2), $\text{NH}_4\cdot\text{PEP}$ i $2\text{NH}_4\cdot\text{PG}$ (część 4.2.3), a w końcu $\text{Ca}\cdot\text{PEP}$ (cały podrozdział 4.3). Autor zaznacza, że jedynie wyniki badań zrealizowanych dla ostatniego związku nie zostały opublikowane. Pozostałe z nich zostały wcześniej opisane w artykułach naukowych na łamach czasopism *Acta Crystallographica Section B* oraz *RSC Advances*, których kopie są załączone do niniejszej rozprawy. Każdy badany związek Pan Mermer opisuje wg założonego klucza. Wpierw przedstawia, co wiadomo na temat danych strukturalnych danego układu (czy struktura krystaliczna była już znana czy nie itd.), następnie przechodzi do opisu zebranych danych wysokorozdzielczych oraz sposobu ich udokładniania za pomocą modelu multipolowego Hansena-Coppensa. W dalszej kolejności Autor analizuje dość szczegółowo własności uzyskanego rozkładu elektronowego w punktach krytycznych wiązań i wzdłuż wiązań, a także ładunki Badera. Zgodnie z założeniami projektu doktorskiego, szczególny nacisk położony jest tutaj na własności wiązań P–O i P–C, jak również na oddziaływania z odpowiednimi kationami Ca^{2+} , K^+ i Li^+ . Pan Mermer wyniki doświadczalne porównuje z wartościami uzyskanymi z metod teoretycznych, dzięki czemu może do pewnego stopnia ocenić ich wiarygodność. Warto zaznaczyć, że w przypadku związków $\text{NH}_4\cdot\text{PEP}$ i $2\text{NH}_4\cdot\text{PG}$, opublikowanych w czasopiśmie *RSC Advances*, rozważania są szersze. Przede wszystkim bardziej rozbudowana jest analiza obliczeniowa. Autor rozpatruje 15 różnych modelowych układów zawierających grupę PO_3H i analizuje dokładnie nakładanie się orbitali poszczególnych atomów. W konsekwencji, Pan Mermer ocenia, że energia hydrolizy może być w pewnym przybliżeniu odczytywana z parametrów topologicznych otrzymanych metodami modelowania rozkładów gęstości. W związku z faktem, że związek $\text{Ca}\cdot\text{PEP}$ nie został wcześniej opublikowany, podrozdział 4.3 jest znacznie obszerniejszy od pozostałych, a analiza jest przedstawiona w podobny sposób, jak to miało miejsce w opisanych wcześniej publikacjach. W tym przypadku Pan Mermer m.in. sprawdza dwa modele multipolowe (oktMM i heksMM), porównuje je ze sobą i z obliczeniami teoretycznymi. Z rozważań wynika, że model heksMM jakościowo lepiej koreluje z wynikami obliczeń teoretycznych, natomiast trudno



ocenić, czy to przekłada się na lepsze odzwierciedlenie cech fizycznych grupy fosforanowej. Jest to wyjście do dalszych analiz opisanych w kolejnym rozdziale.

Rozdział piąty jest rozwinięciem dyskusji wyników przedstawionych oddzielnie dla każdego układu w rozdziale czwartym. Poświęcony jest on głównie strukturze elektronowej fosforanów organicznych. Autor porównuje tu lokalne parametry topologiczne dla wiązań P–O w związkach badanych i w kontekście pokrewnych wyników literaturowych. Próbuje skorelować te wielkości w grupie analizowanych układów z odległością międzyjądrową atomów fosforu i tlenu. W ten sposób ocenia naturę wiązania P–O w zależności od jego długości. Przy okazji czyni ciekawe obserwacje dla modeli octMM i heksMM. W tym rozdziale Pan Mermer przeprowadził także analizę przestrzennego rozkładu gęstości w oparciu o wyniki otrzymane dla Ca·PEP. Szczególnie wnikliwie analizuje rozkład gęstości elektronowej wokół atomu fosforu i różnice w obszarach wiązań z poszczególnymi atomami tlenu w obrębie grupy fosforanowej. Rozdział i dyskusję Autor zamyka rozważaniami na temat genezy entalpii swobodnej hydrolizy fosforanów i jej związkiem z rozkładem gęstości elektronowej. Z prowadzonych analiz wynika, że stabilizacja chmury elektronowej wiązania estrowego P–O_e i jego wzmocnienie w produktach, wraz z ze zmianami energii wolnych par elektronowych odpowiedników estrowego atomu tlenu, mają największy udział w procesie uwalniania energii na skutek hydrolizy związku.

Jednostronicowy rozdział szósty jest zwięzłym i konkretnym podsumowaniem najważniejszych według Autora osiągnięć pracy doktorskiej. Zawiera on pięć głównych wniosków płynących z przeprowadzonych badań dotyczących: charakteru wiązania P–O określonego na podstawie cech rozkładu gęstości elektronowej, genezy hydrolizy w powiązaniu ze strukturą elektronową i parametrami topologicznymi rozkładu gęstości elektronowej, analizy natury par elektronowych atomów tlenu w grupie fosforanowej, a w końcu występowania lokalnych akumulacji gęstości elektronowej w obszarach bliskich dwusiecznych kątów O–P–O.

Merytoryczna ocena rozprawy

Jak już zostało wspomniane, tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy aktualnych i ważnych zagadnień związanych z magazynowaniem i przemianą energii w organizmach żywych. Z tego względu przeprowadzone badania są na pewno ważne i interesujące poznawczo. Z kolei wybrana przez Autora metodyka, czyli zastosowane techniki analizy rozkładu gęstości elektronowej wymodelowanej z użyciem formalizmu Hansena Coppensa na podstawie wysokorozdzielczych danych dyfrakcyjnych, jest obecnie uznawana za standardową. Z tego względu wyniki przedstawionych prac badawczych opublikowano w dobrych, ale nie najlepszych, czasopismach branżowych – *Acta Crystallographica Section B* i *RSC Advances*. Pewną nowością w rozprawie



doktorskiej jest przedstawienie podobnej, ale szerszej analizy dla związku Ca·PEP (dodatkowo analiza przestrzennego rozkładu gęstości).

Ze względu na fakt, że większość wyników została zrecenzowana i wcześniej opublikowana, skupię się tu na zagadnieniach, które mnie osobiście zastanowiły i które być może wymagałyby szerszej dyskusji czy dodatkowych analiz. W związku z tym, że do rozprawy nie załączono żadnych plików CIF, ani parametrów udokładnień multipolowych (nie są dostępne w załącznikach do pracy – parametry udokładnień odzyskałam w kilku przypadkach z materiałów załączonych on-line do publikacji), nasuwają mi się, jako osobie zaangażowanej w podobne eksperymenty, następujące pytania:

1. W jaki sposób była traktowana lokalna symetria i podobieństwo chemiczne atomów w modelu Hansena-Coppensa? Autor rozprawy nie odwołuje się tutaj do najnowszych prac R. Herbst-Irmer, w których analizy tego typu były prowadzone i pokazywały, że model multipolowy można dość łatwo „przeparametryzować” (zwracam jednak uwagę na fakt, że Pan Mermer poprawnie i konsekwentnie redukuje liczbę parametrów κ i κ'). Szybka analiza niektórych danych, które zgrałam z materiałów dodatkowych do publikacji, pokazuje, że duża liczba populacji multipolowych jest równa zero z dokładnością do estymowanego odchylenia standardowego. W rozprawie brak jest komentarza na ten temat. W przypadku danych dla związku Ca·PEP nie podano wszystkich parametrów multipolowych w tabeli w zał. II, jak również kodu w bazie Cambridge Structural Database, jeśli dane strukturalne zostały tam zdeponowane.

2. W dwóch przypadkach (jony wapnia i potasu w strukturach odpowiednio MPCa i PGK) Autor wspomina o udokładnieniu parametrów anharmonicznych. Brak jest jednak głębszego zastanowienia się nad tym, czy te parametry faktycznie opisują anharmoniczność drgań, czy też jedynie pozwalają na „wypłaszczenie” mapy gęstości resztkowej. Oczywiście sprawę w pewnym stopniu wyjaśniłyby np. pomiary w bardzo niskiej temp. (np. 10 K), jak to zostało wspomniane we wstępie do rozprawy (część 1.4.1.2), ale, jak rozumiem, nie zostało przeprowadzone ze względów aparaturowych. Brakuje tutaj „chemicznej” refleksji nad tym, czy anharmoniczność na tych atomach może występować, czy nie; czy też, dlaczego jej nie widać w przypadku innych atomów. Nie ma też wzmianki o tym, jak wyglądała np. mapa gęstości resztkowej dla wysokokątowych danych przed udokładnieniem parametrów anharmonicznych Grama-Charliera (jest to często dobrym wyznacznikiem tego, czy obserwowane efekty wynikają w istocie z drgań atomowych).

3. Bardzo istotnym aspektem z punktu widzenia udokładniania danych wysokorozdzielczych z użyciem modelu multipolowego jest zastosowanie odpowiedniego czynnika rozpraszania. Pan Mermer przeprowadził tutaj dyskusję użytych funkcji radialnych dla atomów fosforu i odniósł się do prac Espinosy i Lecomte'a. Jednakże, nie wspomniał wiele o czynnikach rozpraszania dla atomów/jonów wapnia, potasu i litu. W pierwszej opublikowanej



pracy dla jonów wapnia i litu użyto w udokładnieniu populacji dipolowych, natomiast w drugiej z prac dla jonu potasu zrezygnowano w ogóle z populacji multipolowych. Czym jest to umotywowane? Wszak potas ma większą polaryzowalność niż lit. Z kolei w przypadku najnowszej analizy Ca·PEP Autor znowu używa jedynie sferycznego czynnika rozpraszania dla wapnia. Podobnie, Autor nie wspomina ani o tym, czy stosował jonowe czy „neutralne” czynniki rozpraszania dla tych atomów (ładunki Badera sugerują pierwszą opcję), ani o tym, które elektrony zostały zaliczone do rdzenia, a które do sfery walencyjnej tych atomów. Od tego wyboru w znacznej mierze zależą wyniki całej analizy rozkładu gęstości, a wobec raczej niewielkiej objętości komórki elementarnej w badanych układach, nie mamy pewności, który z czynników rozpraszania jest *de facto* lepszy. Komentarz tutaj byłby pożądanym. Podobne pytanie nasuwa się w przypadku struktur z przeciwjonem NH_4^+ , którego ładunek został na sztywno ustalony jako +1. Jak zachowywałyby się udokładniany model, gdyby dodatkowego więzu na ładunek fragmentu amoniowego nie było?

4. Wielkości niektórych z mierzonych kryształów są spore, jak na badania wysokorozdzielcze typu „charge density” (np. wymiary liniowe > 0,4 mm). Być może należałoby się w takich przypadkach zastanowić, czy, wobec obecnych pików gęstości resztkowej, niektóre poprawki (np. na absorpcję lub skalowanie) dało się wykonać lepiej/inaczej (czasami metoda procesowania danych szalenie wpływa na jakość danych w udokładnieniu multipolowym). Jest to szczególnie ważne, gdy piki gęstości resztkowej są większe niż przyjęty standard ok. $\pm 0,3 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ (niektórzy nawet twierdzą, że residua nie powinny przekraczać $\pm 0,15\text{--}0,20 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ dla struktur czy fragmentów *stricto* organicznych). Komentarz byłby tutaj mile widziany.

Dalej przedstawię kilka bardziej ogólnych uwag. W kontekście historycznym trudno nie zauważyć (przy tak dużej szczegółowości opisów we wstępie), że Autor pominął np. cytowania bardzo wczesnych prac np. B. Dawsona, R. J. Weissa czy K. Kurki-Suonio. Jest to oczywiście uwaga generalna, niewpływająca na ocenę rozprawy, szczególnie, że faktycznie model Hansena-Coppensa okazał się najpopularniejszy (też dzięki rozwojowi stosownego oprogramowania – programy *XD* lub *MOPRO*). Niemniej ciekawe by było dowiedzieć się z rozprawy, dlaczego akurat model multipolowy okazał się tak popularny, a nie np. inne modele oparte na metodach kwantowo-mechanicznych (patrz inne prace P. Coppensa, ale też i L. Massy, P. Mallinsona lub S. Howard), zaproponowane zanim jeszcze D. Jayatilaka i in. wprowadzili modele pozwalające efektywnie udokładniać funkcję falową z tzw. więzami eksperymentalnymi z użyciem mnożników Lagrange'a. Z drugiej strony, dość szczegółowo (jak na załącznik do rozprawy) opisane są wszystkie tzw. banki pseudoatomów, UBDB, INVARIOM i ELMAM, z których Autor nie korzysta. Pozytywnie jednak odbieram opisanie w zał. I modelu Hirshfelda i zastosowania wirtualnych atomów (znaczy to, że Pan Mermer zdecydowanie zgłębił literaturę przedmiotu). W przypadku



Ca·PEP, który jest analizowany na potrzeby rozprawy doktorskiej, a jednocześnie zapewne kilka lat po opublikowaniu pozostałych wyników, Autor sięga po narzędzia do analizy przestrzennej rozkładu gęstości elektronowej w kryształach z użyciem metod topologicznych: laplasjan gęstości elektronowej, mapy zredukowanego gradientu gęstości (*ang.* reduced density gradient) czy DORI (*ang.* density overlap regions indicator). Szkoda, że podobne analizy nie zostały przeprowadzone dla pozostałych układów. Mogłyby one ujawnić w większym stopniu różnice w rozkładach gęstości pomiędzy różnymi cząsteczkami, a także pokazałyby, czy obserwacje, jak np. te dotyczące małych kumulacji gęstości w obszarach dwusiecznych kątów O–P–O, są powszechne dla fosforanów. W chwili obecnej jest to jednostkowy wynik, cenny jednakże poprzez fakt porównania dwóch modeli multipolowych – octMM i heksMM. Pan Mermer słusznie zauważa, że elastyczność modelu w dość znaczący sposób potrafi wpływać na wyniki analiz rozkładu gęstości elektronowej.

Za szczególne cenne w rozprawie uznaję próby odgadnięcia, w jaki sposób różne parametry mogą być ze sobą skorelowane. W pracy opublikowanej w czasopiśmie *RSC Advances* Autor stwierdza, że energia hydrolizy może być odczytana z modelu gęstości elektronowej (wyznaczonego teoretycznie lub eksperymentalnie). Pan Adrian Mermer nie ustaje w wysiłkach i prowadzi analizy dalej, w kierunku skorelowania różnych parametrów (długości wiązań, lokalne gęstości energii, wartości gęstości elektronowej w punktach krytycznych wiązań, energie orbitalne, itp.), w celu znalezieniu zależności łączących parametry, które da się obliczyć, z tymi, które da się zmierzyć metodami chemii fizycznej (entalpia swobodna hydrolizy). Uważam, że takie analizy empiryczne, choć przybliżone, są bardzo cenne w chemii i technologii chemicznej. W konsekwencji, poza wymiarem teoretycznym (patrz prace grup Lecomte'a czy Woźniaka) traktujących o tzw. kontinuuach oddziaływań, praca Pana Mermera ma wymiar potencjalnie praktyczny.

Pewnym mankamentem jest to, że prezentowane wyniki zostały w większości opublikowane 8–12 lat temu i wydaje się, że nieco straciły na swojej aktualności. W tym kontekście warto się zastanowić, czy nowsze podejścia do analizy rozkładu gęstości elektronowej (np. XCWR, *ang.* X-ray-constrained wavefunction refinement) w kryształach rzuciłyby nowe światło na kwestie związane z naturą wiązań w tych lub podobnych cząsteczkach.

Podsumowując, rozprawa została przygotowana starannie. Autor włożył wiele pracy w solidny przegląd literatury i opis metodyki powiązanej z projektem doktorskim. Jakość pomiarów rentgenograficznych jest wysoka, a ich analiza wnikliwa. Stawiane pytania są ważne i Pan Adrian Mermer stara się zrobić wszystko, w celu zrozumienia natury elektronowej fosforanów i ich funkcji w przyrodzie, za pomocą narzędzi, które posiada (wysokorozdzielcza



krystalografia i modelowanie teoretyczne). Ponadto dokonuje próby korelacji parametrów gęstości z danymi termodynamicznymi, co ma wymiar praktyczny. Pan Mermer uzyskał m.in. bardzo ciekawe wyniki dotyczące korelacji energii hydrolizy estrów fosforanowych z ładunkiem Badera estrowego atomu węgla i właściwościami topologicznymi wiązania C-O_e. Oczywiście niektóre rzeczy można by zrobić nieco inaczej, czy pewne aspekty dodatkowo zweryfikować, natomiast rozprawa z pewnością stanowi cenne źródło wiedzy. W świetle powyższego, stwierdzam, że oceniana praca doktorska spełnia warunki stawiane przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. poz. 595, z późn. zm.) i kieruję wniosek do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie mgr inż. Adriana Mermera do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Katarzyna N. Jarzemska