



IChF

Instytut Chemii Fizycznej PAN

Warszawa, 16.05.2021 r.

Prof. dr hab. Marek Tkacz

Recenzja pracy doktorskiej mgr Szymona Sobczaka:

High-pressure Reactions as a Method for the Synthesis of New Materials

Wysokociśnieniowe reakcje jako metoda syntezy nowych materiałów

wykonanej w Zakładzie Chemii Materiałów Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie, w jaki sposób wysokie ciśnienie może indukować pewne reakcje chemiczne, przemiany fazowe i wpływać na ich kinetykę. Promotorem pracy był prof. dr hab. Andrzej Katrusiak - pionier w Polsce badań metodą wysokociśnieniowej dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach różnych materiałów.

Tematyka pracy wpisuje się w najnowsze trendy badań poszukiwania nowych materiałów o potencjalnym zastosowaniu w praktyce. Dobitym przykładem może być szeroki front badań zarówno teoretycznych jak i eksperymentalnych syntez związków o wysokiej zawartości wodoru - głównie wodorków - ze względu na ich potencjalne wysokotemperaturowe nadprzewodnictwo, jaki obserwujemy w ostatnich kilku latach. Największym jak dotąd osiągnięciem w dziedzinie wysokociśnieniowych produkcji nowych materiałów jest niewątpliwie otrzymanie diamentu przez Tracy Halla w 1955 roku, chociaż pierwszeństwo syntezy jest kwestionowane przez szwedzką grupę, ASEA. Nie jest to efekt wpływu ciśnienia na reakcję chemiczną a na indukowaną ciśnieniem przemianę fazową. Ogromny wpływ na rozwój badań wysokociśnieniowych wywarły prace Bridgmana i Drickamera pokazujące nie tylko możliwości nowych technik badawczych, ale także efekty wpływu ciśnienia na strukturę elektronową i krystalograficzną materiałów. Były to badania głównie o charakterze fizycznym, ale stworzyły podwaliny dla nowoczesnej chemii zwłaszcza w obszarze syntez związków nieorganicznych jak i organicznych.

Praca doktorska mgr Szymona Sobczaka **“High-pressure Reactions as a Method for the Synthesis of New Materials”** Wysokociśnieniowe reakcje, jako metoda syntezy nowych materiałów dotyczy nie tylko wysokociśnieniowych syntez nowych związków chemicznych, ale także szerokiego spectrum zagadnień odnośnie ich własności fizykochemicznych i mechanizmów reakcji.

Praca napisana jest w formie, coraz częściej spotykanej, w której dołączone opublikowane prace poprzedzone są wstępem, opisem metod, celem pracy, głównymi osiągnięciami i wnioskami.

Taki układ jest wygodny zarówno dla Autora jak i recenzentów, jako że spotykają się z pracami, które przeszły proces recenzji w renomowanych czasopismach.

We wstępie Autor opisuje wpływ ciśnienia na termodynamiczne i kinetyczne parametry reakcji chemicznych z uwzględnieniem efektów, sterycznych i elektrostatycznych różnych reagentów. W następnym podrozdziale- opisane są przykłady indukowanych ciśnieniem reakcji organicznych, służących produkcji związków na potrzeby głównie farmacji. Przedstawione są graficznie główne typy reakcji organicznych indukowane ciśnieniem. Warto podkreślić, że niektóre reakcje organiczne są możliwe wyłącznie przy użyciu wysokiego ciśnienia gdyż prowadzenie ich w wysokiej temperaturze powoduje rozkład reagentów. W podrozdziale 1.3 Autor opisuje zastosowanie ciśnienia, jako parametru termodynamicznego w reakcjach nieorganicznych. Zwraca uwagę na istotne zmiany struktury elektronowej pod wpływem ciśnienia, co może prowadzić do zmian stopnia utlenienia pierwiastków. Przykładem może być cer, który w normalnych warunkach występuje na trzecim stopniu utlenienia, ale w ciśnieniu powyżej 1 GPa zmienia wartościowość na 4.

Szczególnie istotny wpływ ciśnienie ma miejsce w reakcjach ciało stałe- gaz gdyż z powodu odstępstwa od doskonałości potencjał chemiczny gazu ogromnie wzrasta w wysokim ciśnieniu umożliwiając odpowiednie reakcje W ten sposób otrzymuje się wodorki i azotki metali, których innymi metodami otrzymać nie można. Interesujący jest w przypadku takich reakcji efekt współzawodnictwa kinetyki i termodynamiki. Temperatura powoduje wzrost potencjału chemicznego ciała stałego i przyspieszenie reakcji, ale zmniejsza potencjał chemiczny gazu, co niekiedy niekorzystnie wpływa na końcowy rezultat. Przykładem może być układ żelazo-wodór gdzie w warunkach temperatury ok. 1500 C i ciśnienia wodoru 2 GPa wodorek się nie tworzy, ale tworzy się w temperaturze pokojowej przy ciśnieniu 3, 5 GPa.

W podrozdziale - Solid-State reactions at high pressure- Autor omawia efekty wpływu ciśnienia na materię w oparciu o klasyfikację Drickamera przedstawione w Tabeli 1. (W tytule Tabeli 1 jest błąd w nazwisku Drickamera). Przedstawione są przykłady takich zjawisk w odniesieniu do literatury jak i do opublikowanych przez Autora prac.

Do znanych od dawna przejść fazowych Motta- izolator-metal można dodać też przejście raczej niezwykle metal-izolator indukowane ciśnieniem np. w przypadku sodu. Ostatnio szeroko rozpowszechnione jest zastosowanie młynków kulowych do syntez w ciałach stałych. Jest to efektywna metoda wykorzystująca jednocześnie wpływ ciśnienia i temperatury, które generowane wskutek zderzeń kul i tarcia między nimi w bezpośrednim kontakcie z reagentami. Następnie Autor przedstawił cel i zadania pracy. Zwykle cel pracy zawiera plan rozwiązania jakiegoś konkretnego problemu naukowego. W tym przypadku celem pracy jest cały szereg zadań badawczych a jedynym wskazaniem spinającym je tematycznie jest, wysokie ciśnienie, jako narzędzie do prowadzenia reakcji chemicznych. Wspólne są także eksperymentalne metody badań własności fizykochemicznych otrzymanych produktów reakcji chemicznych i indukowanych ciśnieniem przejść fazowych. Efektem tych badań jest siedem oryginalnych prac wybranych z bardzo dużego jak na Doktoranta dorobku naukowego. Prace te przedstawione są poniżej wraz z cytowaniami wg Web of Science

1. Półrolniczak, A.; Sobczak, S.; Katrusiak, A. Solid-State Associative Reactions and the Coordination Compression Mechanism. *Inorg. Chem.* 2018, 57 (15), 8942–8950- cyt. 11 razy
2. Sobczak, S.; Katrusiak, A. Environment-Controlled Postsynthetic Modifications of Iron Formate Frameworks. *Inorg. Chem.* 2019, 58 (17), 11773–11781 cyt.5 razy
3. Sobczak, S.; Fidelli, A.; Do, J.-L. Demopoulos, G.; Moores, A.; Friščić, T.; Katrusiak A. Toward elusive iodoplumbic acid 'HPbI₃': first observation of hydronium salts of the PbI₃ - anion through high-energy isochoric synthesis at elevated temperature and pressure. *ChemRxiv* - archived. 2021.
4. Sobczak, S.; Drożdż, W.; Lampronti, G. I.; Belenguer, A. M. A.; Katrusiak, A.; Stefankiewicz, A. R. Dynamic Covalent Chemistry under High-Pressure: A New Route to Disulfide Metathesis. *Chem. - A Eur. J.* 2018, 24 (35), 8769–8773 cyt. 12 razy

5. Sobczak, S.; Ratajczyk, P.; Katrusiak, A.; Squeezing out the catalysts: the disulphide bond exchange in aryl disulphides at high hydrostatic pressure. ChemRxiv - archived. 2020, doi.org/10.26434/chemrxiv.13160996.v2
6. Sobczak, S.; Katrusiak, A. Colossal Strain Release by Conformational Energy UpConversion in a Compressed Molecular Crystal. J. Phys. Chem. C 2017, 121 (5), 2539–2545 cyt.12 razy
7. Sobczak, S.; Ratajczyk, P.; Katrusiak, A.; High-pressure nucleation of low-density polymorphs. Chem. – A Eur. J. 2021, 10.1002/chem.202005121

W rozdziale 2 następuje opis metod badawczych ze szczególnym naciskiem na kowadełka diamentowe, jako narzędzia do generowania wysokich ciśnień niezbędnych do prowadzenia reakcji chemicznych i badania produktów reakcji przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej. Opis metod jest jasny, chociaż zauważyłem, że w żadnej z opublikowanych prac nie jest podany rozmiar koletu i rodzaj diamentu, informacji dość istotnych dla czytelnika. Jest godne pokreślenia bogactwo metod badawczych zastosowanych w realizacji niniejszej pracy. Niewątpliwie kowadełka diamentowe są podstawowym narzędziem, ale ich zastosowanie do prowadzenia reakcji w mikroskali było dużym wyzwaniem dla Doktoranta. Co prawda wysokociśnieniowa dyfrakcja rentgenowska na monokryształach jest od lat z dużym powodzeniem używana do badań różnych struktur w grupie prof. dr hab. Andrzeja Katrusiaka, ale ciągle dla kryształów o niskiej symetrii wymaga dużej wiedzy i intuicji w oznaczeniu struktury faz bardzo do siebie podobnych. Dodatkowo uzupełniające metody spektrometrii mas, skaningowej kalorymetrii, NMR oraz obliczenia kwantowo-mechaniczne świadczą o dużej dojrzałości naukowej Doktoranta i jego możliwości samodzielnej pracy naukowej. Ponadto opublikowane prace charakteryzują się niezwykle skrupulatnością wykonania badań i ich opisem, w którym mechanizm zachodzących przemian czy reakcji jest traktowany jest dogłębnie na poziomie molekularnym. Tematyka prac odzwierciedla aktualność trendów badawczych i szerokie zainteresowanie, o czym świadczy stosunkowo wysoka liczba ich cytowań. Cztery z tych prac opublikowane są w czasopiśmie o bardzo wysokim prestiżu a dwie przygotowane do pełnej publikacji z pewnością niebawem w takich się znajdują. W sześciu z siedmiu prac składających się na tę pracę doktorską mgr Szymon Sobczak jest pierwszym autorem, co wskazuje na zasadniczy jego udział w tych pracach. Zgodnie z wymaganiami odnośnie prac doktorskich już jedna praca opublikowana jest

wystarczająca do ubiegania się o stopień naukowy doktora. Zgromadzony w niniejszej dysertacji materiał badawczy i jego wartość naukowa znacznie przekracza wymagania odnośnie prac doktorskich, dlatego wnoszę o jej wyróżnienie. Za największe osiągnięcie uważam prace związane z syntezą i badaniami własności dwusiarczków opublikowane w czterech pracach, które same mogłyby stanowić bardzo dobrą i spójną pracę doktorską.

Chociaż na ogół krytyczny jestem co do bibliometrii, + to jednak w przypadku mgr Szymona Sobczaka przyznaje, że jego w tej mierze osiągnięcia są imponujące. Na Jego dorobek wg Web of Science składa się 21 prac cytowanych 96 razy bez autocytowań i Index Hirsha 7.

Mam głębokie przekonanie, że mgr Szymon Sobczak stoi przed ogromną szansą na duży sukces w nauce sądząc z jego dotychczasowych osiągnięć i efektywnego rozwiązywania skomplikowanych problemów naukowych.

Stwierdzam, że praca doktorska mgr Szymona Sobczaka zatytułowana **High-pressure Reactions as a Method for the Synthesis of New Materials” Wysokociśnieniowe reakcje, jako metoda syntezy nowych materiałów** spełnia kryteria określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. Nr, 65/2003 poz. 595).

Stawiam, więc wniosek o jej przyjęcie i dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof.dr hab., Marek Tkacz

