



JAGIELLONIAN  
UNIVERSITY  
IN KRAKÓW

**Dr hab. Dawid Pinkowicz, prof. UJ**

Zespół Nieorganicznych Materiałów Molekularnych

Wydział Chemii UJ

ul. Gronostajowa 2, pok. C2-01

30-387 Kraków

tel.+48 12 686 24 57

e-mail: dawid.pinkowicz@uj.edu.pl

Kraków, 20 stycznia 2024

Faculty of Chemistry

## Recenzja rozprawy doktorskiej Pani Aleksandry Pótrolniczak

Rozprawa doktorska Pani Aleksandry Pótrolniczak, zatytułowana „Conformational transformations induced by temperature and pressure in molecular crystals and coordination polymers” („Zmiany konformacyjne wywołane temperaturą i ciśnieniem w kryształach molekularnych i polimerach koordynacyjnych”), została wykonana pod kierunkiem prof. dra hab. Andrzeja Katrusiaka – jednej z najbardziej rozpoznawalnych postaci w dziedzinie badań ciśnieniowych kryształów molekularnych i polimerów koordynacyjnych na świecie. Rezultaty zaprezentowane w recenzowanej pracy doktorskiej, wpisują się w najnowsze trendy badań nad układami molekularnymi, ukierunkowanymi na zrozumienie wpływu zewnętrznych bodźców (ang. *external stimuli*) na trwałość oraz właściwości przełącznikowe materiałów molekularnych. W swojej pracy doktorskiej, Pani Aleksandra skoncentrowała się na zbadaniu przemian konformacyjnych, wywołanych czynnikami zewnętrznymi, występującymi powszechnie: temperaturą oraz ciśnieniem. W przypadku kryształów molekularnych, czynniki te mają ogromny wpływ na ich właściwości fizyczne i chemiczne. Jest to związane ze słabymi oddziaływaniami, które dominują budowę tego typu kryształów. Ze względu na stosunkowo niewielkie energie tych oddziaływań oraz powiązanych z nimi przemian konformacyjnych, można je łatwo modyfikować w stosunkowo niewielkim zakresie temperatur i ciśnień. Stwarza to ogromne możliwości, jeśli chodzi o potencjalne zastosowania tych układów, ale jest też źródłem ich „kruchości” – ich krystaliczność ulega bardzo szybkiemu pogorszeniu w kolejnych cyklach pracy. Zrozumienie wpływu temperatury i ciśnienia na tytułowe przemiany konformacyjne w kryształach molekularnych jest kluczowe do poprawienia wytrzymałości kolejnych generacji tych materiałów przy jednoczesnym utrzymaniu fantastycznych właściwości przełącznikowych, sorpcyjnych, elektrycznych czy magnetycznych. Praca Pani Aleksandry Pótrolniczak jest świetnym otwarciem i jednocześnie zaproszeniem dla społeczności naukowej do szeroko zakrojonych badań w tym zakresie.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków, Poland

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



JAGIELLONIAN  
UNIVERSITY  
IN KRAKÓW

Faculty of Chemistry

Przedłożona do recenzji praca doktorska powstała w oparciu o cykl pięciu artykułów naukowych, opublikowanych w czasopismach z dziedziny nauk chemicznych i materiałowych. W pracach tych, doktorantka zademonstrowała w jaki sposób ciśnienie wpływa na strukturę i właściwości kryształów molekularnych i polimerów koordynacyjnych, posiadających puste przestrzenie o różnych rozmiarach (tzw. pory), z różnymi centrami metalicznymi i różnymi ligandami, zarówno elastycznymi jak i sztywnymi). Nie są to badania systematyczne – prace dotyczą różnych aspektów wpływu ciśnienia na bardzo różne układy molekularne od zupełnie cząsteczkowych, w których brakuje silnych oddziaływań kowalencyjnych do trójwymiarowych, gdzie ligandy mostkujące tworzą trójwymiarowe szkielety typu MOF (ang. metal-organic framework). Niemniej jednak, przeprowadzone badania pozwoliły doktorantce wyciągnąć istotne i kompleksowe wnioski, dotyczące warunków wysokiego ciśnienia jako „niezwykle skutecznego parametru wpływającego na strukturę i właściwości związków molekularnych”.

W pracy nr 1, zaobserwowano wpływ szybkości ściskania na przejścia fazowe w kryształach 1,4-bis(pentyloksy)-2,5-bis(2-pirydynoetynylo)-benzenu (**C5-PPB**) z intrygującą, gwałtowną zmianą kształtu przy powolnym ściskaniu powyżej 0.8 GPa. Efekty te zostały w sposób rzetelny udokumentowane w oryginalnym manuskrypcie, opublikowanym w czasopiśmie *Chemistry – A European Journal*. Zgodnie z oświadczeniem, Pani Aleksandra odgrywała wiodącą rolę w przeprowadzeniu strukturalnych badań ciśnieniowych i ich interpretacji w tej pracy. Część pracy dotycząca zmiany fluorescencji badanego związku pod wpływem ucierania (bodziec mechaniczny) została przeprowadzona przez Sohini Bhattacharyya. Interesuje mnie czy przemiana fazowa wywołana ciśnieniem, powoduje zmianę emisji podobnie do ucierania? Czy istnieją przesłanki, żeby spodziewać się takiej zmiany? W pracy doktorskiej i w samym artykule nie wspomniano również o tym, czy przejście fazowe **C5-PPB** do fazy  $\beta$  jest odwracalne.

W kolejnej pracy, opublikowanej w *Chemical Communications*, doktoranta skupiła się na ciśnieniowych badaniach strukturalnych kokryształów zawierających 1,4-dijodotetrafluorobenzen (**dItFB**), fotochromową cząsteczkę 1,2-bis[2-metylo-5-(pirydylo)-3-tienylo]cyklopenten (**BTCP**) oraz cząsteczki acetonu (**Ac**) jako rozpuszczalnika krystalizacyjnego: **BTCPs-dItFB-Ac**. Wpływ ciśnienia na strukturę i parametry krystalograficzne tego układu molekularnego jest niezwykle ciekawy – kokryształy **BTCPs-dItFB-Ac** charakteryzują się rekordową ujemną ściśliwością liniową w grupie kryształów organicznych. Tego typu zachowanie **BTCPs-dItFB-Ac** zawdzięcza głównie cząsteczce **BTCP**, która jest zdolna do fotocyklizacji. Czy ta zdolność miała związek z jej wyborem do przeprowadzenia strukturalnych badań ciśnieniowych? Ze względu na obecność słabo związanych cząsteczek Ac, badane kokryształy ulegają desolwatacji po usunięciu z roztworu krystalizacyjnego, a cząsteczki acetonu są wymieniane na cząsteczki wody. Badania ciśnieniowe dotyczyły kryształu „suchego”, wykazującego „słabszą dyfrakcję” jak to określono w manuskrypcie. Kryształ ten umieszczono w glicerolu jako PTM, zawierającym do 2% wody. Jednocześnie, doktorantka dość jasno komentuje możliwość „odzyskania krystaliczności” poprzez dodanie wody (bezpośrednie zalanie suchych kryształów?). W związku z tym, wybór suchego kryształu do badań pod ciśnieniem, w których PTM jest glicerol zawierający 2% wody jest trochę niejasny. Dlaczego nie użyto kryształu „nawodnionego”? Ponadto, w pracy doktorantka

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków, Poland

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



JAGIELLONIAN  
UNIVERSITY  
IN KRAKÓW

Faculty of Chemistry

stwierdza, że już nawodnienie suchych kryształów powoduje „anisotropic strain including both: elongation and shortening of crystal dimensions”. Podobny efekt został zaobserwowany w eksperymencie ciśnieniowym, prawdopodobnie ze względu na obecność wody w glicerolu. W związku z tym, mam wrażenie, że na przedyskutowany w pracy efekt ciśnienia może nakładać się sorpcja cząsteczek wody z glicerolu. Prosiłbym o komentarz, w którym doktoranta przedyskutowałaby również zbadanie pod ciśnieniem „nawodnionego kokryształu”. Jakie dodatkowe informacje przyniosłyby takie badania?

Ze względu na osobiste zainteresowania badawcze, lektura pracy nr 3 była dla mnie szczególnie przyjemna. W artykule opublikowanym w czasopiśmie *Dalton Transactions*, doktorantka prezentuje badania pod ciśnieniem dla układu typu MOF opartego na jonach cynku(II) z mostkującymi, fotochromowymi ligandami BTCP oraz dodatkowymi ligandami dikarboksyłowymi. W przypadku PTM nazywanych przez autorkę „niepenetrującymi”, których cząsteczki nie są w stanie przeniknąć do porów układu MOF, ze względu na zbyt duże rozmiary, zaobserwowano ujemną ściśliwość liniową w kierunku *b*. Natomiast w przypadku PTM będącego mieszaniną etanolu, metanolu i wody (MEW), jego cząsteczki są wpychane do wnętrza i zmieniają stechiometrię układu, powodując jednocześnie jego „puchnięcie” w kierunkach prostopadłych do kierunku ujemnej ściśliwości liniowej, obserwowanej dla niepenetrujących PTM. Natomiast, powyżej 1.2 GPa struktura związku ulega rozpadowi (amorfizacji). Pani Aleksandra Półrolniczak twierdzi w tej części pracy, że układy tego typu mogą się stać w przyszłości sensorami małych cząsteczek, pod warunkiem, że baza podobnych związków zostanie znacznie poszerzona. Chciałbym podkreślić, że powyższe badania zostały przeprowadzone dla kryształów w stanie „as synthesized” (nieaktywowanych), które w porach nadal zawierają cząsteczki rozpuszczalnika krystalizacyjnego. Czy dla układów aktywowanych można by się spodziewać znacznej zmiany zachowania pod ciśnieniem? Osobiście odnoszę wrażenie, że strukturalne badania ciśnieniowe MOFów z użyciem komór DAC oraz penetrujących PTM w pewnym stopniu uzupełniają badania sorpcyjne gazów w zakresie bardzo niskich ciśnień. Jednak nadal pozostaje do „uzupełnienia” przez badaczy, zajmujących się sorpcją cząsteczek gości w MOFach, zakres MPa – byłbym wdzięczny, gdyby doktorantka wskazała prace naukowe, w których układy MOF badane są pod ciśnieniem gazów rzędu MPa, jeśli takie kojarzy.

Kluczowym, w mojej opinii, odkryciem pracy 4, jest możliwość wypchnięcia cząsteczek gości z kanałów materiałów porowatych typu MOF pod ciśnieniem. Efekt ten jest o tyle intrygujący, że jest zupełnie przeciwny do tego co jest opisane w poprzednich pracach cyklu. Jak zauważa doktorantka, dobór odpowiedniego PTM jest kluczowy do obserwacji tego efektu, ponieważ jego cząsteczki zastępują w sieci krystalicznej badanego układu większe cząsteczki oryginalnego rozpuszczalnika krystalizacyjnego. Odpowiednie badania zostały przeprowadzone na MOFie zbudowanym z jonów kadmu(II) połączonych ligandami **BDC** (kwas tereftalowy) i **AZPY** (4,4'-azopirydyna):  $[Cd(BDC)(AZPY)]_n$ . MOF ten został otrzymany w formie kryształów przez autorkę pracy doktorskiej, co świadczy o opanowaniu przez nią również warsztatu syntetycznego. Doktorantka zaobserwowała również dla  $[Cd(BDC)(AZPY)]_n$  zjawisko porządkowania się ligandów **AZPY** pod ciśnieniem, które prawdopodobnie jest powiązane ze zdolnością do „samo-regenerowania” się kryształów tego połączenia po usunięciu tego bodźca. Jak się okazuje, pod wysokim ciśnieniem

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków, Poland

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



JAGIELLONIAN  
UNIVERSITY  
IN KRAKÓW

Faculty of Chemistry

kryształ ulega przejściu fazowemu, prowadzącemu do jego pęknięcia przy ok. 0.3 GPa. Po zmniejszeniu ciśnienia poniżej 0.1 GPa, mechaniczne defekty znikają. Nie udało mi się odnaleźć informacji, czy „samo-regenerację” rzeczywiście można powiązać z przywracaniem nieporządku ligandów AZPY po obniżeniu ciśnienia. Prosiłbym doktorantkę o odpowiedni komentarz.

Praca 5 opisuje dwuwymiarowy (2-D) polimer koordynacyjny, który pod wpływem ciśnienia również ulega przemianie fazowej w fazie stałej. Tym razem jednak, przemiana ta jest powiązana z tworzeniem nowych wiązań koordynacyjnych. Tego typu zjawisko – topochemicznej reakcji wywołanej wysokim ciśnieniem – jest niezmiernie ciekawe i wiąże się ze zmianą liczby koordynacyjnej jonu metalu pod wpływem wysokiego ciśnienia. Artykuł 5 może stać się inspiracją dla innych grup badawczych, zajmujących się kompleksami metali, do zastosowania tej strategii w celu zaprojektowania przełączników molekularnych wrażliwych na zmiany ciśnienia.

Podsumowując, w swojej pracy doktorskiej Pani Aleksandra Półrolniczak podjęła niezwykle interesujący i złożony problem badawczy, polegający na zbadaniu wpływu zmian strukturalnych wywołanych ciśnieniem w związkach molekularnych, w tym polimerach koordynacyjnych i MOFach. Praca obejmuje imponujący materiał badawczy, w którym przeanalizowano zmiany strukturalne wywołane ciśnieniem zależnie od natury ligandów mostkujących (sztywne vs. elastyczne), natury medium przenoszącego ciśnienie PTM oraz solwatacji badanych monokryształów. Uważam, że praca stanowi kopalnię wiedzy o efektach, które mogą wystąpić w układach molekularnych poddanych działaniu wysokiego ciśnienia. Jednym z najistotniejszych wniosków pracy i jej głównym przesłaniem jest konieczność szeroko zakrojonych badań nad polimerami koordynacyjnymi, których szkielety zbudowane są z elastycznych lub przełączalnych ligandów łącznikowych. Od siebie dodam, że realizacja tego postulatu z użyciem dodatkowo „przełączalnych” węzłów, np. jonów żelaza(II) zdolnych do zmiany stanu spinowego, mogłoby doprowadzić do zupełnie unikalnych elastycznych materiałów molekularnych o niespotykanych mechanicznych właściwościach przełącznikowych.

Chciałbym podkreślić, że praca jest bardzo dobrze napisana, ale wymaga od czytelnika sporo uwagi, żeby nie zagubić się w mnogości diskutowanych przez autorkę efektów elastycznych, fizyko-chemicznych oraz związanych z wymianą cząsteczek gości pod wpływem ciśnienia. Ta mnogość, właściwa kryształom molekularnym, jest ich wielką zaletą, ale również sporym wyzwaniem badawczym. Muszę przyznać, że Pani Aleksandra Półrolniczak odnalazła się tutaj całkiem dobrze. Zarówno w samych publikacjach jak i w opisie przeprowadzonych badań można dostrzec oznaki dojrzałości naukowej. Podejrzewam, że sukcesem doktorantki stoi również ogromna wiedza oraz doświadczenie zarówno promotora pracy jak i całego zespołu, w którym praca była realizowana.

Praca uwypukla bardzo dobrze opanowaną metodologię ciśnieniowych badań strukturalnych na monokryształach oraz warsztat eksperymentalny związany z wizualizacją ich zachowania pod ciśnieniem. Oprócz tego, doktorantka przeprowadziła syntezy dwóch nowych związków koordynacyjnych w pracach 4 i 5 oraz wyizolowała je w formie monokryształów odpowiednich do badań krystalograficznych. Jest to istotne z punktu widzenia ubiegania się o nadanie stopnia naukowego doktora nauk chemicznych. Metoda krystalizacji otrzymanych

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków, Poland

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



JAGIELLONIAN  
UNIVERSITY  
IN KRAKÓW

połączeń również została dość szczegółowo opisana w pracy. Niewielkim mankamentem jest brak informacji o pozostałych technikach badawczych – w jakim stopniu doktorantka opanowała pomiary/analizę danych w następujących metodach: dyfrakcja na próbkach proszkowych, pomiary widm emisji i w podczerwieni i pozostałych. W celu dopełnienia obrazu sylwetki naukowej Pani Pótrolniczak, muszę dodać, że była Ona kierownikiem projektu NCN Preludium, prezentowała wyniki swoich badań na kilku konferencjach międzynarodowych (również w formie komunikatów ustnych) oraz odbyła zagraniczny staż naukowy w Uniwersytecie La Laguna w Portugalii.

Drobiazgowa analiza tekstu pracy doktorskiej „Conformational transformations induced by temperature and pressure in molecular crystals and coordination polymers” przygotowanego przez Panią Aleksandrę Pótrolniczak oraz tworzącego ją cyklu pięciu świetnych prac naukowych, w których odgrywała kluczową rolę, może prowadzić tylko do jednego wniosku, że spełnia ona wszystkie kryteria stawiane tego typu opracowaniom zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku – Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Dlatego wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o jej przyjęcie i dopuszczenie Pani mgr Aleksandry Pótrolniczak do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Ponadto, ze względu na bardzo wysoką jakość badań, ich nowatorski charakter oraz spełnienie wszystkich kryteriów wymienionych w Zarządzeniu nr 3/2021 Dziekana Wydziału Chemii UAM z dnia 21 czerwca 2021 roku w sprawie procedury wyróżniania rozpraw doktorskich na Wydziale Chemii UAM, wnioskuję o wyróżnienie recenzowanej pracy doktorskiej.

Dawid Pinkowicz

Faculty of Chemistry

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków, Poland

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl