

dr hab. Anna Gaĝor, prof. INTiBS PAN

Oddział Badań Strukturalnych INTiBS PAN

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Półrolniczak zatytułowanej:
Conformational transformations induced by temperature and pressure in molecular
crystals and coordination polymers**

Praca wykonana pod kierunkiem promotora prof. dra hab. Andrzeja Katrusiaka z
Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Rozprawa doktorska przygotowana przez mgr Aleksandrę Półrolniczak dotyczy zagadnienia wpływu ciśnienia hydrostatycznego na strukturę materiałów krystalicznych. Przedmiotem badań doktorantki są kryształy należące do trzech grup związków, tj. kryształy molekularne, polimery koordynacyjne oraz porowate sieci metaloorganiczne (Metal Organic Frameworks). Związki te różnią się od siebie rodzajem oddziaływań, wielkością przestrzeni międzycząsteczkowych oraz podatnością na zmiany konformacyjne poszczególnych elementów kryształów, ich wspólną cechą jest natomiast obecność w strukturze elementów podatnych na odkształcenia (długich łańcuchów, wiązań pojedynczych między pierścieniami). W cyklu publikacji, składającym się z 5 artykułów pokazano, że ciśnienie jako parametr termodynamiczny znacząco wpływa na strukturę tych związków oraz modyfikuje ich właściwości, przy czym istnieje wiele czynników związanych ze strukturą krystaliczną oraz czynników zewnętrznych, które determinują indukowane ciśnieniem transformacje kryształów. Do pierwszej grupy zaliczyć należy charakter chemiczny cząsteczek, ich zdolność do tworzenia oddziaływań międzycząsteczkowych, konformacje poszczególnych elementów struktury i zdolność ich adaptacji do zmian zachodzących w najbliższym otoczeniu, rozmiar i wielkość wolnych przestrzeni w kryształach. Niemniej istotne w warunkach wysokiego ciśnienia są czynniki zewnętrzne takie jak rodzaj medium przenoszącego ciśnienie oraz szybkość kompresji i temperatura. W serii prac pokazano różnorodność reakcji kryształów na bodźce zewnętrzne, która często prowadzi do silnie anizotropowych i anomalnych efektów, takich jak ujemna ściśliwość, inkluzje gości czy też reakcje chemiczne.

Prace zgłoszone do cyklu publikacji:

- A1** Dynamic Resolution of Piezosensitivity in Single Crystals of n-Conjugated Molecules, S. Bhattacharyya, S. Sobczak, **A. Półrolniczak**, S. Roy, D. Samanta, A. Katrusiak, T. K.Maji. Chemistry-A European Journal 25 (24), 6092-6097, **2019**
- A2** Large negative linear compressibility of a porous molecular co-crystal; S. Sobczak, **A. Półrolniczak**, P. Ratajczyk, W. Cai, A. Gładysiak, V. I Nikolayenko, D. C Castell, L. J Barbour, A. Katrusiak. Chemical Communications 56 (31), 4324-4327, **2020**
- A3** Solvent-controlled elongation and mechanochemical strain in a metal-organic framework; **A. Półrolniczak**, S. Sobczak, V. Nikolayenko, L. Barbour, A. Katrusiak. Dalton Transactions 50 (47), 17478-17481, **2021**
- A4** Self-healing ferroelastic metal-organic framework sensing guests, pressure and chemical environment; **A. Półrolniczak**, A. Katrusiak. Materials Advances 2 (14), 4677-4684, **2021**
- A5** Solid-state associative reactions and the coordination compression mechanism; **A. Półrolniczak**, S. Sobczak, A. Katrusiak. Inorganic Chemistry 57 (15), 8942-8950, **2018**

zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach naukowych z bazy JCR, takich jak Chemistry - A European Journal, Chemical Communications, Dalton Transactions, Materials Advances czy Inorganic Chemistry. Są to renomowane czasopisma, reprezentujące wysoki poziom naukowy. Warto podkreślić, że w trzech pracach doktorantka jest pierwszym, wiodącym autorem. Zgodnie z przedstawioną deklaracją jej udział we wszystkich pracach obejmował prowadzenie eksperymentów dyfrakcyjnych w warunkach wysokiego ciśnienia oraz pomiarów temperaturowych, analizę oraz dyskusję wyników a także przygotowanie wstępnej wersji manuskryptów i edycję ich końcowej wersji.

W pracy **A1** przedstawiono syntezę, strukturę krystaliczną oraz jej zmiany pod wpływem ciśnienia w molekularnym związku C5-PPB, w którym upakowanie jest konsekwencją oddziaływań typu π pomiędzy pierścieniami benzenu oraz oddziaływań wodorowych N-H \cdots C między pierścieniami pirydynowymi wchodzącymi w skład cząsteczki C5-PPB. W pracy pokazano, że w zależności od szybkości ściskania, w kryształach C5-PPB można wygenerować dwie różne fazy polimorficzne. Stabilna w ciśnieniu atmosferycznym faza α utrzymuje się do 0.8 GPa, po czym zachodzi izostrukuralna transformacja do fazy β , której towarzyszy wyraźna zmiana długości kryształu. Przemiana $\alpha \rightarrow \beta$ wymaga powolnego ściskania próbki. W przypadku szybkiego ściskania faza α utrzymuje się do około 1.5 GPa, po czym rozpoczyna się jej amorfizacja, Mechanizm przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ został wytłumaczony zmianami konformacji

poszczególnych molekuł, które w wyniku oddziaływań z najbliższymi sąsiadami potrzebują czasu na zmiany w ułożeniu poszczególnych komponentów. Podczas przemiany w sposób znaczący zmienia się objętość komórki elementarnej, a w fazie β pojawia się gigantyczna ujemna liniowa ściśliwość (parametr a zmienia się z 7.999(7) Å w 1.5 GPa do 9.735(9) Å w 1.7 GPa). Proces szybkiego ściskania prowadzi natomiast do „zamrożenia” konformacji fazy α , wzrostu siły oddziaływań międzycząsteczkowych i procesu degradacji uporządkowania dalekiego zasięgu wraz ze wzrostem ciśnienia.

Innym, ciekawym wynikiem pokazanym w pracy jest wpływ mechanosyntezy na właściwości optyczne kryształów C5-PPB, które wykazują odwracalny mechanochromizm i zmieniają barwę z zielonej do cyjanowej pod wpływem ucierania. Warto także dodać, że analiza strukturalna C5-PPB pozwoliła wyjaśnić anizotropię przewodnictwa elektrycznego w tych materiałach.

W pracy **A2** opisano zmiany jakie zachodzą w wyniku kompresji w solwacie kokryształu złożonego z molekuł (BTCP) z 1,4-di-jodotetrafluorobenzenem. Celem tego badania było określenie wpływu ciśnienia na molekułę BTCP. Molekuły BTCP są zbudowane z elastycznych połączeń między pierścieniami pirydynowymi, tienylowymi oraz perfluorocyklopenetnu; dodatkowo, wykazują zjawisko foto-cykliczności w ciele stałym. Podczas syntezy kokryształów, w zależności od warunków w jakich jest ona prowadzona, następuje sorpcja acetonu lub wody. Brak zlokalizowanej gęstości elektronowej pochodzącej od cząsteczek wody w warunkach normalnych uniemożliwił jej identyfikację w strukturze krystalicznej i potwierdził istnienie dużych wolnych przestrzeni między molekułami BTCP oraz 1,4-di-jodotetrafluorobenzenu, które przyczyniają się do nieporządkowanego ułożenia tych cząsteczek w strukturze.

Pozycje wody w strukturze udało się określić po kompresji kryształu do 2.5 GPa. Pokazano także, że kompresja BTCP·dltFB·Ac w glicerynie indukuje ujemną ściśliwość liniową w kierunku [100], prostopadłym do porów zajmowanych przez cząsteczki solwatu. Warto podkreślić, że wartość ujemnego liniowego współczynnika ściśliwości obserwowana w tym materiale jest bezprecedensowa dla organicznych kryształów molekularnych, osiągając wartość 30 TPa^{-1} . Jest to największa wartość ujemnej ściśliwości zarejestrowana w kryształach molekularnych. W pracy pokazano, że w obszarze niskich ciśnień dochodzi do zmian konformacyjnych BTCP natomiast w wyższych ciśnieniach następuje zmiana odległości międzyatomowych w obrębie pierścienia tienylowego.

Wysokie ciśnienie jest, wobec tego parametrem blokującym zamknięcie pierścienia i nie indukuje transformacji obserwowanej w tym układzie podczas naświetlania.

W pracy **A3** doktorantka koncentruje się na badaniach związanych z wpływem medium hydrostatycznego na zachowanie struktury krystalicznej porowatego polimeru koordynacyjnego. MOFy to stosunkowo nowa i bardzo ważna grupa materiałów o dużym znaczeniu i potencjale technologicznym. Znajdują zastosowania w magazynowaniu i separacji gazów, katalizie, do rozdzielania i oczyszczania mieszanin czy też do enkapsulacji leków. Pani Półrolniczak podjęła się badań ciśnieniowych następującego związku: $[\text{Zn}(\text{m-btcp})_2(\text{bpdc})_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$; m-btcp = 1,2-bis[2'-metyl-5'-(piryd-4"-yl)-tien-3'-ylo] perfluorocyklopentan; H2bpdc = kwas 4,4'- difenylo-1,1'-dwukarboksylowy) w skrócie DMOF. Kryształy te posiadają pory o wielkości zdolnej do przyjmowania cząsteczek DMF oraz wody.

Zmiany ciśnieniowe badano w penetrującym medium hydrostatycznym, jakim jest dla tego związku mieszanina wody, metanolu oraz etanolu oraz pod wpływem niepenetrującej mieszaniny składającej się z glicerolu oraz Dafne 7474. W pierwszym przypadku kompresja prowadzi do wprowadzenia większej ilości cząsteczek gości w pory kryształu, objętość komórki elementarnej wzrasta $\sim 100 \text{ \AA}^3$ w stosunkowo niskim ciśnieniu 0.25 GPa. Dalsza kompresja wzmacnia sorpcję, jednakże w okolicy 1.2 GPa następuje amorfizacja materiału. Inne efekty obserwowane są dla niepenetrującego medium hydrostatycznego. Wzrost ciśnienia w obecności większych molekuł prowadzi do ujemnej liniowej rozszerzalności w kierunku *b* i skrócenia komórki elementarnej w kierunku *c*. Kompresja DMOF prowadzi do zmian konformacyjnych w obszarze połączeń między centrami metalicznymi (związanymi z rotacją pierścieni wokół łączących je wiązań pojedynczych). I właśnie te zmiany odpowiadają za zdolność dopasowania się szkieletu DMOF do różnych warunków zwiększonego ciśnienia (w cieczy penetrującej i niepenetrującej). Praca **A3** podkreśla jeszcze jeden potencjał MOF, które mogą znaleźć zastosowanie do detekcji molekuł w środowiskach poddanych kompresji.

W tym miejscu chciałabym podkreślić, że prace **A1-A3** zostały opublikowane w formie komunikatów. Zawierają istotne i nowatorskie wyniki badań, jednak, ze względu na skróconą formę komunikatu prezentują jedynie podsumowanie najważniejszych wyników. Nieodzowną częścią tych prac są materiały dodatkowe, w których zawarta jest cała „droga”, praca doświadczalna na podstawie, której formułowane są ostateczne tezy. Odsłaniają one

ogrom wykonanych pomiarów i stojącą za tymi pomiarami żmudną analizę wyników. Z materiałów dodatkowych z prac **A1-A3** wyłania się warsztat dojrzałego badacza. Szkoda, że nie zostały one dołączone do przewodnika. Stanowiłyby z pewnością jego bardzo wartościowe uzupełnienie.

W kolejnej pracy z cyklu (**A4**) doktorantka badała wpływ warunków zewnętrznych na właściwości ferroelastyczne w warunkach wysokiego ciśnienia kryształów MOF [Cd(BDC)(AZPY); H₂BDC = kwas tereftalowy, AZPY = 4,4'-azopirydyna] oznaczonych jako AMU3. W warunkach normalnych kryształy AMU charakteryzują się nieporządkiem strukturalnym w obszarze połączeń pierścieni pirydynowych. Nieporządek ten jest obecny także w 100 K, wyniku schładzania nie obserwuje się przemian fazowych w tym materiale. Przemiana strukturalna pojawia się natomiast pod wpływem kompresji. Połączenia AZPY porządkują się i zmieniają konformację z płaskiej na konformację typu twist. Pod wpływem ciśnienia zmianie ulega także kąt między pierścieniami w AZPY. Symetria układu obniża się z rombowej do jednoskośnej indukując naprężenie ferroelastyczne. Prowadzi ono do rozpadu kryształu w ciśnieniu ok 4 GPa. W pracy **A4** doktorantka wykazała, że wymiana cząsteczek gościa w warunkach podwyższonego ciśnienia w kryształach AMU3 prowadzi do zmian właściwości ferroelastycznych. Badano trzy konfiguracje: AMU-DMF w MEW, AMU-MeCN w MEW oraz AMU-DMF w glicerynie. We wszystkich konfiguracjach obserwowane jest przejście fazowe $\alpha \rightarrow \beta$. Jednak największą zmianę w objętości kryształów zaobserwowano dla AMU-DMF w MEW, niewielkie cząsteczki metanu, etanu oraz wody wypierają DMF z porów kryształu prowadząc do znacznej redukcji jego objętości.

Autorzy pracy zwracają uwagę, że podobny rodzaj nieporządku cząsteczek AZPY w połączeniach między centrami metalicznymi można odnaleźć w 76 spośród 173 struktur zamieszczonych w bazie CCDC. Dodatkowo spośród wszystkich związków zawierających w swojej strukturze AZPY 466 zdeponowano jako nieuporządkowane, co pozwala przypuszczać, że obserwowane w AMU zmiany konformacji można także prognozować dla tych związków. Ma to istotne znaczenie w projektowaniu nowych materiałów funkcjonalnych na bazie tych cząsteczek.

W ostatnim artykule cyklu (**A5**) opisano reakcję chemiczną, indukowaną ciśnieniem w kompleksie koordynacyjnym Cd(APP)₂NO₃·NO₃. Pokazano, zmianę liczby

koordynacyjnej kationu kadmu w warunkach wysokiego ciśnienia. W warunkach atmosferycznych struktura krystaliczna uwodnionego $\text{Cd}(\text{APP})_2\text{NO}_3 \cdot \text{NO}_3$, oznaczana jako CdAPP, zbudowana jest z polimerowych rdzeni oddzielonych cząstkami wody oraz wolnym anionem NO_3^- . Ściskanie kryształów $\text{Cd}(\text{APP})_2\text{NO}_3 \cdot \text{NO}_3$ przeprowadzone w DAC powoduje przyłączenie wolnej grupy NO_3^- do centrum metalicznego, prowadząc do powstania nowego kompleksu $\text{Cd}(\text{APP})_2(\text{NO}_3)_2$. Reakcja ta zwiększa liczbę koordynacyjną centralnego kationu Cd z VI do VII. Naprężenie w otoczeniu krystalicznym jest kompensowane przez zmianę kątów torsyjnych w elastycznych łańcuchach APP. Reakcja indukowana ciśnieniem wiąże się z utworzeniem nowego wiązania Cd-O, między kationem Cd^{2+} a anionem azotanowym NO_3^- .

Podsumowując wyniki zaprezentowane w cyklu publikacji za najważniejsze osiągnięcia doktorantki uważam:

- Przeprowadzenie kompleksowych badań nad strukturą krystaliczną oraz właściwościami elastycznymi kryształów molekularnych, polimerów koordynacyjnych i związków metalo-organicznych (MOFs) zawierających w swojej strukturze elementy podatne na odkształcenia w różnych warunkach temperatury i ciśnienia.
- Pokazanie wpływu szybkości kompresji na schemat polimorficznych przemian fazowych w ciele stałym (A1)
- Odkrycie ujemnej ściśliwości wynoszącej ponad 30 TPa^{-1} w kryształach molekularnych i wyjaśnienie jej molekularnego podłoża (A2)
- Pokazanie odmiennego zachowania mechanochemicznego w zależności od rodzaju medium hydrostatycznego w kryształach DMOF oraz wyjaśnienie molekularnego podłoża procesów deformacji struktury w warunkach wysokiego ciśnienia w tych materiałach (A3)
- Silna i specyficzna odpowiedź elastyczna DMOF w zależności od użytego medium hydrostatycznego pozwala na konstrukcję na jego bazie czujnika molekularnego zdolnego do wykrywania cząsteczek o różnych rozmiarach (A3)
- Zbadanie odpowiedzi elastycznej w różnych warunkach kompresji (używając różnego rodzaju cieczy hydrostatycznej) kryształów MOF z różnymi cząsteczkami gościa (A4)
- Wyjaśnienie indukowanej ciśnieniem reakcji chemicznej w polimerze koordynacyjnym zawierającym cząsteczki NO_3^- (A5)

- Określenie ogólnych reguł za pomocą których można przewidzieć wystąpienie reakcji chemicznej związanej ze zmianą koordynacji centrów metalicznych w polimerach koordynacyjnych (A5)

Przedstawiona do recenzji cykl prac opatrzony jest przewodnikiem zawierającym niezbędne informacje pozwalające na wprowadzenie czytelnika w tematykę rozprawy. Wprowadzenie (11 stron) zawiera zdefiniowane cele pracy, ogólną charakterystykę badanych materiałów, opis właściwości elastycznych, wpływu ciśnienia na właściwości strukturalne w kryształach molekularnych, polimerach koordynacyjnych oraz MOFs. Podstawową metodą badawczą użytą przez doktorantkę jest dyfrakcja rentgenowska na monokryształach w warunkach wysokiego ciśnienia przeprowadzana w komorze ciśnieniowej (diamond-anvil cell), dodatkowo doktorantka wykonała samodzielnie syntezy polimerów koordynacyjnych oraz związków metalo-organicznych z prac A4 i A5 używając metody powolnej dyfuzji, natomiast kryształy molekularne z pracy A1 i A2 oraz MOF z pracy A3 zostały wyhodowane przez współautorów (w grupie prof. T.K. Maji oraz prof. L.J. Barbour). Metodyka przeprowadzonych syntez oraz użyte metody badawcze są wzmiankowane w rozdziale drugim (3 strony). Rozdział trzeci, zawiera opis najważniejszych wyników otrzymanych w poszczególnych pracach (8 stron). Dyskusja oraz wnioski zostały przedstawione w rozdziale 4 (7 stron). Ta część pracy zakończona jest listą referencji liczącą 117 pozycji. Natomiast część opisowa przewodnika zakończona jest podsumowaniem w języku angielskim oraz języku polskim. Do przewodnika zostały dołączone kopie oświadczeń opisujące wkład współautorów w powstanie poszczególnych prac. Całość autoreferatu, bez uwzględnienia kopii publikacji i oświadczeń liczy 41 stron.

Przewodnik załączony do publikacji jest bardzo dobrze zredagowany. Układ pracy jest bardzo przejrzysty, całość zredagowana jest bardzo starannie, w sposób bardzo przemyślany, co sprawia, że pracę czyta się z dużą przyjemnością. Zazwyczaj w tego typu opracowaniach pojawiają się drobne błędy językowe, edytorskie lub niefortunne sformułowania. W przedłożonym do recenzji przewodniku są one bardzo nieliczne (np. na stronie 10, jest „crystal structure and the its environment” powinno być „crystal structure and its environment”). W rozdziale 2. (2.1 strona 12) doktorantka odwołuje się do pracy A6, której nie ma zarówno w załączonym przewodniku jak i zgłoszonym do obrony cyklu. Można by zatem uznać ten wpis za drobne edytorskie potknięcie, gdyby nie fakt, że niedawno ukazała się jeszcze jedna praca pani Aleksandry Półroliczak, w kolejnym bardzo dobrym czasopiśmie *J Mater. Chem. C* 2023, 11, 16992 (autorzy: Półroliczak, S. Sobczak, A. Katrusiak); której temat: *Engeeneering*

anomalous elastic properties of coordination polymers and their amorphization by employing flexible linkers; jest ściśle związany z badaniami prowadzonymi przez doktorantkę. Podczas obrony pracy doktorskiej z chętnie dowiem się czy rzeczona praca może być traktowana jako uzupełnienie cyklu i czy wyniki prezentowane w tej pracy wniosły dodatkową jakość do dyskusji przeprowadzonej w rozdziale 4 przewodnika.

Jednocześnie stwierdzam, że Pani mgr Aleksandra Półrolniczak zrealizowała wszystkie cele zdefiniowane we wstępie. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi cenny wkład w dziedzinie badań ciśnieniowych związków krystalicznych. Wyniki zaprezentowane w cyklu potwierdzają opanowanie trudnego i wymagającego warsztatu badawczego związanego z przeprowadzeniem pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej w warunkach wysokiego ciśnienia. Podjęta tematyka jest aktualna, bardzo interesująca, a wyniki badań oraz ich interpretacja wskazują na dojrzałość naukową doktorantki. Materiały do badań wybrane zostały w sposób przemyślany, a wyniki pomiarów ciśnieniowych wykazały ich nowy potencjał aplikacyjny. W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Aleksandry Półrolniczak zatytułowana: „Conformational transformations induced by temperature and pressure in molecular crystals and coordination polymers” spełnia z nadstatkiem wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”, tekst ujednolicony ogłoszony w Dzienniku Ustaw: Dz.U. 2022 poz. 574 i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o dopuszczenie mgr Aleksandry Półrolniczak do publicznej obrony jej pracy doktorskiej.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy. Przedstawione przez panią mgr Aleksandrę Półrolniczak wyniki badań prezentują wysoką wartość naukową. Za szczególnie wartościowy należy uznać wkład doktorantki w badania nad wpływem czynników zewnętrznych na odpowiedź elastyczną porowatych MOF (DMOF oraz AMU3) w warunkach wysokiego ciśnienia. Wynikiem tych badań jest nie tylko wyjaśnienie molekularnych mechanizmów odpowiadających za deformacje struktury krystalicznej w tych materiałach, ale także odkrycie potencjalnych zastosowań tych związków jako czujników molekularnych.



dr hab. Anna Gągor, prof. INTiBS PAN