

Prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Michała Andrzejewskiego

pt. „*Pressure-induced structural transformations of coordination polymers*”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Michała Andrzejewskiego została wykonana w Zakładzie Chemii Materiałów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Katrusiaka i opieką naukową dr. Marcina Podsiadło. Prowadzone badania w ramach rozprawy były współfinansowane w ramach grantów NCN Preludium 2014/15/N/ST5/00748 i Etiuda 2016/20/T/ST5/00177. Praca ta jest bardzo interesującym i wartościowym rozszerzeniem intensywnie rozwijanej w Zespole macierzystym tematyki badawczej koncentrującej się na badaniach nad chemią materiałów w warunkach wysokich ciśnień z wykorzystaniem dyfraktometrii rentgenowskiej.

Na wstępie chciałbym zaznaczyć, że w mojej ocenie pierwotnie przesłana wersja rozprawy była niekompletna i nie spełniała zwyczajowych standardów stawianych rozprawom doktorskim. Praca zawierała zbyt lakoniczny wstęp, który ograniczał się do dziewięciostronicowego wprowadzenia, z czego tabele i rysunki zawierały ponad 2.5 strony, metodykę pracy oraz krótkie (15-to stronicowe, w tym ponad połowę tekstu wypełniały tabele i rysunki) omówienie zbioru 3 artykułów opublikowanych lub wysłanych do druku wraz z kopią tych artykułów. W wersji tej brak było omówienia celu pracy i poszerzonego wprowadzenia literaturowego do bardzo bogatej i wciąż dynamicznie rozwijającej się wielokierunkowo tematyki badawczej związanej z hybrydowymi nieorganiczno-organicznymi materiałami typu MOFs. Ponadto, materiały nie zawierały informacji o indywidualnym wkładzie kandydata przy opracowywaniu koncepcji, wykonywaniu części eksperymentalnej, opracowaniu i interpretacji wyników tej pracy. Ustawa z dnia 27 lipca 2005 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym oraz zmiany z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy – Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, nie określa w sposób dostatecznie precyzyjny formy i kryteriów oceny rozprawy doktorskiej, a zawarte w niej sformułowania są ze zrozumiałych względów dość rozciągliwe (odnoszą się do wszystkich dziedzin nauki i sztuki). Na przykład, w art. 13.2 czytamy, że rozprawa doktorska może mieć formę maszynopisu książki, książki wydanej lub spójnego tematycznie zbioru rozdziałów w książkach wydanych, spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopiśmie naukowych. Z kolei art. 13.4 brzmi:

„Rozprawę doktorską może także stanowić samodzielna i wyodrębniona część pracy zbiorowej, jeżeli wykazuje ona indywidualny wkład kandydata przy opracowywaniu koncepcji, wykonywaniu części eksperymentalnej, opracowaniu i interpretacji wyników tej pracy, odpowiadający warunkom określonym w ust. 1. Zwykle bardziej szczegółowo wymogi stawiane rozprawom doktorskim określają zwyczajowo bezpośrednio jednostki organizacyjne, a na bieżąco nadzorowane są one przez stosowne komisje ds. przewodów doktorskich. Niestety, w przesłanych materiałach nie otrzymałem regulacji/kryteriów określających wymogi stawiane pracom doktorskim na Wydziale Chemicznym UAM, które pozwalałyby mi na odejście przy ocenie przedmiotowej rozprawy od znanych mi i powszechnie stosowanych w instytucjach krajowych i zagranicznych kryteriach oceny. Po przekazaniu powyższych krytycznych uwag promotorowi rozprawy prof. A. Katrusiakowi oraz prof. H. Koroniakowi, Dziekanowi WCh UAM, otrzymałem szereg uzupełniających wyjaśnień o indywidualnym wkładzie Doktoranta w przedmiotową rozprawę. Ponadto, Doktorant przygotował suplement zawierający omówienie celu pracy oraz rozszerzone wprowadzenie do jej tematyki. W oparciu o te uzupełnienia i poszerzoną wiedzę o dokonaniach Doktoranta przygotowałem niżej przedstawioną recenzję tej rozprawy.

W ostatnich kilkunastu latach nastąpił niezwykle dynamiczny rozwój metod projektowania i syntezy hybrydowych nieorganiczno-organicznych materiałów funkcjonalnych typu MOFs (*ang.* Metal-Organic Frameworks), o programowalnych właściwościach fizycznych i chemicznych. MOF-y stanowią nową jakość w chemii materiałów porowatych, a potencjał ich zastosowań jest bardzo szeroki i obejmuje m. in. katalizę, separację i magazynowanie substancji gazowych, technologię sensorów, optoelektronikę oraz zastosowania w farmacji i medycynie. Początkowo badania koncentrowały się na racjonalnym projektowaniu nowych struktur, a obecnie następuje wyraźne przesunięcie ciężaru badań w kierunku zgłębiania właściwości chemicznych i fizycznych znanych jak i nowych materiałów typu MOFs. Co więcej, początkowo tego typu materiały były powszechnie postrzegane jako sztywne struktury krystaliczne, jednak niezliczona liczba przykładów wskazuje na ich wyjątkową labilność strukturalną i podatność na uleganie różnorodnym przemianom w ciele stałym. Recenzowana rozprawa wpisuje się zatem w najnowsze trendy światowe w tym obszarze badań. Wybór problematyki badawczej należy więc uznać za bardzo aktualny i wartościowy z punktu widzenia badań podstawowych oraz potencjalnych aplikacji.

Rozprawa doktorska została przygotowana w języku angielskim i jest zbiorem trzech publikacji o charakterze komunikatów, w których Doktorant jest pierwszym autorem. Poprzedza je część literaturowa i omówienie metodyki pracy oraz dwujęzyczne streszczenie.

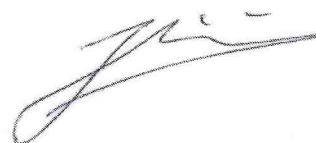
Tak jak wcześniej zaznaczyłem, część literaturowa, licząca 9 stron i obejmująca ok. 90 odnośników, w sposób bardzo ograniczony wprowadza w bardzo bogatą tematykę polimerów koordynacyjnych i materiałów porowatych typu MOFs. Na przykład, omówienie zagadnień związanych z różnorodnymi zjawiskami w materiałach krystalicznych indukowanymi pod wpływem zmiany ciśnienia zajmuje tylko 2 strony (str. 11-12), a problematyce amorfizacji MOF-ów Doktorant poświęca 8 wierszy na str. 8 i podaje 6 odnośników literaturowych (ref. 53-58). Szereg zagadnień dotyczących strukturalnym transformacjom materiałów typu MOFs zostało szerzej omówionych w załączonym suplemencie, który liczy 5 stron oraz zawiera 32 dodatkowe odnośniki literaturowe. Dodatkowo, w suplemencie do rozprawy zostało dołączone dwustronicowe omówienie celu pracy. W kontekście prezentowanych wyników własnych, a w szczególności zaobserwowanego zjawiska piezochromizmu, uważam, że bardzo pożądane byłoby omówienie zjawisk związanych ze zmianą koloru materiałów krystalicznych pod wpływem czynników zewnętrznych, np. takich jak: mechanochromizm, termochromizm czy solwochromizm, i zilustrowanie ich wybranymi przykładami. Oczekuję, że w trakcie obrony Doktorant, omawiając wyniki własne, nawiąże do znanych zjawisk chromizmu i czynników determinujących ich występowanie.

Przedmiotem rozprawy są badania nad przemianami strukturalnymi wybranych polimerów koordynacyjnych i materiałów mikroporowatych typu MOFs pod wpływem wysokich ciśnień. Jako układy modelowe wybrano nieorganiczno-organiczne materiały z jonami Co(II) lub ich klasterami nieorganicznymi jako węzłowymi centrami. Jednym z największych wyzwań było otrzymanie wysokiej jakości monokryształów odpowiednich do zaawansowanych badań metodami dyfraktometrii rentgenowskiej. Doktorant sprostął temu zadaniu stosując metodę kontrolowanej dyfuzji rozpuszczalników w procesie krystalizacji. Równolegle testował bez powodzenia klasyczną metodę solwotermalną, która jest najpowszechniej stosowana przy otrzymywaniu materiałów typu MOFs. Niestety, w przedstawionej do oceny rozprawie omawiane są tylko wyniki badań dla trzech związków, dwóch typu Co-MOFs oraz jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego. Natomiast z informacji zawartych w suplemencie oraz uzyskanych bezpośrednio od Promotora wynika, że Doktorant przeprowadził kilkaset syntez i otrzymał dużą liczbę innych związków. Wyniki negatywne lub niespełniające oczekiwanych zamierzeń mogą stanowić często wartościowy materiał eksperymentalny i niewątpliwie rozprawa doktorska jest idealnym miejscem na ich pogłębioną analizę. Pominięcie ich ze względu na przyjętą formę rozprawy jest dużą stratą dla samej rozprawy jak i prowadzonych badań.

W pierwszej pracy wysłanej do publikacji omówiona jest synteza i budowa materiału typu Co-MOF, $\text{Co}_2(\text{Bdc})_2\text{Dabco}\cdot 4\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$, oraz zaawansowane badania nad przemianami strukturalnymi indukowanymi przez wysokie ciśnienia z wykorzystaniem zaawansowanych metod dyfraktometrii rentgenowskiej oraz spektroskopii w zakresie widzialnym (VIS). Badania były prowadzone w zespole macierzystym jak i na synchrotronie we współpracy z prof. Nicola Casati, (Paul Scherrer Institute, Szwajcaria). Z kolei w pracy opublikowanej w J. Chem. Phys. Lett (2017) omówione są badania o podobnym charakterze dla drugiego związku o trójwymiarowej strukturze szkieletowej, $\text{Co}(\text{Bdc})(\text{Dabco})\text{H}_2\text{O}$. Oba materiały wykazują złożone przemiany strukturalne pod wpływem wysokich ciśnień, czemu towarzyszą znaczne zmiany barwy badanych kryształów. Należy podkreślić, że otrzymane Co-MOFy są pierwszymi dobrze udokumentowanymi materiałami typu MOFs wykazującymi piezochromizm. Ponadto, w przypadku $\text{Co}_2(\text{Bdc})_2\text{Dabco}\cdot 4\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$ po raz pierwszy zaobserwowano dla materiału mikroporowatego MOF połączone efekty piezochromizmu i amorfizacji wywołanej ciśnieniem. W trzeciej pracy, która została również opublikowana w J. Chem. Phys. Lett (2017), opisano otrzymywanie i przemiany strukturalne dla jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego CoCl_2Bpp (Bpp = 1,3-bis(4-pirydylo)propan). Związek ten ulega dwóm przemianom fazowym, którym towarzyszy intensywna zmiana koloru badanego kryształu, odpowiednio przy ciśnieniach 1.93 i 2.39 GPa. Zaobserwowano też, że przemianie fazowej przy ciśnieniu 2.39 GPa towarzyszy zmiana koordynacji wokół atomu kobaltu z tetraedrycznej na oktaedryczną. Uzyskane wyniki są bardzo wartościowe nie tylko na poziomie badań podstawowych, ale też posiadają znaczący potencjał aplikacyjny, i niewątpliwie otwierają kolejne nowe obszary badań z wykorzystaniem polimerów koordynacyjnych i materiałów typu MOFs.

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska mgr. Michała Andrzejewskiego zawiera bardzo wartościowy materiał doświadczalny charakteryzujący się ogromną nowością naukową. Niewątpliwie jest to wynik umiejętnego stawiania sobie problemów badawczych, doskonałej ich realizacji oraz analizy otrzymanych wyników. Te elementy w połączeniu z umiejętnością zarówno przygotowywania wartościowych projektów badawczych, jak i współpracy z różnymi zespołami naukowymi, dowodzą dużej dojrzałości badawczej Doktoranta. Na podkreślenie zasługuje fakt, że wyniki badań stanowiące podstawę rozprawy zostały opublikowane w formie dwóch komunikatów w bardzo prestiżowym czasopiśmie (J. Chem. Phys. Lett., IF ok. 8.5), a trzecia praca zostanie prawdopodobnie opublikowana na co najmniej podobnym poziomie.

Wyżej sformułowane zastrzeżenia odnośnie formy przedstawionej rozprawy doktorskiej w żadnym stopniu nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny jej poziomu naukowego. Lektura pracy doktorskiej mgr. Michała Andrzejewskiego oraz uzyskane dodatkowe informacje o Jego indywidualnym wkładzie przy opracowywaniu koncepcji, wykonywaniu części eksperymentalnej, opracowaniu i interpretacji wyników tej pracy utwierdziła mnie w przekonaniu, że doktorant jest w pełni ukształtowanym badaczem. Stwierdzam, że przedstawiona praca spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie jej autora mgr. Michała Andrzejewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. M.', written in a cursive style.

Warszawa, 04. 05. 2017 r.