

Prof. dr hab. Leszek Z. Ciunik
Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
Tel. 71 375 7239
e-mail: leszek.ciunik@chem.uni.wroc.pl

Wrocław, dnia 28 czerwca 2018 r.

Ocena dorobku naukowego rozprawy habilitacyjnej pt. *Słabe oddziaływania międzycząsteczkowe w ścisłanych kryształach* pana dr Marcina Podsiadło z Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Ocena formalna

W związku z otwartym na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza przewodem habilitacyjnym pana dr Marcina Podsiadło zatrudnionego na etacie adiunkta tegoż Wydziału, otrzymałem do recenzji zestaw dokumentów obejmujący: kopię dyplomu doktorskiego, przebieg wykształcenia wyższego i pracy zawodowej, dorobek naukowy w zakresie rozprawy habilitacyjnej w tym kopie trzynastu artykułów naukowych, listę pozostałych publikacji, omówienie osiągnięcia naukowego, wykaz osiągnięć naukowo-badawczych nie objętych rozprawą habilitacyjną, udział w realizacji programów badawczych, informacje o działalności dydaktycznej oraz spis wystąpień na konferencjach i innych. Wymienione dokumenty złożono w dwu wersjach językowych, polskiej i angielskiej. W dokumentacji nie przedstawiono informacji o współpracy naukowej. Z listy publikacji można wywnioskować istnienie współpracy z Wydziałem Chemii Uniwersytetu w Opolu.

Pan dr Marcin Podsiadło ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w 2005 r. po przedłożeniu pracy dyplomowej zatytułowanej *Wysokociśnieniowe struktury dihalometanów* wykonanej pod kierunkiem prof. Andrzeja Katrusiaka. Kontynuując rozpoczęte badania w ramach studiów doktoranckich, przygotował i obronił w 2009 r. rozprawę doktorską zatytułowaną *Siły spójności w kryształach halometanów*.

Ogólny dorobek naukowy pana Doktora obejmuje 33 publikacje w tym 30 w bardzo dobrych czasopismach z listy filadelfijskiej o sumarycznym współczynniku wpływu (IF) ok. 124 z czego po doktoracie opublikował 17 artykułów o sumarycznym IF ok. 74. Wyniki badań prezentował również na licznych międzynarodowych konferencjach naukowych w formie 7. wykładów (z czego dwa na zaproszenie, w tym na XXII Międzynarodowym Kongresie Unii Krystalograficznej) i posterów. Powyższe parametry bibliometryczne uzupełnia przeszło 300 cytowań (bez autocytowań) oraz indeks Hirscha 13 (na dzień pisania recenzji 14 wg WoS). Badania naukowe realizował uczestnicząc w ośmiu projektach badawczych w tym raz jako kierownik dwuletniego projektu badawczego pt. *Rozbudowa i udoskonalanie aparatury do ładowania gazów do kamery wysokociśnieniowej wstępem do*

nowych polimorfów najprostszycy substancji w ramach programu MNiSW *Iuventus Plus*. W dorobku habilitacyjnym na który składa się cykl 13. oryginalnych artykułów, 7 prac ukazało się w *CrystEngComm* (IF=3,474), 5 w *Crystal Growth & Design* (IF=4,055) i jedna w *Journal of Physical Chemistry* (IF=4,536). Wkład Habilitanta w siedmiu artykułach jest duży (co wynika z oświadczeń wszystkich współautorów) i oceniony przez Niego na 70-80%. Ta szacunkowa ocena skorelowana jest z pierwszą pozycją wśród współautorów tych prac. W pozostałych sześciu, wkład pracy jest mniejszy i wynosi 30-40%. Tylko w jednym artykule pan dr Marcin Podsiadło jest tzw. autorem korespondencyjnym (wraz z panem prof. Andrzejem Katrusiakiem).

W otrzymanej dokumentacji brak informacji na temat długoterminowych zagranicznych staży naukowych. Pewne zdziwienie może budzić dwuletni staż podoktorski odbyty na macierzystym wydziale w ramach projektu TEAM.

Pan dr Marcin Podsiadło prowadził na swoim Wydziale różnorodne zajęcia laboratoryjne (z chemii fizycznej, podstaw chemii, o profilach informatycznym i krystalograficznym). Pełnił opiekę naukową podczas powstawania prac licencjackich, magisterskich, dwukrotnie był promotorem pomocniczym w przewodach doktorskich. Z otrzymanej dokumentacji wynika, że nie prowadził wykładów dla studentów lub doktorantów.

Ocena badań naukowych

Analiza krystalograficzna substancji gazowych i ciekłych sięga początków badań dyfrakcyjnych, tzn. przełomu lat 20-tych i 30-tych XX w. Stanowiła wówczas ogromne wyzwanie i dość często, szczególnie w przypadku kryształów otrzymanych z gazów, kończyła się niepoprawnymi rezultatami jak np. przypisaniem kryształom tlenu niewłaściwej fazy.¹ Systematyczny rozwój technologii wymuszała ale i ułatwiała te badania. Nagroda Nobla przyznana w 1946 r. prof. P. W. Bridgmanowi zapoczątkowała z kolei światowy rozwój wysokociśnieniowych badań w zakresie fizyki i chemii. Obie techniki badawcze, niskotemperaturowa i wysokociśnieniowa, przez wiele lat rozwijały się równolegle ponieważ tylko nieliczne ośrodki naukowe były w stanie je łączyć. Różnorodne ograniczenia aparaturowe sprawiały, że w obszarze badań strukturalnych szczególnie techniki wysokociśnieniowe rozwijały się dosyć wolno. Istotny postęp i przyspieszenie można zaobserwować w ciągu ostatnich dwóch dekad. Znacząco przyczyniły się do tego prace prowadzone w grupie badawczej prof. Andrzeja Katrusiaka, w której swoje badania prowadził Habilitant. Celem Jego badań było *opisanie roli poszczególnych typów oddziaływań międzycząsteczkowych w asocjacji molekularnej i tworzeniu kryształu, wyznaczenie nowych struktur ważnych i prostych związków, określenie warunków powstawania nowych form krystalicznych (...) oraz udoskonalenie metodyki ładowania gazów do komory wysokociśnieniowej.*² Do realizacji ww. celów wybrano następujące objekty badań: etan, propan, butan, chlorometan, bromometan, chloroetan, 1,1,1-trichloroetan, pentachloroetan, 1,2,4-trichlorobenzen, benzen, pirydyna, pirydazyna, pirymidyna, pirazyna, metyloamina, dimetyloamina, trimetyloamina, 2-butanol i 2,3-

¹ Y.C. McLennan, L.O. Wilhelm, *Philos. Mag.* **7** (1927) 387.

² M. Podsiadło, *Autoreferat, Załącznik 2a*.

butanodiol. Wybór wymienionych związków świadczy o umiejętnościach eksperymentatorskich dra Marcina Podsiadło, szczególnie w zakresie krystalizacji związków chemicznych występujących w warunkach pokojowych w fazie gazowej lub ciekłej. Jednocześnie posiada on głębokie uzasadnienie naukowe ponieważ w fazie stałej ich kryształy muszą mieć struktury zdominowane przez mało zróżnicowane, czasem konkurencyjne względem siebie, słabe oddziaływania niewiążące typu H...H w grupie węglowodorów nasyconych, C-H...halogen i halogen...halogen w grupie halogenowych pochodnych węglowodorów, C-H... π , C-H...N i π ... π w grupie węglowodorów aromatycznych, C-H...N i N-H...N w przypadku amin alifatycznych i O-H...O w alkoholach. W rozprawie habilitacyjnej poszczególnym grupom związków Autor poświęcił różne liczby artykułów co w pewien sposób hierarchizuje poszczególne problemy. Najmniej bo po jednym artykule poświęcono aminom i alkoholom, dwa artykuły węglowodorom nasyconym, cztery – węglowodorom aromatycznym i pięć – halogenowym pochodnym węglowodorów.

Zaczynając ocenę wyników od tych ostatnich, na pierwszym planie pojawia się problem kierunkowości wiązań halogenowych i C-H...halogen oraz ich wzajemnej konkurencyjności (**H3**). Kierunkowość tych oddziaływań została potwierdzona w badaniach wysokociśnieniowych co odpowiada aktualnemu stanowi wiedzy. Zaobserwowano również zmianę preferencji tworzenia oddziaływań wraz ze wzrostem ciśnienia wywieranego na kryształy. O ile na ogół faworyzowane są oddziaływania C-H...Cl o tyle w wysokim ciśnieniu sytuacja się zmienia na rzecz oddziaływań halogenowych. Swoistym wyjątkiem jest pentachloroetan (**H6**). Bardzo interesujące są badania dotyczące właściwości fizycznych halogenoalkanów (**H4**). W publikacji rozszerzono regułę Thomasa Carnelley'a (1854-1890) zainspirowanego prawem okresowości Mendelejewa. Oryginalną zależność opisaną przez Carnelley'a zachodzącą pomiędzy symetrią cząsteczek a ich temperaturą topnienia, uzupełniono relacją między symetrią a gęstością związków organicznych rozszerzając zależności z izomerów na serię analogicznych kryształów molekularnych. W przypadku 1,1,1-trichloroetanu wprowadzono pojęcie „krystalicznego gazu” oraz „zorientowanego gazu” do opisu efektów związanych z uporządkowaniem cząsteczek w poszczególnych fazach krystalicznych (**H5**). Ostatni artykuł z tej grupy dotyczy ściśliwości kryształów 1,2,4-trichlorobenzenu (**H7**). Wykazano, że izobaryczne i izotermiczne naprężenia w kryształach oraz zmiany kontaktów międzyatomowych mogą przebiegać w różnych kierunkach co oznacza, że różnice w przemianach fazowych wywołanych temperaturą i ciśnieniem w izomerach trichlorobenzenu mogą być wyjaśnione nie tylko regułą Carnelley'a (poprzez symetrię molekularną) ale również poprzez symetrię kryształu, oddziaływania międzycząsteczkowe i zasadę gęstego upakowania cząsteczek.

Podsumowując ten fragment przedstawionych do oceny badań stwierdzam, że zawiera wiele cennych i interesujących obserwacji i wniosków. Uważam, że po habilitacji powinien przyjść okres uporządkowania ich ponieważ są warte szerszego upublicznienia społeczności naukowej.

Drugą co do liczebności grupę prac stanowią cztery artykuły (**H8-H11**) opisujące badania kryształów związków aromatycznych. Pierwszy raz strukturę krystaliczną benzenu zbadano w temperaturze -22°C w 1932 r., znane są też dane krystalograficzne jego dwóch

odmian polimorficznych ale szczegóły strukturalne dotyczące przejścia fazowego do niedawna nie były poznane. Dlatego Habilitant otrzymał stabilne kryształy benzenu I i II w najniższych możliwych ciśnieniach. Wprawdzie przemianie towarzyszy rozpad kryształu, udało się stwierdzić, że w jej trakcie oddziaływania C-H... π zostają zachowane ale nieznacznej zmianie ulega kąt między płaszczyznami sąsiadujących pierścieni ($90^\circ \rightarrow 60^\circ$). W przypadku amin aromatycznych stwierdzono, że wysokie ciśnienie zwiększa rolę oddziaływań C-H...N względem C-H... π .

Badaniom ciśnieniowym kryształów węglowodorów nasyconych poświęcono dwie prace (**H1** i **H2**). Wśród nich należy moim zdaniem wyróżnić badania kryształów etanu i wykrycie IV, nieznaney dotąd fazy krystalicznej. Częsteczki w tej fazie charakteryzują się nieuporządkowaniem wynikającym ze struktury poprzedzającej ją fazy III, w której występują luki. Podczas przejścia do fazy IV zachodzi kontrakcja objętościowa, której towarzyszy rotacja cząsteczek wzdłuż osi C-C co prowadzi do nieporządku. Na uwagę zasługuje również artykuł (**H2**) zatytułowany *Why Propane?* Kanwą przewodnią tej pracy jest pytanie, dlaczego propan ma najniższą temperaturę zamarzania spośród wszystkich związków organicznych? Opisaną właściwość Habilitant tłumaczy wykorzystując wcześniej stosowane pojęcie tzw. „luźnego kryształu” (loosely packed crystal *ang.*), w którym najkrótsze kontakty międzycząsteczkowe są dłuższe niż odpowiednie sumy promieni van der Waalsa uczestniczących w nich atomów.

Badania ciśnieniowe kryształów amin alifatycznych (**H12**) wymagały modyfikacji i zabezpieczenia aparatury do ładowania gazów przed ich agresywnym charakterem. Zbadano pięć nowych polimorfów najprostszych amin. W pracy przedyskutowano zależności pomiędzy niektórymi właściwościami fizycznymi a oddziaływaniami międzycząsteczkowymi N-H...N.

Badania ciśnieniowe kryształów 2-butanolu i 2,3-butanodiolu (**H13**) ujawniły rozdział racemiczny obu alkoholi pod wpływem wysokiego ciśnienia. Jak można się było spodziewać, struktury były zdominowane przez wiązania wodorowe O-H...O. W trakcie krystalizacji stwierdzono, że zachodzi ona łatwiej w warunkach izotermicznych lub izochorycznych aniżeli w ciśnieniu atmosferycznym.

Wszystkie artykuły naukowe przedstawione w ramach przewodu habilitacyjnego dra Marcina Podsiadło oceniam bardzo wysoko. Prace są oryginalne, dotyczą podstawowych problemów związanych z budową i właściwościami chemicznymi i fizycznymi materii. Artykuły opublikowano w bardzo dobrych czasopismach naukowych. Prezentowane badania wykonano bezbłędnie najtrudniejszymi metodami eksperymentalnymi, dostępnymi w nielicznych laboratoriach na świecie.

Inne badania

Wykaz opublikowanych artykułów naukowych pana dra Marcina Podsiadło obejmuje również publikacje nie wchodzące w obszar habilitacji. Ponieważ Habilitant nie zaznaczył prac wykonanych w ramach przewodu doktorskiego, zakładam że nie należą do niego artykuły opublikowane po 2009 r. W latach 2011 -2018 ukazały się cztery publikacje nie wchodzące do rozprawy habilitacyjnej. Wszystkie dotyczą tematyki bliskiej tytułowi

ocenianej rozprawy, opublikowane w bardzo dobrych czasopismach naukowych m.in. w *Angewandte Chemie International Edition* i *Chemical Communication*.

Ocena Autoreferatu

Przedstawiony do oceny Autoreferat w sposób poprawny i zwięzły przedstawia najważniejsze tezy rozprawy habilitacyjnej. Z wyjątkiem niefortunnego zwrotu „struktury krystalograficzne” (str. 7, 10) nie zauważyłem błędów językowych.

Uwagi końcowe

Przedstawiona do oceny rozprawa habilitacyjna ujawnia jej Autora jako w pełni dojrzałego, ukształtowanego uczonego, dysponującego szeroką wiedzą z obszaru fizyki i chemii, dysponującego doskonałymi umiejętnościami w zakresie najtrudniejszych technik badawczych, posiadającego zdolność właściwej interpretacji uzyskanych wyników. Dr Marcin Podsiadło rozwija własną tematykę badawczą i jest organizatorem badań. Powyższe cechy i umiejętności świadczą o Jego samodzielności naukowej.

Stwierdzam, że pan dr Marcin Podsiadło spełnia ustawowe wymagania (Ustawa z dnia 14 marca 2003 O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki; Dz. U. z 2003 r., nr 65, poz. 595) stawiane kandydatom podczas ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych, w dyscyplinie – chemia. W związku z tym stawiam wniosek o dopuszczenie Go do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

