



Politechnika Wroclawska

Wydział Chemiczny
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Prof. dr hab. Ilona Turowska-Tyrk

Wrocław, 12.03.2014 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Damiana Paliwody
zatytułowanej “Intermolecular interactions in compressed crystals”**

(*tytuł w języku polskim: „Oddziaływania międzycząsteczkowe w kryształach pod wysokim ciśnieniem”*)

Praca doktorska Pana mgra Damiana Paliwody została wykonana pod kierunkiem Pana prof. dra hab. Andrzeja Katrusiaka jako promotora i Pana dra Kamila Dziubka jako promotora pomocniczego na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Zasadniczym celem pracy była charakterystyka strukturalna wybranych organicznych i hybrydowych organiczno-nieorganicznych materiałów krystalicznych, otrzymanych w warunkach wysokich ciśnień, ze szczególnym uwzględnieniem analizy oddziaływań międzycząsteczkowych. Ciśnienie jest efektywnym narzędziem, dzięki któremu można indukować procesy fizyczne i reakcje chemiczne w materiałach krystalicznych i w związku z tym sterować właściwościami fizykochemicznymi tych materiałów. W świetle tego, tematyka rozprawy doktorskiej Pana mgra Damiana Paliwody należy do bardzo istotnych.

Rozprawa doktorska ma formę spójnego tematycznie zbioru trzech artykułów, z którego dwie prace zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych, a trzecia w momencie złożenia rozprawy znajdowała się na etapie recenzji:

- A.1. Paliwoda D., Dziubek K. F., Katrusiak A., *Imidazole hidden polar phase*, *Crystal Growth & Design*, 2012, 12, 4302-4305.
- A.2. Paliwoda D., Kowalska K., Hanfland M., Katrusiak A., *U-Turn compression to a new isostructural ferrocene phase*, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4, 4032-4037.

A.3. Paliwoda D., Wawrzyniak P., Katrusiak A., *Unwinding Au...Au bonded filaments in ligand-supported gold(I) polymer under pressure.*

Współczynnik wpływu (*Impact factor*) dla artykułów A.1 i A.2 jest bardzo wysoki i wynosi w sumie 11,274, odpowiednio 4,689 i 6,585. Prace A.1 i A.2 zostały już poddane kompetentnej analizie recenzentów w czasopismach. Niestety, w dostarczonych mi do recenzji materiałach nie ma informacji na temat nazwy czasopisma, do którego została wysłana praca A.3.

Należy podkreślić, że we wszystkich artykułach Doktorant jest pierwszym autorem. W artykule A.1 współautorami są promotor oraz promotor pomocniczy, w A.2 - promotor, pracownik *European Synchrotron Radiation Facility* w Grenoble, gdzie została wykonana część pomiarów, oraz studentka, w A.3 - promotor i studentka.

Na spójność tematyczną artykułów, stanowiących rozprawę, wskazuje między innymi:

1. Wspólny rodzaj badań - badania krystalograficzne w warunkach wysokich ciśnień.
2. Wspólny przedmiot analizy - analiza oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach wybranych modelowych związków chemicznych.
3. Wspólny cel - charakterystyka strukturalna badanych materiałów krystalicznych oraz opis ich przemian fazowych.

Artykuł A.1 jest poświęcony imidazolowi - modelowemu związkowi analizowanemu w wielu badaniach natury fizykochemicznej i biologicznej. Pan mgr Damian Paliwoda stwierdził, że w temperaturze pokojowej w przedziale ciśnień 0,1 MPa – 1,2 GPa imidazol występuje w postaci trwałej fazy centrosymetrycznej w grupie przestrzennej $P2_1/c$ w układzie jednoskośnym (faza α). Powyżej 1,2 GPa Doktorant otrzymał, poprzez krystalizację *in situ*, nieznaną wcześniej odmianę imidazolu, mianowicie fazę polarną z grupy przestrzennej $Aba2$ w układzie rombowym (faza β). Doktorant zaobserwował także, że faza α może występować w stanie metastabilnym w przedziale 1,2 – 2,7 GPa, zaś faza β w przedziale 1,2 – 0,2 GPa. Ponadto na podstawie obliczeń teoretycznych, dotyczących międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, oszacowana została wartość ciśnienia, przy której nastąpiłoby przeniesienie protonu pomiędzy cząsteczkami imidazolu. Ciekawi mnie przyczyna, dla której Doktorant zakończył badania eksperymentalne imidazolu na wartości ciśnienia 3,4 GPa, mimo że istotne byłyby informacje strukturalne również dla wyższych wartości.

Do niezaprzeczalnych osiągnięć Doktoranta, związanych z pracą A.1, zaliczam odkrycie polarnej fazy imidazolu, określenie warunków termodynamicznych, w których fazy polimorficzne współistnieją, porównanie struktur faz w tych samych warunkach termodynamicznych, jak również wskazanie, że metoda wysokociśnieniowej krystalizacji *in situ* może przyczynić się do odkrycia odmian polimorficznych innych związków chemicznych. Należy podkreślić, że w artykule A.1 Doktorant zaprezentował aż 19 wysokociśnieniowych struktur krystalicznych imidazolu, które wyznaczył i dla których wykonał pomiary dyfraktometryczne.

W artykule A.2 przedstawiono struktury kryształów ferrocenu w przedziale ciśnień 0,1 MPa – 11,6 GPa i w temperaturze pokojowej. Szczególną uwagę Pan mgr Damian Paliwoda poświęcił nietypowym zmianom strukturalnym w obszarze 2,0 – 4,0 GPa, takim jak anomalna ściśliwość stałej sieciowej b i zmiana kąta β z rozwartego na ostry przy 3,24 GPa. W artykule Doktorant opisał nową fazę krystaliczną, występującą powyżej 3,24 GPa, charakteryzującą się tą samą grupą przestrzenną jak znana wcześniej faza I (grupa $P2_1/n$). Stwierdził, że w nowej odmianie, w przeciwieństwie do fazy I, nie występuje nieuporządkowanie pierścieni cyklopentadienylowych. Powstanie nowej fazy oraz towarzyszące temu zmiany strukturalne wytłumaczone zostały poprzez analizę oddziaływań międzycząsteczkowych.

W artykule A.2 Doktorant uwzględnił dane dotyczące 51 struktur krystalicznych, w tym 50 wysokociśnieniowych, przy czym 43 struktury zostały wyznaczone na podstawie pomiarów synchrotronowych. Z podziękowań zamieszczonych w komentarzu do artykułów wynika, że pomiary synchrotronowe w *European Synchrotron Radiation Facility* w Grenoble zostały wykonane przez współautorów artykułu, mianowicie Dra M. Hanflanda i Panią K. Kowalską. Niemniej jednak należy podkreślić ogrom pracy wykonanej przez Doktoranta związanej z wyznaczaniem struktur, analizą uzyskanych wyników oraz pozostałymi pomiarami.

Praca A.3 dotyczy dietyloditiokarbaminianu złota(I) tworzącego w kryształach układy polimeryczne. Doktorant przeprowadził analizę parametrów strukturalnych w przedziale 0,1 MPa – 1,0 GPa zwracając szczególną uwagę na zmiany odległości Au...Au, zmiany konformacyjne zachodzące w helikalnych łańcuchach oraz zmiany we wnękach w kryształach. Stwierdził przejście fazowe pomiędzy strukturą tetragonalną (faza α) i rombowa (faza β)

w ok. 0,05 GPa oraz wyjaśnił jego przyczyny. Ponadto opisał sposób otrzymywania obu faz na drodze krystalizacji.

W plikach *cif*, wspomnianych w części eksperymentalnej pracy A.3, Doktorant zawarł wyniki uzyskane dla 10 struktur krystalicznych, w tym dla 5 struktur badanych w warunkach wysokiego ciśnienia. Niestety, pominał informacje dla struktury wyznaczonej w ok. 0,3 GPa uwzględnionej w artykule na rysunkach 3 i 4. Ponadto w tekście artykułu wymienił tabele S1 i S2 oraz rysunek S1, jednak nie zostały one dołączone do rozprawy.

Wśród struktur krystalicznych, analizowanych w artykule A.3, jedna charakteryzuje się niską wartością parametru S (0,55 dla fazy β w 0,1 MPa) oraz jedna wysoką wartością tego parametru (1,62 dla fazy α w 0,05 GPa). Ciekawa jestem, jaka była przyczyna takich wartości.

Mgr Damian Paliwoda przedstawił w artykułach A.1, A.2 i A.3 w sumie 80 struktur krystalicznych, w tym 74 struktury wysokociśnieniowe. Trzeba powiedzieć, że technika pomiarów przy użyciu komór diamentowych nie należy do łatwych. Eksperymenty wymagały od Doktoranta wiedzy i cierpliwości. Ponadto niska kompletność pomiarów dyfraktometrycznych, wynikająca z samej metody, powodowała utrudnienia w procesie udokładniania struktur i konieczność większego niż zwykle nakładu pracy. Doktorant bardzo dobrze poradził sobie również z analizowaniem dużej liczby danych dotyczących 80 struktur.

Artykuły A.1, A.2 i A.3 zostały poprzedzone zwięzłym komentarzem napisanym w języku angielskim. W rozdziale 1, *Introduction*, Autor przedstawił główny cel swojej pracy, jak również uzasadnił wybór związków do badań. W końcowej części rozdziału 2, *High-pressure chemistry*, wskazał na zbyt małą liczbę informacji strukturalnych odnoszących się do materiałów krystalicznych w warunkach wysokich ciśnień. W rozdziale 3, *High-pressure crystallography*, w krótki sposób opisał budowę komory diamentowej oraz technikę wysokociśnieniowych badań krystalograficznych. Szkoda, że opis procesu wyznaczania struktur krystalicznych został potraktowany bardzo skrótowo. Na przykład ciekawi mnie, jakie więzy i dla jakich parametrów zastosował Doktorant w procesie wyznaczania struktur wysokociśnieniowych. Rozdziały 4, 5 i 6 dotyczą materiału zawartego w publikacjach odpowiednio A.1, A.2 i A.3. Rozdziały 7 i 8 zawierają krótkie streszczenie, zaś rozdział 9 - bibliografię liczącą 58 pozycji. Całość została zaopatrzona w płytę CD, zawierającą pliki *cif* z danymi krystalograficznymi.

Wnioski końcowe

Rozprawa doktorska Pana mgra Damiana Paliwody stanowi spójny tematycznie zbiór artykułów naukowych zaopatrzony w komentarz.

W artykułach Pan mgr Damian Paliwoda przedstawił oryginalne rozwiązanie istotnych zagadnień naukowych. W szczególności opisał zmiany strukturalne w kryształach badanych związków zachodzące pod wpływem ciśnienia, dokonał charakterystyki otrzymanych nowych faz krystalicznych oraz wyjaśnił przyczyny obserwowanych zjawisk. Zrealizował zatem postawiony cel pracy doktorskiej. Uzyskane przez Niego wyniki mają nie tylko charakter badań podstawowych, ale zawierają również pewien potencjał aplikacyjny.

Pan mgr Damian Paliwoda wykazał się wiedzą teoretyczną dotyczącą krystalografii, rentgenowskiej analizy strukturalnej oraz fizykochemii przemian fazowych, jak również znajomością literatury naukowej na temat badań krystalograficznych w warunkach wysokiego ciśnienia. Wykazał się umiejętnością samodzielnego prowadzenia ambitnych badań naukowych oraz umiejętnością interpretacji uzyskanych wyników eksperymentalnych.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgra Damiana Paliwody spełnia warunki określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595; z 2005 r. Nr 164, poz. 1365; z 2010 r. Nr 96, poz. 620, Nr 182, poz. 1228; z 2011 r. Nr 84, poz. 455) i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pana mgra Damiana Paliwody do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. Ilona Turowska-Tyrk