



INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Prof. dr hab. Dorota Gryko

01-224 Warszawa
ul. Kasprzaka 44/52
Tel. (22) 343 20 51
Fax.: (22) 632 66 81
E-mail: dorota.gryko@icho.edu.pl

Warszawa 22-12-2018

Ocena rozprawy habilitacyjnej i dorobku naukowego dr Agnieszki Janiak

Dnia 11 lipca 2018 roku dr Agnieszka Janiak skierowała wniosek do Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o wszczęcie i przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego w dziedzinie nauk chemicznych, w dyscyplinie chemia, na podstawie osiągnięcia naukowego zatytułowanego '*Organiczne związki makrocycliczne jako prekursory nowych materiałów porowatych*'.

Dr Agnieszka Janiak po ukończeniu studiów chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w 2002 roku rozpoczęła Studia Doktoranckie na macierzystej uczelni pod kierunkiem prof. Urszuli Rychlewskiej. Praca ta zaowocowała obroną rozprawy doktorskiej '*Badania słabych oddziaływań specyficznych i zjawiska inkluzji w kryształach organicznych*' w 2008 r. Po uzyskaniu stopnia doktora Kandydatka została zatrudniona na etacie adiunkta w Zakładzie Krystalografii UAM. W latach 2012-2014 odbyła staż naukowy w grupie prof. Leonarda J. Barboura na Uniwersytecie w Stellenbosch w Republice Południowej Afryki, gdzie zajmowała się badaniem sorpcji gazów w kryształach.

Zainteresowania i aktywność naukowa Habilitantki skupiają się, od początku jej kariery naukowej, wokół krystalografii i zagadnień szeroko pojętej chemii supramolekularnej.

Zapotrzebowanie na nowe, przyjazne środowisku technologie spowodowało wzrost zainteresowania materiałami porowatymi. Takie materiały, ze względu na rozbudowaną powierzchnię o unikalnych właściwościach chemicznych charakteryzują się dużą selektywnością absorpcji, co jest szczególnie istotne w przypadku magazynowania gazów. Pod tym kątem, najczęściej badane są MOF-y (*metal-organic frameworks*) czyli szkielety metalo-organiczne; krystaliczne, porowate, trójwymiarowe polimery koordynacyjne, w których nieorganiczne bloki budulcowe (węzły) połączone są organicznymi

mostkami. W ostatnich latach, obserwuje się również wzrastające zainteresowanie porowatymi kryształami zbudowanymi z cząsteczek organicznych, co przyczyniło się do rozwoju inżynierii kryształów, której głównym celem jest poszukiwanie materiałów posiadających nieobsadzone luki i kanały dostępne dla cząsteczek gościa. Związki takie można dostosowywać pod względem wielkości porów i grup funkcyjnych w celu zwiększenia selektywności sorpcji. W tym miejscu należy przytoczyć stwierdzenie Kitagawy, według którego porowatość materiału/kryształu wynika z jego zdolności sorpcyjnych (*Chem Soc. Rev.* **2005**, *34*, 109-119). Zatem, zainteresowania i aktywność naukowa Habilitantki bardzo dobrze wpisują się w światowe trendy w tej dziedzinie.

Celem naukowym prac tworzących monotematyczny cykl publikacji było badanie zjawiska inkluzji oraz poszukiwanie organicznych materiałów porowatych zdolnych do sorpcji gazów. Zagadnieniami tymi Habilitantka interesuje się nieprzerwanie od czasu doktoratu. Uwagę jej zwróciły związki syntetyzowane i badane w Pracowni Stereochemii Organicznej na Wydziale Chemii UAM. Dr Janiak nawiązała bardzo silną i owocną współpracę z dr hab. Marcinem Kwitem i większość prac będących przedmiotem oceny jest wynikiem ich wspólnych badań. Czasami trudno jest jednak stwierdzić, mimo przedłożonych oświadczeń, kto jest autorem koncepcji badań, gdzie kończy się 'prosta' analiza strukturalna związku metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej, a gdzie zaczynają się badania naukowe. W opinii recenzenta, w cyklu publikacji opisujących osiągnięcie naukowe, znajdują się prace (**H1, H4-H7**), które opisują struktury krystalograficzne związków makrocyklicznych przyczyniając się do poznania relacji struktura właściwości oraz takie (**H2, H3, H9**), w których badania krystalograficzne są głównym przedmiotem pracy, w tym badania zdolności inkluzji cząsteczek gościa, badania porowatości kryształów i te ostatnie są, w opinii recenzenta, oczywiście najistotniejsze. O ile badania strukturalne, na obecnym etapie rozwoju rentgenowskiej analizy strukturalnej i poza trudnymi przypadkami, mogą być przeprowadzone przez dobrze wyszkolonego technika, o tyle badania porowatości już nie. Są one bardzo trudne, wymagają szerokiej wiedzy i bardzo dobrego warsztatu laboratoryjnego. Na podstawie przedstawionych materiałów można stwierdzić, że dr Agnieszka Janiak taki warsztat posiada. I to właśnie prace opisujące te zagadnienia są najciekawsze i są najwartościowszym wkładem Kandydatki w rozwój dyscypliny. Szkoda tylko, że jest ich tak mało.

Przeprowadziła on zakrojone na szeroką skalę badania krystalograficzne makrocykli z grupy trianglamin, trianglimin, kaliksalenów i tiakaliks[4]arenów. Na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej potwierdziła struktury wielu związków makrocyklicznych i zaobserwowała ciekawe zjawiska, które stały się podstawą głębszych badań. W opinii recenzenta, największym osiągnięciem dr Agnieszki Janiak było odkrycie anomalnej rozszerzalności termicznej w kryształach triangliminy i wyjaśnienie mechanizmu tego zjawiska (**H2**, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3732-3730). Związek ten, w formie krystalicznej, istnieje w trzech formach polimorficznych, przy czym wszystkie one są pozbawione cząsteczek gościa (tzw. formy apohost). Na podstawie pomiarów rentgenowskiej analizy strukturalnej wykazano, że cząsteczki tego związku w kryształach ułożone są równolegle jedna nad drugą

tworząc puste kanały, które nie są wynikiem opuszczenia zainkludowanych cząsteczek rozpuszczalnika. Już sama obecność takich kanałów (o średnicy większej $>3 \text{ \AA}$) pozwala zaliczyć tę formę do materiałów porowatych, chociaż zgodnie z definicją Kitagawy należy wykazać, że materiał ten wykazuje zdolność sorpcji. Forma I apohost po zanurzeniu w etanolu dała nową formę kompleksu, w której cząsteczki alkoholu przenikają do jej kanałów, tym samym potwierdzając porowatość kryształu. Podczas krystalizacji z innych rozpuszczalników otrzymano związek w nowej formie krystalicznej. Na podstawie pomiarów krystalograficznych monokryształów w różnych temperaturach i proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej dr Janiak wykazała, że wraz ze wzrostem temperatury forma ta ulega odwracalnej przemianie w trzecią formę w obrębie tego samego kryształu z zachowaniem symetrii grupy przestrzennej. Tej przemianie fazowej towarzyszy gwałtowna zmiana stałej sieciowej. Obliczone współczynniki rozszerzalności termicznej w cyklu chłodzenia wynoszą odpowiednio $161(4)$ i $150(1) \text{ MK}^{-1}$ formy drugiej i trzeciej i podobnie w cyklu ogrzewania. Wyniki te bardzo dobrze plasują się na tle danych literaturowych. Unikalna rozszerzalność cieplna pozwala zaliczyć te związki do nowej klasy materiałów porowatych.

Drugim znaczącym odkryciem habilitantki było wykazanie, że możliwa jest dyfuzja cząsteczek HCl i I_2 w kryształach tiakaliks[4]arenu, w których brak jest wyraźnych kanałów [H9, *Chem. Commun.* 2018, 54, 3732-3730]. Proces ten jest możliwy, dzięki temu, że cząsteczki gospodarza ulegają krótkotrwałym zmianom strukturalnym i proces ten nie jest związany z reakcją kwas-zasada. I tak, w tetragonalnych kryształach tiakaliks[4]arenu w asymetrycznej części komórki elementarnej znajdują się symetrycznie niezależne cząsteczki makrocykla, w których występują luki molekularne nieznacznie różniące się rozmiarem. W strukturze krystalicznej makrocykle tworzą równoległe kolumny, pomiędzy którymi są luki strukturalne. Zarówno luki molekularne jak i strukturalne są dostępne dla gościa. Gazowy HCl dyfunduje do kryształu wypełniając zarówno luki molekularne jak i strukturalne, chociaż obsadzenie luk jest niskie, bo na poziomie 20%. W przypadku eksperymentu sorpcyjnego z kwasem solnym obsadzeniu ulegały tylko luki molekularne. Co ciekawe proces ten jest selektywny – cząsteczki wody obsadzają obie luki w makrocyklu 1, natomiast cząsteczki HCl obsadzają jedną lukę w makrocyklu 2. Ponadto, tiakaliks[4]aren poddany działaniu par jodu wychwytuje cząsteczki gościa, które zajmują luki strukturalne. Porównanie wyników tych eksperymentów pozwoliło Habilitantce stwierdzić, że obsadzanie luk w tiakaliks[4]arenie zależy od rozmiaru i polarności cząsteczek gościa. Małe polarne cząsteczki dyfundują do luk molekularnych, podczas gdy duże niepolarne lokują się w przestrzeniach międzycząsteczkowych.

Podsumowując, należy zauważyć, że tematyka badawcza Habilitantki jest bardzo ściśle związana z tematyką doktoratu i stażu podoktorskiego. Może nie byłoby w tym nic złego, gdyby nie oświadczenia współpracowników, które nie pozwalają na stwierdzenie, że tematyka badawcza dr Agnieszki Janiak jest całkowicie samodzielna.

Oceniając całkowity dorobek naukowy stwierdzam, że jest akceptowalny. Stanowi go 38 prac (25 opublikowano po doktoracie) z tzw. Listy Filadelfijskiej, które są dość dobrze cytowane, łącznie 271 razy (bez autocytowań).

Jeśli chodzi o popularyzowanie badań na konferencjach naukowych to wyniki prac zostały przedstawione na dwóch konferencjach naukowych (jednej międzynarodowej i jednej krajowej), gdzie Kandydatka wygłosiła referaty na zaproszenie. Wygłosiła 6 komunikatów na seminariach, chociaż 4 z nich w trakcie odbywania stażu podoktorskiego i 2 na macierzystej uczelni. Dr Janiak zaprezentowała również 7 posterów.

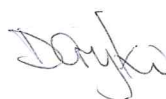
Dużym mankamentem ocenianego wniosku jest fakt, że Habilitantka, nie wykazała się umiejętnością w pozyskiwaniu środków na badania naukowe. Co prawda w 2012 roku otrzymała grant z National Research Foundation of South Africa '*Innovation Postdoctoral Fellowships*', ale od tego czasu była wyłącznie wykonawcą w grantach. Składanie aplikacji grantowych jest istotnym elementem pracy samodzielnego pracownika naukowego i należy zapoznawać się z tym zadaniem stopniowo. Ciekawe jak Kandydatka wyobraża sobie prowadzenie grupy badawczej bez żadnego finansowania, zaryzykowałabym stwierdzenie, że jest to wręcz niemożliwe.

Bardzo dobrze wygląda dorobek dydaktyczny dr Agnieszki Janiak. Prowadziła zajęcia laboratoryjne z Krystalochemii, Krystalografii, Krystalografii Rentgenowskiej, Krystalografii Materiałów, Metod krystalografii w Chemii Sądowej oraz Ćwiczenia laboratoryjne z Chemii Fizycznej, z Metod Badania Ciała Stałego oraz z Analizy Rentgenograficznej. Kierowała dwoma pracami licencjackimi, a obecnie kieruje pracą licencjacką i magisterską. Dr Janiak nie sprawowała roli promotora pomocniczego w przewodach doktorskich.

Jeśli chodzi o promocję i popularyzowanie nauki to wkład w ten element pracy naukowej jest bardzo słaby.

Wszystkie wymienione aspekty recenzowanej pracy habilitacyjnej upoważniają mnie do jednoznacznego stwierdzenia, że wkład Kandydatki w rozwój dyscypliny naukowej jest akceptowalny, a jeśli chodzi o dorobek dydaktyczny to jest on bardzo dobry. Mimo to uważam, że aplikacja Kandydatki jest trochę przedwczesna. Dorobek dr Janiak spełnia jednak wymogi ustawy określone w art. 16 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku **o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki** (Dz. U. Nr 65 z 2003 roku) i dlatego wnoszę o dopuszczenie dr Agnieszki Janiak do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Z poważaniem



Prof. Dorota Gryko



INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Prof. dr hab. Dorota Gryko

01-224 Warszawa
ul. Kasprzaka 44/52
Tel. (22) 343 20 51
Fax.: (22) 632 66 81
E-mail: dorota.gryko@icho.edu.pl

Warszawa 22-12-2018

Ocena rozprawy habilitacyjnej i dorobku naukowego dr Agnieszki Janiak

Dnia 11 lipca 2018 roku dr Agnieszka Janiak skierowała wniosek do Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o wszczęcie i przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego w dziedzinie nauk chemicznych, w dyscyplinie chemia, na podstawie osiągnięcia naukowego zatytułowanego *'Organiczne związki makrocycliczne jako prekursory nowych materiałów porowatych'*.

Dr Agnieszka Janiak po ukończeniu studiów chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w 2002 roku rozpoczęła Studia Doktoranckie na macierzystej uczelni pod kierunkiem prof. Urszuli Rychlewskiej. Praca ta zaowocowała obroną rozprawy doktorskiej *'Badania słabych oddziaływań specyficznych i zjawiska inkluzji w kryształach organicznych'* w 2008 r. Po uzyskaniu stopnia doktora Kandydatka została zatrudniona na etacie adiunkta w Zakładzie Krystalografii UAM. W latach 2012-2014 odbyła staż naukowy w grupie prof. Leonarda J. Barboura na Uniwersytecie w Stellenbosch w Republice Południowej Afryki, gdzie zajmowała się badaniem sorpcji gazów w kryształach.

Zainteresowania i aktywność naukowa Habilitantki skupiają się, od początku jej kariery naukowej, wokół krystalografii i zagadnień szeroko pojętej chemii supramolekularnej.

Zapotrzebowanie na nowe, przyjazne środowisku technologie spowodowało wzrost zainteresowania materiałami porowatymi. Takie materiały, ze względu na rozbudowaną powierzchnię o unikalnych właściwościach chemicznych charakteryzują się dużą selektywnością absorpcji, co jest szczególnie istotne w przypadku magazynowania gazów. Pod tym kątem, najczęściej badane są MOF-y (*metal-organic frameworks*) czyli szkielety metalo-organiczne; krystaliczne, porowate, trójwymiarowe polimery koordynacyjne, w których nieorganiczne bloki budulcowe (węzły) połączone są organicznymi

mostkami. W ostatnich latach, obserwuje się również wzrastające zainteresowanie porowatymi kryształami zbudowanymi z cząsteczek organicznych, co przyczyniło się do rozwoju inżynierii kryształów, której głównym celem jest poszukiwanie materiałów posiadających nieobsadzone luki i kanały dostępne dla cząsteczek gościa. Związki takie można dostosowywać pod względem wielkości porów i grup funkcyjnych w celu zwiększenia selektywności sorpcji. W tym miejscu należy przytoczyć stwierdzenie Kitagawy, według którego porowatość materiału/kryształu wynika z jego zdolności sorpcyjnych (*Chem Soc. Rev.* **2005**, *34*, 109-119). Zatem, zainteresowania i aktywność naukowa Habilitantki bardzo dobrze wpisują się w światowe trendy w tej dziedzinie.

Celem naukowym prac tworzących monotematyczny cykl publikacji było badanie zjawiska inkluzji oraz poszukiwanie organicznych materiałów porowatych zdolnych do sorpcji gazów. Zagadnieniami tymi Habilitantka interesuje się nieprzerwanie od czasu doktoratu. Uwagę jej zwróciły związki syntetyzowane i badane w Pracowni Stereochemii Organicznej na Wydziale Chemii UAM. Dr Janiak nawiązała bardzo silną i owocną współpracę z dr hab. Marcinem Kwitem i większość prac będących przedmiotem oceny jest wynikiem ich wspólnych badań. Czasami trudno jest jednak stwierdzić, mimo przedłożonych oświadczeń, kto jest autorem koncepcji badań, gdzie kończy się 'prosta' analiza strukturalna związku metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej, a gdzie zaczynają się badania naukowe. W opinii recenzenta, w cyklu publikacji opisujących osiągnięcie naukowe, znajdują się prace (H1, H4-H7), które opisują struktury krystalograficzne związków makrocyklicznych przyczyniając się do poznania relacji struktura właściwości oraz takie (H2, H3, H9), w których badania krystalograficzne są głównym przedmiotem pracy, w tym badania zdolności inkluzji cząsteczek gościa, badania porowatości kryształów i te ostatnie są, w opinii recenzenta, oczywiście najistotniejsze. O ile badania strukturalne, na obecnym etapie rozwoju rentgenowskiej analizy strukturalnej i poza trudnymi przypadkami, mogą być przeprowadzone przez dobrze wyszkolonego technika, o tyle badania porowatości już nie. Są one bardzo trudne, wymagają szerokiej wiedzy i bardzo dobrego warsztatu laboratoryjnego. Na podstawie przedstawionych materiałów można stwierdzić, że dr Agnieszka Janiak taki warsztat posiada. I to właśnie prace opisujące te zagadnienia są najciekawsze i są najwartościowszym wkładem Kandydatki w rozwój dyscypliny. Szkoda tylko, że jest ich tak mało.

Przeprowadziła on zakrojone na szeroką skalę badania krystalograficzne makrocykli z grupy trianglamin, trianglimin, kaliksalenów i tiakaliks[4]arenów. Na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej potwierdziła struktury wielu związków makrocyklicznych i zaobserwowała ciekawe zjawiska, które stały się podstawą głębszych badań. W opinii recenzenta, największym osiągnięciem dr Agnieszki Janiak było odkrycie anomalnej rozszerzalności termicznej w kryształach triangliminy i wyjaśnienie mechanizmu tego zjawiska (H2, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3732-3730). Związek ten, w formie krystalicznej, istnieje w trzech formach polimorficznych, przy czym wszystkie one są pozbawione cząsteczek gościa (tzw. formy apohost). Na podstawie pomiarów rentgenowskiej analizy strukturalnej wykazano, że cząsteczki tego związku w kryształach ułożone są równolegle jedna nad drugą

tworząc puste kanały, które nie są wynikiem opuszczenia zainkludowanych cząsteczek rozpuszczalnika. Już sama obecność takich kanałów (o średnicy większej $>3 \text{ \AA}$) pozwala zaliczyć tę formę do materiałów porowatych, chociaż zgodnie z definicją Kitagawy należy wykazać, że materiał ten wykazuje zdolność sorpcji. Forma I apohost po zanurzeniu w etanolu dała nową formę kompleksu, w której cząsteczki alkoholu przenikają do jej kanałów, tym samym potwierdzając porowatość kryształu. Podczas krystalizacji z innych rozpuszczalników otrzymano związek w nowej formie krystalicznej. Na podstawie pomiarów krystalograficznych monokryształów w różnych temperaturach i proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej dr Janiak wykazała, że wraz ze wzrostem temperatury forma ta ulega odwracalnej przemianie w trzecią formę w obrębie tego samego kryształu z zachowaniem symetrii grupy przestrzennej. Tej przemianie fazowej towarzyszy gwałtowna zmiana stałej sieciowej. Obliczone współczynniki rozszerzalności termicznej w cyklu chłodzenia wynoszą odpowiednio $161(4)$ i $150(1) \text{ MK}^{-1}$ formy drugiej i trzeciej i podobnie w cyklu ogrzewania. Wyniki te bardzo dobrze plasują się na tle danych literaturowych. Unikalna rozszerzalność cieplna pozwala zaliczyć te związki do nowej klasy materiałów porowatych.

Drugim znaczącym odkryciem habilitantki było wykazanie, że możliwa jest dyfuzja cząsteczek HCl i I_2 w kryształach tiakaliks[4]arenu, w których brak jest wyraźnych kanałów [H9, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 3732-3730]. Proces ten jest możliwy, dzięki temu, że cząsteczki gospodarza ulegają krótkotrwałym zmianom strukturalnym i proces ten nie jest związany z reakcją kwas-zasada. I tak, w tetragonalnych kryształach tiakaliks[4]arenu w asymetrycznej części komórki elementarnej znajdują się symetrycznie niezależne cząsteczki makrocykla, w których występują luki molekularne nieznacznie różniące się rozmiarem. W strukturze krystalicznej makrocykle tworzą równoległe kolumny, pomiędzy którymi są luki strukturalne. Zarówno luki molekularne jak i strukturalne są dostępne dla gościa. Gazowy HCl dyfunduje do kryształu wypełniając zarówno luki molekularne jak i strukturalne, chociaż obsadzenie luk jest niskie, bo na poziomie 20%. W przypadku eksperymentu sorpcyjnego z kwasem solnym obsadzeniu ulegały tylko luki molekularne. Co ciekawe proces ten jest selektywny – cząsteczki wody obsadzają obie luki w makrocyklu 1, natomiast cząsteczki HCl obsadzają jedną lukę w makrocyklu 2. Ponadto, tiakaliks[4]aren poddany działaniu par jodu wychwytuje cząsteczki gościa, które zajmują luki strukturalne. Porównanie wyników tych eksperymentów pozwoliło Habilitantce stwierdzić, że obsadzanie luk w tiakaliks[4]arenie zależy od rozmiaru i polarności cząsteczek gościa. Małe polarne cząsteczki dyfundują do luk molekularnych, podczas gdy duże niepolarne lokują się w przestrzeniach międzycząsteczkowych.

Podsumowując, należy zauważyć, że tematyka badawcza Habilitantki jest bardzo ściśle związana z tematyką doktoratu i stażu podoktorskiego. Może nie byłoby w tym nic złego, gdyby nie oświadczenia współpracowników, które nie pozwalają na stwierdzenie, że tematyka badawcza dr Agnieszki Janiak jest całkowicie samodzielna.

Oceniając całkowity dorobek naukowy stwierdzam, że jest akceptowalny. Stanowi go 38 prac (25 opublikowano po doktoracie) z tzw. Listy Filadelfijskiej, które są dość dobrze cytowane, łącznie 271 razy (bez autocytowań).

Jeśli chodzi o popularyzowanie badań na konferencjach naukowych to wyniki prac zostały przedstawione na dwóch konferencjach naukowych (jednej międzynarodowej i jednej krajowej), gdzie Kandydatka wygłosiła referaty na zaproszenie. Wygłosiła 6 komunikatów na seminariach, chociaż 4 z nich w trakcie odbywania stażu podoktorskiego i 2 na macierzystej uczelni. Dr Janiak zaprezentowała również 7 posterów.

Dużym mankamentem ocenianego wniosku jest fakt, że Habilitantka, nie wykazała się umiejętnością w pozyskiwaniu środków na badania naukowe. Co prawda w 2012 roku otrzymała grant z National Research Foundation of South Africa '*Innovation Postdoctoral Fellowships*', ale od tego czasu była wyłącznie wykonawcą w grantach. Składanie aplikacji grantowych jest istotnym elementem pracy samodzielnego pracownika naukowego i należy zapoznawać się z tym zadaniem stopniowo. Ciekawe jak Kandydatka wyobraża sobie prowadzenie grupy badawczej bez żadnego finansowania, zaryzykowałabym stwierdzenie, że jest to wręcz niemożliwe.

Bardzo dobrze wygląda dorobek dydaktyczny dr Agnieszki Janiak. Prowadziła zajęcia laboratoryjne z Krystalochemii, Krystalografii, Krystalografii Rentgenowskiej, Krystalografii Materiałów, Metod krystalografii w Chemii Sądowej oraz Ćwiczenia laboratoryjne z Chemii Fizycznej, z Metod Badania Ciała Stałego oraz z Analizy Rentgenograficznej. Kierowała dwoma pracami licencyjnymi, a obecnie kieruje pracą licencyjną i magisterską. Dr Janiak nie sprawowała roli promotora pomocniczego w przewodach doktorskich.

Jeśli chodzi o promocję i popularyzowanie nauki to wkład w ten element pracy naukowej jest bardzo słaby.

Wszystkie wymienione aspekty recenzowanej pracy habilitacyjnej upoważniają mnie do jednoznacznego stwierdzenia, że wkład Kandydatki w rozwój dyscypliny naukowej jest akceptowalny, a jeśli chodzi o dorobek dydaktyczny to jest on bardzo dobry. Mimo to uważam, że aplikacja Kandydatki jest trochę przedwczesna. Dorobek dr Janiak spełnia jednak wymogi ustawy określone w art. 16 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku **o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki** (Dz. U. Nr 65 z 2003 roku) i dlatego wnoszę o dopuszczenie dr Agnieszki Janiak do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Z poważaniem



Prof. Dorota Gryko



INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Prof. dr hab. Dorota Gryko

01-224 Warszawa
ul. Kasprzaka 44/52
Tel. (22) 343 20 51
Fax.: (22) 632 66 81
E-mail: dorota.gryko@icho.edu.pl

Warszawa 22-12-2018

Ocena rozprawy habilitacyjnej i dorobku naukowego dr Agnieszki Janiak

Dnia 11 lipca 2018 roku dr Agnieszka Janiak skierowała wniosek do Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o wszczęcie i przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego w dziedzinie nauk chemicznych, w dyscyplinie chemia, na podstawie osiągnięcia naukowego zatytułowanego *'Organiczne związki makrocykliczne jako prekursory nowych materiałów porowatych'*.

Dr Agnieszka Janiak po ukończeniu studiów chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w 2002 roku rozpoczęła Studia Doktoranckie na macierzystej uczelni pod kierunkiem prof. Urszuli Rychlewskiej. Praca ta zaowocowała obroną rozprawy doktorskiej *'Badania słabych oddziaływań specyficznych i zjawiska inkluzji w kryształach organicznych'* w 2008 r. Po uzyskaniu stopnia doktora Kandydatka została zatrudniona na etacie adiunkta w Zakładzie Krystalografii UAM. W latach 2012-2014 odbyła staż naukowy w grupie prof. Leonarda J. Barboura na Uniwersytecie w Stellenbosch w Republice Południowej Afryki, gdzie zajmowała się badaniem sorpcji gazów w kryształach.

Zainteresowania i aktywność naukowa Habilitantki skupiają się, od początku jej kariery naukowej, wokół krystalografii i zagadnień szeroko pojętej chemii supramolekularnej.

Zapotrzebowanie na nowe, przyjazne środowisku technologie spowodowało wzrost zainteresowania materiałami porowatymi. Takie materiały, ze względu na rozbudowaną powierzchnię o unikalnych właściwościach chemicznych charakteryzują się dużą selektywnością absorpcji, co jest szczególnie istotne w przypadku magazynowania gazów. Pod tym kątem, najczęściej badane są MOF-y (*metal-organic frameworks*) czyli szkielety metalo-organiczne; krystaliczne, porowate, trójwymiarowe polimery koordynacyjne, w których nieorganiczne bloki budulcowe (węzły) połączone są organicznymi

mostkami. W ostatnich latach, obserwuje się również wzrastające zainteresowanie porowatymi kryształami zbudowanymi z cząsteczek organicznych, co przyczyniło się do rozwoju inżynierii kryształów, której głównym celem jest poszukiwanie materiałów posiadających nieobsadzone luki i kanały dostępne dla cząsteczek gościa. Związki takie można dostosowywać pod względem wielkości porów i grup funkcyjnych w celu zwiększenia selektywności sorpcji. W tym miejscu należy przytoczyć stwierdzenie Kitagawy, według którego porowatość materiału/kryształu wynika z jego zdolności sorpcyjnych (*Chem Soc. Rev.* **2005**, *34*, 109-119). Zatem, zainteresowania i aktywność naukowa Habilitantki bardzo dobrze wpisują się w światowe trendy w tej dziedzinie.

Celem naukowym prac tworzących monotematyczny cykl publikacji było badanie zjawiska inkluzji oraz poszukiwanie organicznych materiałów porowatych zdolnych do sorpcji gazów. Zagadnieniami tymi Habilitantka interesuje się nieprzerwanie od czasu doktoratu. Uwagę jej zwróciły związki syntetyzowane i badane w Pracowni Stereochemii Organicznej na Wydziale Chemii UAM. Dr Janiak nawiązała bardzo silną i owocną współpracę z dr hab. Marcinem Kwitem i większość prac będących przedmiotem oceny jest wynikiem ich wspólnych badań. Czasami trudno jest jednak stwierdzić, mimo przedłożonych oświadczeń, kto jest autorem koncepcji badań, gdzie kończy się 'prosta' analiza strukturalna związku metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej, a gdzie zaczynają się badania naukowe. W opinii recenzenta, w cyklu publikacji opisujących osiągnięcie naukowe, znajdują się prace (**H1**, **H4-H7**), które opisują struktury krystalograficzne związków makrocyclicznych przyczyniając się do poznania relacji struktura właściwości oraz takie (**H2**, **H3**, **H9**), w których badania krystalograficzne są głównym przedmiotem pracy, w tym badania zdolności inkluzji cząsteczek gościa, badania porowatości kryształów i te ostatnie są, w opinii recenzenta, oczywiście najistotniejsze. O ile badania strukturalne, na obecnym etapie rozwoju rentgenowskiej analizy strukturalnej i poza trudnymi przypadkami, mogą być przeprowadzone przez dobrze wyszkolonego technika, o tyle badania porowatości już nie. Są one bardzo trudne, wymagają szerokiej wiedzy i bardzo dobrego warsztatu laboratoryjnego. Na podstawie przedstawionych materiałów można stwierdzić, że dr Agnieszka Janiak taki warsztat posiada. I to właśnie prace opisujące te zagadnienia są najciekawsze i są najwartościowszym wkładem Kandydatki w rozwój dyscypliny. Szkoda tylko, że jest ich tak mało.

Przeprowadziła on zakrojone na szeroką skalę badania krystalograficzne makrocycli z grupy trianglamin, trianglimin, kaliksalenów i tiakaliks[4]arenów. Na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej potwierdziła struktury wielu związków makrocyclicznych i zaobserwowała ciekawe zjawiska, które stały się podstawą głębszych badań. W opinii recenzenta, największym osiągnięciem dr Agnieszki Janiak było odkrycie anomalnej rozszerzalności termicznej w kryształach triangliminy i wyjaśnienie mechanizmu tego zjawiska (**H2**, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3732-3730). Związek ten, w formie krystalicznej, istnieje w trzech formach polimorficznych, przy czym wszystkie one są pozbawione cząsteczek gościa (tzw. formy apohost). Na podstawie pomiarów rentgenowskiej analizy strukturalnej wykazano, że cząsteczki tego związku w kryształach ułożone są równolegle jedna nad drugą

tworząc puste kanały, które nie są wynikiem opuszczenia zainkludowanych cząsteczek rozpuszczalnika. Już sama obecność takich kanałów (o średnicy większej $>3 \text{ \AA}$) pozwala zaliczyć tę formę do materiałów porowatych, chociaż zgodnie z definicją Kitagawy należy wykazać, że materiał ten wykazuje zdolność sorpcji. Forma I apohost po zanurzeniu w etanolu dała nową formę kompleksu, w której cząsteczki alkoholu przenikają do jej kanałów, tym samym potwierdzając porowatość kryształu. Podczas krystalizacji z innych rozpuszczalników otrzymano związek w nowej formie krystalicznej. Na podstawie pomiarów krystalograficznych monokryształów w różnych temperaturach i proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej dr Janiak wykazała, że wraz ze wzrostem temperatury forma ta ulega odwracalnej przemianie w trzecią formę w obrębie tego samego kryształu z zachowaniem symetrii grupy przestrzennej. Tej przemianie fazowej towarzyszy gwałtowna zmiana stałej sieciowej. Obliczone współczynniki rozszerzalności termicznej w cyklu chłodzenia wynoszą odpowiednio $161(4)$ i $150(1) \text{ MK}^{-1}$ formy drugiej i trzeciej i podobnie w cyklu ogrzewania. Wyniki te bardzo dobrze plasują się na tle danych literaturowych. Unikalna rozszerzalność cieplna pozwala zaliczyć te związki do nowej klasy materiałów porowatych.

Drugim znaczącym odkryciem habilitantki było wykazanie, że możliwa jest dyfuzja cząsteczek HCl i I_2 w kryształach tiakaliks[4]arenu, w których brak jest wyraźnych kanałów [H9, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3732-3730]. Proces ten jest możliwy, dzięki temu, że cząsteczki gospodarza ulegają krótkotrwałym zmianom strukturalnym i proces ten nie jest związany z reakcją kwas-zasada. I tak, w tetragonalnych kryształach tiakaliks[4]arenu w asymetrycznej części komórki elementarnej znajdują się symetrycznie niezależne cząsteczki makrocykla, w których występują luki molekularne nieznacznie różniące się rozmiarem. W strukturze krystalicznej makrocykle tworzą równoległe kolumny, pomiędzy którymi są luki strukturalne. Zarówno luki molekularne jak i strukturalne są dostępne dla gościa. Gazowy HCl dyfunduje do kryształu wypełniając zarówno luki molekularne jak i strukturalne, chociaż obsadzenie luk jest niskie, bo na poziomie 20%. W przypadku eksperymentu sorpcyjnego z kwasem solnym obsadzeniu ulegały tylko luki molekularne. Co ciekawe proces ten jest selektywny – cząsteczki wody obsadzają obie luki w makrocyklu 1, natomiast cząsteczki HCl obsadzają jedną lukę w makrocyklu 2. Ponadto, tiakaliks[4]aren poddany działaniu par jodu wychwytuje cząsteczki gościa, które zajmują luki strukturalne. Porównanie wyników tych eksperymentów pozwoliło Habilitantce stwierdzić, że obsadzanie luk w tiakaliks[4]arenie zależy od rozmiaru i polarności cząsteczek gościa. Małe polarne cząsteczki dyfundują do luk molekularnych, podczas gdy duże niepolarne lokują się w przestrzeniach międzycząsteczkowych.

Podsumowując, należy zauważyć, że tematyka badawcza Habilitantki jest bardzo ściśle związana z tematyką doktoratu i stażu podoktorskiego. Może nie byłoby w tym nic złego, gdyby nie oświadczenia współpracowników, które nie pozwalają na stwierdzenie, że tematyka badawcza dr Agnieszki Janiak jest całkowicie samodzielna.

Oceniając całkowity dorobek naukowy stwierdzam, że jest akceptowalny. Stanowi go 38 prac (25 opublikowano po doktoracie) z tzw. Listy Filadelfijskiej, które są dość dobrze cytowane, łącznie 271 razy (bez autocytowań).

Jeśli chodzi o popularyzowanie badań na konferencjach naukowych to wyniki prac zostały przedstawione na dwóch konferencjach naukowych (jednej międzynarodowej i jednej krajowej), gdzie Kandydatka wygłosiła referaty na zaproszenie. Wygłosiła 6 komunikatów na seminariach, chociaż 4 z nich w trakcie odbywania stażu podoktorskiego i 2 na macierzystej uczelni. Dr Janiak zaprezentowała również 7 posterów.

Dużym mankamentem ocenianego wniosku jest fakt, że Habilitantka, nie wykazała się umiejętnością w pozyskiwaniu środków na badania naukowe. Co prawda w 2012 roku otrzymała grant z National Research Foundation of South Africa '*Innovation Postdoctoral Fellowships*', ale od tego czasu była wyłącznie wykonawcą w grantach. Składanie aplikacji grantowych jest istotnym elementem pracy samodzielnego pracownika naukowego i należy zapoznawać się z tym zadaniem stopniowo. Ciekawe jak Kandydatka wyobraża sobie prowadzenie grupy badawczej bez żadnego finansowania, zaryzykowałabym stwierdzenie, że jest to wręcz niemożliwe.

Bardzo dobrze wygląda dorobek dydaktyczny dr Agnieszki Janiak. Prowadziła zajęcia laboratoryjne z Krystalochemii, Krystalografii, Krystalografii Rentgenowskiej, Krystalografii Materiałów, Metod krystalografii w Chemii Sądowej oraz Ćwiczenia laboratoryjne z Chemii Fizycznej, z Metod Badania Ciała Stałego oraz z Analizy Rentgenograficznej. Kierowała dwoma pracami licencjackimi, a obecnie kieruje pracą licencjacką i magisterską. Dr Janiak nie sprawowała roli promotora pomocniczego w przewodach doktorskich.

Jeśli chodzi o promocję i popularyzowanie nauki to wkład w ten element pracy naukowej jest bardzo słaby.

Wszystkie wymienione aspekty recenzowanej pracy habilitacyjnej upoważniają mnie do jednoznacznego stwierdzenia, że wkład Kandydatki w rozwój dyscypliny naukowej jest akceptowalny, a jeśli chodzi o dorobek dydaktyczny to jest on bardzo dobry. Mimo to uważam, że aplikacja Kandydatki jest trochę przedwczesna. Dorobek dr Janiak spełnia jednak wymogi ustawy określone w art. 16 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku **o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki** (Dz. U. Nr 65 z 2003 roku) i dlatego wnoszę o dopuszczenie dr Agnieszki Janiak do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Z poważaniem



Prof. Dorota Gryko