

Dr hab. Kazimierz Orzechowski, prof. UWr
Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
ul. F. Joliot-Curie 14, Wrocław
kazimierz.orzechowski@chem.uni.wroc.pl
+48 713757114

Wrocław, 15.03.2017

Recenzja rozprawy doktorskiej "Ścisłość i wysokociśnieniowe krystalizacje struktur z wiązaniami NH...N" autorstwa Pani mgr Michaliny Anioły.

Przedstawiona mi do recenzji praca została wykonana w Zakładzie Chemii Materiałów Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Promotorem jest prof. dr hab. Andrzej Katrusiak, promotorem pomocniczym dr Anna Olejnik. Rozprawa ma postać zbioru publikacji opatrzonym wstępem zawierającym krótkie podsumowanie osiągnięć i wnioski.

Rozprawa doktorska mgr Michaliny Anioły została przygotowana w znanym i cenionym Zespole kierowanym przez prof. Andrzeja Katrusiaka. Badania Zespołu koncentrują się wokół unikalnej techniki badań krystalograficznych prowadzonych w funkcji ciśnienia. Badania te otwierają nowe możliwości poznawcze dotyczące sytuacji fazowej i przemian strukturalnych następujących w wyniku przyłożonego ciśnienia. Badania prowadzone w Zespole, a wśród nich badania stanowiące przedmiot rozprawy doktorskiej, stanowią niezwykle ważny element wiedzy dotyczącej właściwości kryształów molekularnych, mający nie tylko aspekt poznawczy, ale i potencjalny aspekt aplikacyjny.

W zakres rozprawy doktorskiej zaliczone zostały cztery publikacje, trzy z nich w momencie pisania recenzji zostały już opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, jedna zawiera adnotacje „w druku”. Wspomniane publikacje to:

1. Michalina Anioła and Andrzej Katrusiak*, Conformational conversion of 4,4'-bipyridinium in a hidden high-pressure phase. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 764-770,
2. Michalina Anioła and Andrzej Katrusiak*, Pressure-preferred symmetric reactions of 4,4'-bipyridine hydrobromide. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 3223-3228,
3. Michalina Anioła and Andrzej Katrusiak*, Pressure effects on crystallization, conformation, polymorphism and solvation of 4,4'-bipyridinium perchlorate. *Cryst. Growth Des.* – w druku,
4. Michalina Anioła, Andrzej Katrusiak* and Reza Kia, "Negative linear compression and expanding NH...N bond in an imidazoline compound." *CrystEngComm* **2012**, *14*, 6424-6427.

Obok wymienionych tu publikacji Web of Science informuje o 11 innych publikacjach, w których Doktorantka jest współautorem. Duża liczba prac wynika prawdopodobnie z jej udziału w różnych projektach badawczych i ze specyfiki techniki eksperymentalnej, jednak jest to osiągnięcie niezwykle jak na standardy dorobku słuchacza studium doktoranckiego.

We wszystkich pracach zgłaszanych jako treść rozprawy Doktorantka jest pierwszym autorem, nie jest jednak autorem korespondencyjnym. W przedstawionym wprowadzeniu nie doszukałem się jasnej deklaracji o udziale Doktorantki we współautorskich pracach, przyjmuję więc, że wymienienie Jej jako pierwszego autora jest równoznaczne z wiodącą rolą, jaką odegrała w opracowaniu koncepcji badań, ich przeprowadzeniu i interpretacji.

Treść prac odpowiada tematowi rozprawy doktorskiej zatytułowanej "Ścisłość i wysokociśnieniowe krystalizacje struktur z wiązaniami NH...N" zaś przedstawione rezultaty bazując na dobrych pomiarach krystalograficznych stanowią podstawę do wyciągnięcia ogólniejszych wniosków na temat oddziaływań międzycząsteczkowych w ciele stałym. Z tego punktu widzenia rozprawa jest interesująca nie tylko dla specjalistów z zakresu krystalografii, ale też badaczy zajmujących się oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, a zwłaszcza wiązaniami wodorowymi, ale też makroskopowymi właściwościami ciał stałych, takimi jak właściwości dielektryczne i elastyczne.

Ze względu na to, że rozprawa ma postać zbioru publikacji ogłoszonych w recenzowanych czasopismach, treść została już poddana wielokrotnej ocenie zewnętrznych recenzentów powoływanych przez czasopisma, a prace są też prawdopodobnie poprawione zgodnie z ich sugestiami. Z tego względu trudno doszukiwać się ewentualnych błędów lub niejasności w przedstawionych publikacjach. Dlatego czuję się zwolniony z obowiązku poszukiwania w tekście błędów formalnych, logicznych lub stylistycznych. Mimo tej deklaracji chciałbym zaznaczyć, że prace są napisane świetnym, przejrzystym językiem są przekonujące i logicznie skonstruowane. Pewnym utrudnieniem w czytaniu i rozumieniu treści są częste odwołania do rezultatów prac dotyczących pochodnych 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octanu (oznaczonego jako dabco). Prawdopodobnie te właśnie prace były inspiracją do podjęcia badań kontynuowanych w dysertacji. Jest to jednak naturalne, że w odróżnieniu od klasycznego doktoratu w postaci monografii, nie ma miejsca na szczegółowy opis wszelkich wcześniejszych badań. Szkoda, że w syntetycznym opisie poprzedzającym załączone prace nie znalazły się takie informacje. Nie stanowi to jednak zbyt wielkiej przeszkody dla czytelnika, zachęca jedynie do przestudiowania dodatkowej literatury.

Przejdę obecnie do krótkiego podsumowania rezultatów przedstawionych w poszczególnych pracach uzupełniając je o kilka uwag stanowiących zaczyn ewentualnej dyskusji lub dających wyraz mojemu zainteresowaniu podjętym tematem.

Doktorantka opanowała wyjątkową technikę badań rentgenograficznych prowadzonych w wysokich ciśnieniach z możliwością rekrytalizacji substancji pod ciśnieniem dochodzącym do 1.3 GPa i temperaturach do kilkuset Kelwinów. Zarówno aparatura jak i techniki pomiarowe należą do unikalnych.

W bromowodorku 4,4'-bipirydyny obok znanej dla tego związku fazy α o symetrii $P2_12_12_1$ Doktorantka wykazała istnienie kryształów w jednoskosnej fazie β o symetrii $P2_1/c$. Podczas podwyższania ciśnienia kryształy fazy α nie ulegają przemianie do fazy β . Aby otrzymać kryształy w fazie β konieczna jest rekrytalizacja pod ciśnieniem co najmniej 0.55 GPa. Otrzymane w podwyższonym ciśnieniu kryształy fazy β przechodzą spontanicznie w fazę α po obniżeniu ciśnienia. W fazie niskociśnieniowej pierścienie pirydynowe są względem siebie skręcone, w fazie wysokociśnieniowej kąt między nimi wynosi 0° . Zdaniem Autorki wzajemne ułożenie pierścieni jest wymuszone wpływem otoczenia a zwłaszcza motywem łańcuchów [...HOH...Br]. Autorka zwraca uwagę na możliwość wystąpienia ferroelektryczności związanej z nieuporządkowaniem protonów w łańcuchach $NH^+ \dots N$. Jakie jest zdanie Autorki na temat wpływu konformacji wzajemnej pierścieni pirydynowych na możliwość wystąpienia własności ferroelektrycznych, to znaczy, czy można się ich spodziewać zarówno w fazie α jak i β ?

Niezwykle ciekawe jest zauważone przez Autorkę zjawisko ujemnej ściśliwości powierzchniowej przy przejściu z fazy niskociśnieniowej α do wysokociśnieniowej β . Jest to oczywiście związane z pochyleniem komórki elementarnej wynikające z dużych sił „ścinających” występujących prawdopodobnie podczas przemiany. Tak jak zauważono, faza α nie przechodzi spontanicznie w fazę β , natomiast proces przeciwny jest sterowany obniżeniem ciśnienia. Przebudowa struktury występująca pod wpływem ciśnienia otwiera niezwykle możliwości aplikacyjne. Czy Doktorantka zamierza podjąć inne badania fizykochemiczne tej przemiany?

W kolejnej pracy Doktorantka zajęła się badaniem przemian strukturalnych i chemicznych tego samego układu co poprzednio, badania wykonywane były jednak w wyższej temperaturze. Przypuszczalnie motywacją do podjęcia tych badań była próba porównania przemian w tym układzie z wcześniej badanych solach 1,4-diazabicyklo[2,2,2] oktanu wykazujących bardzo ciekawy schemat przemian polimorficznych. Dla związku badanego przez Doktorantkę krystalizacja w temperaturze 423K prowadzi do utworzenia soli zawierającej dwie cząsteczki HBr. Równocześnie zostają zerwane wiązania $NH^+ \dots N$ i

utworzone wiązania $\text{NH}^+ \cdots \text{Br}^-$ na obu końcach 4,4'-bipirydyny. Wysoka temperatura sprzyja również reakcji N-metylacji. W odróżnieniu jednak od poprzednio badanych pochodnych 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu, proces zachodzi na obu azotach dipirydyny. Wy tłumaczenie tej różnicy jako wynik mniejszych oddziaływań elektrostatycznych między azotami w bipirydynie przekonuje mnie.

Trzecia praca składająca się na rozprawę doktorską dotyczy wpływu ciśnienia na sposób krystalizacji, konformację cząsteczek, polimorfizm i solwatację nadchloranu 4,4'-bipirydyny. Autorka pokazała, że krystalizacja tego związku silnie zależy zarówno od środowiska krystalizacji, jak i od ciśnienia. Prowadząc systematyczne badania otrzymała sole dwuwodne, sole zawierające $\frac{1}{4}$ cząsteczki wody na cząsteczkę nadchloranu bipirydyny, solwat z metanolem, jak również sole bezwodne w trzech odmianach krystalograficznych. Każdy z otrzymanych kryształów został dokładnie opisany i przeanalizowany z punktu widzenia struktury, konformacji cząsteczek i zakresu trwałości. W omawianej pracy za najciekawszy aspekt uważam dyskusję struktury wiązań wodorowych między protonowanymi cząsteczkami 4,4' bipirydyny. Obok klasycznych wiązań $\text{NH}^+ \cdots \text{N}$ dyskutowane są wiązania tworzone przy współdziałaniu grupy OH pochodzącej od wody lub metanolu. Wiązania te Autorka przedstawia schematycznie jako $\text{NH}^+ \cdots \text{OH} \cdots \text{N}$ podkreślając, że powinny one zawierać deficyt atomów wodoru. Podobne wiązanie było sugerowane w solach 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu (A.Olejniczak, A.Katrusiak, CrystEngComm 2010, 12, 2528-2532). Wiązania takie powinny wykazywać unikalne właściwości spektroskopowe i dielektryczne. Czy są inne dostępne dane doświadczalne lub teoretyczne potwierdzające istnienie tych wiązań w dyskutowanych kryształach?

Czwarta wreszcie praca składająca się na przedstawioną dysertację dotyczy badań strukturalnych przeprowadzonych w 2-(3'-chlorofenyl)imidazolinie. Praca ta jest kontynuacją zainteresowań Autorki wpływem ciśnienia na właściwości mostków wodorowych $\text{NH} \cdots \text{N}$, a zwłaszcza możliwością uruchomienia łatwych przeskoków protonu w wyniku kompresji kryształu. Spośród przewidywanej do badań grupy pochodnych imidazoliny, jedynie pochodna z podstawianiem chlorofenylowym tworzyła kryształy nadające się do badań strukturalnych. W wyniku badań przeprowadzonych w funkcji ciśnienia poznano bardzo ciekawą właściwość kryształów. Okazało się, że podczas wzrostu ciśnienia hydrostatycznego od 1 do 80 barów kryształ badanej pochodnej imidazoliny jest ściskany w jednym kierunku, zaś rozszerza się w dwóch pozostałych kierunkach. Struktura kryształu jest tworzona poprzez stosunkowo słabe oddziaływania: długie wiązania $\text{NH} \cdots \text{N}$, kontakty $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ i słabe oddziaływania van der Waalsa. Rozszerzanie kryształu przebiega w kierunku wiązań wodorowych i kontaktów $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$. Dla wytłumaczenia tego niezwykłego

zjawiska Autorka przywołuje konstrukcję „podnośnika nożycowego”, którego ściskanie w jednym kierunku powoduje rozszerzanie w kierunkach pozostałych. Jest to piękne i przekonujące wytłumaczenie. O ile dobrze zrozumiałem zmniejszenie wymiarów następowało w kierunku prostopadłym do diamentowych powierzchni, na których prawdopodobnie zostały wykryształizowane kryształy, natomiast rozszerzanie w kierunkach równoległych. Czy mogło mieć to wpływ na rezultat pomiaru?

Niezwykła anizotropia ściśliwości powiązana z anizotropią oddziaływań międzycząsteczkowych powinna mieć głębokie konsekwencje w innych właściwościach kryształu. Czy Doktorantka planuje dalsze badania? Przypuszczam, że bezpośrednim potwierdzeniem modelu anomalnej ściśliwości mogły by być pomiary akustyczne monokryształów pochodnej imidazoliny, a w szczególności pomiar anizotropii prędkości dźwięku.

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr Michaliny Anioły pragnę powiedzieć, że praca jest ciekawa, niezwykle wartościowa, wnosi nowe elementy poznawcze do fizykochemii ciała stałego i oddziaływań międzycząsteczkowych. Wybór prac z bogatego dorobku publikacyjnego Doktorantki stanowi spójną całość i jest całkowicie wystarczający do ubiegania się o stopień doktora nauk chemicznych.

Stwierdzam, że przedłożona mi do oceny praca doktorska Pani mgr Michaliny Anioły pt.: ” Ściśliwość i wysokociśnieniowe krystalizacje struktur z wiązaniami NH...N” w pełni odpowiada warunkom określonym w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (z późn. zmianami) i wnoszę o dopuszczenie mgr Michaliny Anioły do publicznej obrony.

Z uwagi na jakość przedstawionej pracy, duży aspekt poznawczy i aplikacyjny badań, jak i bardzo duży ogólny dorobek publikacyjny Doktorantki, wnoszę o wyróżnienie pracy.

Wrocław, 15.03.2017

