

Warszawa, 28 listopada 2022

Recenzja pracy doktorskiej pani Kingi Roszak pt. „Wysokociśnieniowa krystalizacja i struktura racematów”

Podstawa prawna

Niniejsza recenzja została przygotowana w związku z wyznaczeniem mnie na recenzenta przez Radę Naukową Dyscypliny Nauki Chemiczne w postępowaniu w sprawie nadania mgr Kingie Roszak stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauk chemicznych, co zgodnie z pismem Prodziekana ds. organizacyjnych Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (dalej UAM) miało miejsce 28 października 2022 roku. Recenzję opracowałem na podstawie pracy przesłanej wraz ze wspomnianym pismem. Opinię sporządziłem na podstawie kryteriów ujętych w artykule 13 Ustawy z 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 Nr 65 poz. 595), zwanej dalej Ustawą.

Przedstawiona praca została wykonana w Zakładzie Chemii Materiałów Wydziału Chemii UAM pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Katrusiaka, promotorką pomocniczą była dr Anna Olejniczak.

Ocena pracy

Główną częścią pracy doktorskiej p. Kingi Roszak jest cykl pięciu artykułów. Trzy spośród tych prac zostały opublikowane w czasopismach: *Crystal Growth and Design* (artykuł w rozprawie oznaczony literą A), *Physical Chemistry Chemical Physics* (artykuł B) oraz *Acta Crystallographica B* (artykuł C); kolejne dwie zostały złożone w czasopismach: *IUCrJ* (artykuł D) oraz *Chemical Communications* (artykuł E). Zgodnie z art. 13 ust. 2 Ustawy rozprawa doktorska może mieć formę „spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopismach naukowych”. O ile wszystkie wymienione powyżej czasopisma znajdują się na wykazie czasopism naukowych ogłoszonym w Komunikacie Ministra Edukacji i Nauki z dnia 21 grudnia 2021 roku, o tyle w przesłanych mi materiałach brak jest informacji o przyjęciu do

druku dwóch prac złożonych w czasopismach (artykuły D oraz E). Z tego też powodu ocenę pracy ograniczę do cyklu trzech pierwszych wymienionych wyżej artykułów oznaczonych jako A, B i C.

Przedstawiona praca zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim, wypełniając tym samym warunek określony w art. 13 ust. 6 Ustawy. Dodatkowo rozprawa zawiera krótki acz klarowny wstęp w języku polskim ukazujący cel naukowy pracy, metodykę badań oraz podsumowanie wyników przeprowadzonych badań.

Problemem naukowym, którego rozwiązaniem zajęła się w swojej rozprawie p. Kinga Roszak jest określenie wpływu wysokiego ciśnienia (rzędu GPa) na preferencje krystalizacyjne związków wykazujących izomerię optyczną. Badanymi układami był RS-ibuprofen (praca A), RS-1,1'-binaftyl, S-1,1'-binaftyl/R-1,1'-binaftyl (praca B) oraz dihydrat RS-asparagianu cynku (praca C). Jako metodę badawczą zastosowano rentgenowskie pomiary dyfrakcyjne przeprowadzone *in situ* z wykorzystaniem komory wysokociśnieniowej (ang. *diamond anvil cell*). Eksperymenty przeprowadzono na monokryształach poddanych kompresji w komorze, bądź też otrzymanych w niej w wyniku rekrystalizacji.

Wyniki zaprezentowane w pracy A wskazały, iż ibuprofen zachowuje swoją racemiczną strukturę krystaliczną nawet podczas rekrystalizacji w warunkach wysokociśnieniowych (aż do 4 GPa). Równocześnie zaobserwowano silną nieliniową ściśliwość kryształu wynikającą z zapadania się luk w jego strukturze. Dodatkowo nie stwierdzono symetryzacji wiązania wodorowego powstającego między molekułami ibuprofenu pomimo znacznej kompresji odległości O...O wzdłuż tego wiązania. Najważniejszym wynikiem pracy B było ustalenie wpływu ciśnienia na preferencje krystalizacyjne 1,1'-binaftylu, w szczególności określono temperaturę rozdziału na kryształy enancjomorficzne do ciśnienia 3 GPa. W pracy C pokazano, iż wysokie ciśnienie prowadzi do stabilizacji niżej uwodnionej formy asparagianu cynku, ukazując jednocześnie znaczne podobieństwa strukturalne między obiema formami.

Badania preferencji krystalizacyjnych związków chiralnych są ważnym problemem naukowym, zaś użycie ciśnienia jako parametru modyfikującego te preferencje jest z pewnością ciekawym zagadnieniem. Dlatego też cykl przedstawionych prac należy uznać za oryginalne rozwiązanie problemu naukowego (patrz art. 13 ust. 1 Ustawy). W przedstawionych pracach p. Kinga Roszak jest pierwszą autorką, we wszystkich współautorem jest także promotor (na boku należy zaznaczyć, iż dziwi brak promotorki pomocniczej jako współautorki artykułów). Pierwsze miejsce na liście autorów, zwyczajowo przypisywane głównemu autorowi artykułu, wskazuje na znaczny udział doktorantki w badaniach i zapewne dużą samodzielność badawczą. Tematyka prac, poparta informacjami znajdującymi się w polskojęzycznym wstępie, ukazuje z kolei ogólną wiedzę p. Kingi Roszak z zakresu chemii. Dlatego też za spełnione uważam wymagania zawarte w art. 13 Ustawy.

Uwagi dodatkowe

Przedstawiona rozprawa, w szczególności jej opis w języku polskim zawiera pewne niedociągnięcia, o których warto wspomnieć. Część z nich polega na przedstawieniu przez Autorkę ogólnych stwierdzeń, które zdają się nie znajdować potwierdzenia w przedstawionych danych. W przypadku ibuprofenu pojawia się stwierdzenie, iż wszystkie indukowane ciśnieniem zmiany strukturalne wiodą do stabilizacji fazy I RS-ibuprofenu – nie jest jasne o jaką stabilizację chodzi (względem innej, nieznannej fazy?) i na jakiej podstawie został wysnuty ten wniosek. Z kolei w przypadku badań nad asparaginianem cynku z faktu, iż wszystkie rekrytalizacje wysokociśnieniowe prowadziły do seskwihydratu, Autorka wywodzi, że jest to stabilna forma tego związku w ciśnieniu atmosferycznym i temperaturze pokojowej. Nie potrafiłem w pracy odnaleźć zestawu racji uzasadniających to stwierdzenie.

Druga z powyższych kwestii ilustruje pewien problem przedstawionych badań, który nie został moim zdaniem odpowiednio omówiony. W żadnej z przedstawionych pracy, jak również w dołączonym do nich opisie, nie znalazłem odpowiedniej informacji o wpływie kinetyki przejścia fazowego, bądź też krystalizacji, na obserwowane preferencje strukturalne. Można chociażby zadać pytanie na ile preferencja do tworzenia mniej uwodnionych hydratów przez asparaginian cynku wynika z większej stabilności termodynamicznej tychże, a na ile z szybszej kinetyki ich tworzenia w warunkach wysokociśnieniowych.

Opinia końcowa

Pomimo zawartych powyżej krytycznych uwag uważam, że rozprawa doktorska „Wysokociśnieniowa krystalizacja i struktura racematów” autorstwa p. Kingi Roszak, spełnia kryteria zawarte w art. 13 Ustawy. W związku z tym wnoszę o jej przyjęcie i dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Dominik Kurzydłowski, prof. ucz.

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie

