

Prof. dr hab. Janusz Lipkowski
UKSW – WMP
Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr **Michaliny Anioła** zat. „*Ścisłość i wysokociśnieniowe krystalizacje struktur z wiązaniami NH...N*”, przedłożonej Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu

Przedłożona do oceny rozprawa ma formę czterech publikacji zamieszczonych w czasopismach naukowych o międzynarodowym zasięgu¹ w latach 2012-17. Praca dotyczy krystalografii wysokociśnieniowej, a więc tematyki w której promotor rozprawy, prof. Andrzej Katrusiak, jest autorytetem w skali międzynarodowej. Autorka rozprawy wyposażyła ją w 30-stronicowe wprowadzenie w języku polskim (w tej części zawarte jest też 1.5-stronicowe podsumowanie w języku angielskim), objaśniające założone cele, zastosowane metody oraz uzyskane wyniki.

Głównym uzasadnieniem podjęcia badań było, według Doktorantki, dążenie do opanowania zagadnień związanych z wytwarzaniem nowoczesnych materiałów z użyciem wysokich ciśnień. Takie postawienie zagadnienia należy uznać za aktualne i ważne. Użycie ciśnienia jako parametru wpływającego na strukturę i właściwości produktu jest technologicznie atrakcyjne, badania w tym kierunku mają zatem szanse bezpośredniego wykorzystania praktycznego. W przypadkach badanych w rozprawie Autorka wspomina o organicznych ferroelektrykach i materiałach relaksorowych, odwołując się do pionierskich badań zespołu prof. Katrusiaka nad solami dabco (1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu).

Doktorantka przeprowadziła obszerne badania doświadczalne, obejmujące nie tylko szczegółowe analizy strukturalne pod wysokimi ciśnieniami, lecz także, a właściwie przede wszystkim, dokładne studia preparatywne krystalizując badane związki pod zmieniającymi się ciśnieniami, w tym bardzo wysokimi, ponad 1 GPa. Należy dodać, że pożądaną formą produktów krystalizacji zawsze były monokryształy. Sukces tych badań bardzo dobrze świadczy o opanowaniu przez Doktorantkę trudnych technik wysokociśnieniowych, a fotografie uzyskanych kryształów świetnie ilustrują wykonane prace.

Zaobserwowane efekty wysokociśnieniowe w badanych strukturach są bardzo różnorodne. Od najbardziej typowego, ściskającego wpływu ciśnienia na parametry geometryczne komórki elementarnej, poprzez przemiany polimorficzne po reakcje zachodzące pod wysokimi ciśnieniami. Przy tym nie zabrakło przypadku formy metastabilnej, różnej od struktury produktu poddanego krystalizacji pod wysokim ciśnieniem.

Analizując wyniki przedstawione w kolejnych publikacjach Doktorantki, rozpocznę od pracy, w której opisano konwersję konformacyjną bromowodorku 4,4'-bipirydiny zachodzącą pod wpływem wysokiego ciśnienia. Zaobserwowano odporność fazy rombowej (forma trwała pod

¹¹ Crystal Growth & Design oraz Crystal Engineering Communications (po 2 prace)
Współautorem wszystkich prac jest promotor, prof. Katrusiak, w jednej z prac występuje także jako współautor Reza Kia.

ciśnieniem atmosferycznym) na działanie ciśnienia do 1.3 GPa, lecz rekrytalizacja substancji pod ciśnieniem powyżej 0.55 GPa prowadzi do otrzymania trwałej w tych warunkach formy jednoskośnej. Autorzy analizując charakterystyki ciśnieniowe tych procesów² zwracają uwagę na możliwość wykorzystania obserwowanych właściwości w inżynierii materiałów pochłaniających energię wstrząsu.

Chciałbym wykorzystać ten moment recenzji, by prosić Doktorantkę³ o bliższy opis terminu 'hidden phase', znanego już wprawdzie z wcześniejszej literatury krystalochemicznej, lecz interesującego w badanych przez Autorkę przypadkach.

Druga spośród prac składających się na rozprawę dotyczy reaktywności bromowodoru 4,4'-bipirydyny pod ciśnieniem. Autorzy wykazali istotną różnicę przebiegu reakcji w funkcji ciśnienia. Gdy monobromowodorek 4,4'-bipirydyny poddać ciśnieniu (temp. 423 K) do ok. 0.1 GPa, dochodzi do wytrącenia dibromowodoru (wolna zasada pozostaje w roztworze), to powyżej 0.35 GPa (temp. 475 K) dochodzi do N-metylacji obu fragmentów pirydynowych, przy czym (na co Autorzy zwracają szczególną uwagę) produkty nie są hydratowane, w odróżnieniu od wcześniejszych prac nad dabco (wspomnianych wyżej). Interesująca jest uogólniająca sugestia, że, cytuję w uproszczeniu, wysokie ciśnienia faworyzują struktury symetryczne.

Kolejna praca dotyczy efektów ciśnieniowych krystalizacji, polimorfizmu oraz solwatacji nadchloranu 4,4'-bipirydyny. Bogate dane doświadczalne zawierają sześć nowych struktur, w tym trzy modyfikacje, oznaczone odpowiednio, α , β i γ , mononadchloranu bipirydyny, oraz jego dwóch form uwodnionych ($H_2O/bipy = 2:1$ i $1/4:1$, odpowiednio) i jednego solwatu metanolowego. Autorzy szczegółowo opisują oddziaływania międzycząsteczkowe w tych fazach, w szczególności odnosząc się do wiązań wodorowych oraz procesów solwatacji.

Ostatnia z prac składających się na rozprawę, chronologicznie najwcześniejsza, odnosi się do oddziaływań $NH\dots N$ w kryształach pochodnych imidazoliny. Udało się wykrystalizować pochodną chlorowaną, której strukturę zbadano w czterech ciśnieniach, od 0.1 MPa do 1.2 GPa. Autorzy koncentrują swoją uwagę na t.zw. ujemnej kompresji wiązania wodorowego $NH\dots N$ pod wpływem ciśnienia. Wprawdzie w zespole prof. Katrusiaka podobne efekty obserwowano już wcześniej w innych strukturach, to jednak zainteresowanie tym zagadnieniem pozostaje, jak widać, aktualne i jest przedmiotem analiz. Wniosek Autorów jest taki, że oddziaływania $NH\dots N$ (i $Cl\dots Cl$) są względnie 'sztywne' w porównaniu z oddziaływaniami van der Waalsa w innych fragmentach struktury i to może być przyczyną obserwowanych anomalii.

Z podanej na końcu polskiego streszczenia listy bibliograficznej wynika, że pani Anioła jest współautorką dwóch prac z zakresu krystalografii wysokociśnieniowej, nie wchodzących w skład jej rozprawy doktorskiej. Z analiz bibliograficznych wynika, że takich prac jest więcej. Zatem wypominam w tym miejscu brak w przesłanej dokumentacji pełnej informacji o dorobku naukowym Doktorantki.

Ocena tekstu polskiego streszczenia nie ma, jak sądzę, istotnego znaczenia dla oceny sumarycznej. Myślę jednak, że należy zwrócić uwagę na nieco pobieżny

² Wyznaczono struktury czterech produktów: rombowego w 0.1MPa i 1.32 GPa, oraz jednoskośnego w 0.58 GPa i 1.1 GPa.

³ Mam na myśli dyskusję podczas publicznej obrony.

charakter tego opisu, zawierający sformułowania, które mogą budzić pewne obiekcje. W szczególności idzie mi o kategorię formę niektórych wniosków zamieszczonych w tej części rozprawy. Tam, gdzie jest to (zapewne słuszną) sugestią, nie zaś udowodnione twierdzenie, należy takich sformułowań unikać. Doszukałem się też pewnych niezręczności tekstu, jak na str. 20 u góry 'pierścienie pirydynowe przyjmują płaską konformację' (idzie o koplanarność, prawda?), nie bardzo mi się podoba określenie 'ściskanie kontaktów', a przesadą jest z pewnością przypisywanie panu Promotorowi autorstwa pomysłu, że 'wytwarzanie ciśnienia wywoływane jest ... przez dociskanie diamentów'. Te drobne uszczypliwości, wchodzące do zwyczajowej roli recenzenta, nie obniżają w żadnym stopniu mojej bardzo dobrej opinii o pracy pani Doktorantki. Wykonała ona bardzo obszerne i trudne badania licznych substancji w warunkach wysokociśnieniowych. Doliczyłem się 16 nowych struktur, większość wymagała skomplikowanych syntez pod wysokim ciśnieniem. Uważam to za bardzo wartościowy dorobek i stawiam wniosek o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów postępowania zmierzającego do uzyskania przez Nią stopnia naukowego doktora w dziedzinie chemii, ponieważ uważam, że spełnia ona w całej rozciągłości wymagania stawiane przez obowiązującą ustawę, w części dotyczącej postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora.

Ponadto, biorąc pod uwagę uzyskane osiągnięcia i ich interpretacje stawiam wniosek o wyróżnienie rozprawy. Uzasadniam to następująco:

1. Autorce udało się przeprowadzenie reakcji podwójnego N-metylowania 4,4'-bipirydyny i wyjaśnienie innego przebiegu reakcji analogicznej wywołanej ciśnieniem (pojedynczego) N-metylowania 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu. Jest to rzadki wynik w literaturze naukowej, należy go uznać za osiągnięcie wyróżniające.
2. Stwierdzenie wyraźnej preferencji do tworzenia w wysokich ciśnieniach wiązań NH...O w miejsce NH...N, co wiąże się z tendencją do tworzenia solwatów.
3. Za osiągnięcie uważam również opracowanie mechanizmu molekularnego przemian polimorficznych zachodzących pod wpływem wysokiego ciśnienia (w tym przemian konformacyjnych), co szczegółowo opisano w pracy doktorskiej pani Anioła..

Tamara Wypiół