

Recenzja pracy doktorskiej pt.

„Ciśnieniowe przemiany fazowe agregatów supramolekularnych”

„Pressure-Induced Transformations in Supramolecular Aggregats”

wykonanej przez Weizhao Cai.

Praca doktorska pana Weizhao Cai wykonana została na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, promotorem pracy był prof. dr hab. Andrzej Katrusiak.

Rozprawa doktorska pt. „Ciśnieniowe przemiany fazowe agregatów supramolekularnych” wiąże się ściśle z podstawowym nurtem badawczym zespołu kierowanego przez prof. dr hab. A. Katrusiaka, a dotyczącym strukturalnych badań w warunkach wysokich ciśnień. Tematyka ta rozwijana w tym zespole od szeregu lat przyniosła znaczące sukcesy i uznanie w świecie. Prof. Dr hab. A. Katrusiak jest uznanym autorytetem w zakresie dyfrakcyjnych badań wysokociśnieniowych.

Podstawowe zadania badawcze, postawione w rozprawie doktorskiej Pana Weizhao Cai to:

- i. Krystalizacja w warunkach wysokich ciśnień wybranych kryształów supramolekularnych w których strukturach istotną rolę grają wiązania wodorowe.
- ii. Oznaczenie strukturalnych przemian fazowych w zależności od ciśnienia.
- iii. Oznaczenie właściwości elastycznych w warunkach wysokich ciśnień oraz ich korelacji z zmianami struktury krystalicznej.

Rozprawa doktorska pana Weizhao Cai została napisana w języku angielskim i liczy 126 stron.

Rozprawa podzielona na 11 rozdziałów zawiera w pierwszym rozdziale krótki wstęp dotyczący zmian zachodzących w kryształach w zależności od zmian temperatury i ciśnienia. Rozdział ten zawiera omówienie procesów krystalizacji w warunkach wysokich ciśnień. Według autora proces izotermicznej krystalizacji z cieczy pod wysokimi ciśnieniami jest w pewnym sensie równoważny krystalizacji w procesie schładzania.

W drugiej części wprowadzenia autor rozprawy omawia właściwości sprężyste kryształów supramolekularnych w aspekcie anizotropii ściśliwości liniowej i powiązaniu jej z architekturą kryształów supramolekularnych jak i siłą wiązań. W tej części autor szerzej dyskutuje efekt ujemnej liniowej ściśliwości dla kryształów supramolekularnych.

Drugi rozdział rozprawy zawiera bardzo zwarty opis rentgenowskich strukturalnych pomiarów wysoko ciśnieniowych przy użyciu kowadełkowej diamentowej komory typu Merrill-Bassett'a. Rozdział ten zawiera krótkie omówienie dotyczące obliczeń powierzchni Hirshfelda oraz obliczeń DFT i B3LYP przy wykorzystaniu programu „Gaussian”.

Rozdziały 3, 4, 5, 6 i 7 zawierają podstawowe wyniki rozprawy doktorskiej pana Weizhao Cai.

W kolejnym 8 rozdziale autor podsumowuje otrzymane wyniki. Streszczenie w języku polskim przedstawione zostało w rozdziale 9. Rozdział 10 podaje odnośniki literaturowe w ilości 149 pozycji. I ostatni 11 rozdział to dodatek z kopiami 8 publikacji dotyczących wyników dyskutowanych przez autora rozprawy w rozdziałach od 3 do 7.

W rozdziale 3 autor rozprawy przedstawił własne wyniki dotyczące spełnienia reguły Wallacha dla trzech różnych związków: „(±)-trans-1,2-diaminocyclohexane”, „DL-mandelic acid” oraz „2-chlorobutane”.

Związek „(±)-trans-1,2-diaminocyclohexane” krystalizował w ciśnieniu powyżej 0.32GPa. Struktura krystaliczna została określona w ciśnieniach 0.36, 0.52, 0.65, 1.19 i 2.04 GPa. Struktura krystaliczna opisana grupą przestrzenną $P 2_1 2_1 2$ jest równoważna strukturze niskotemperaturowej znalezionej poniżej 263K przy ciśnieniu normalnym. Autor stwierdził, że w wysokich ciśnieniach zwiększa się gęste upakowanie molekuł oraz wzmacniają się wiązania typu NH...N, CH...N i H...H.

Dla kwasu migdałowego autor znalazł przemianę fazową pomiędzy formą DL-MA I i formą II w ciśnieniu 0.65GPa. Pomiary dyfrakcyjne wykonane zostały w ciśnieniach 0.33, 0.48, 0.65GPa dla formy I oraz w 0.76 0.86 1.09 i 1.36GPa dla formy II. Autor stwierdza, że forma DL-MA-II jest stabilizowana w wysokich ciśnieniach przez raptowne zmniejszenie się objętości molekularnej o $3.6\text{cm}^3/\text{mol}$. Dla formy I zostało stwierdzone naruszenie reguły Wallacha, dla formy II reguła ta obowiązuje. Analiza powierzchni Hirshfelda pokazuje wzmocnienie wiązań OH...H i CH...H przy wzroście ciśnienia.

Dla kryształów „2-chlorobutane” autor otrzymał mieszaninę enancjomerów S i R w ciśnieniu 2.37GPa oraz w 2.85GPa. Różnica objętości komórki elementarnej pomiędzy tymi dwoma ciśnieniami wynosiła 2.7%.

Rozdział 4 poświęcony został badaniom kwasu benzooesowego. Pomiary pokazały silną korelację pomiędzy zmianami wiązań wodorowych a orientacją cząsteczek. Kwas benzooesowy zawiera grupy karboksylowe połączone w dimery poprzez wiązania wodorowe typu OH...O. Objętość komórki elementarnej zmniejsza się o 17% przy wzroście ciśnienia do 2.21GPa. Ściśliwość wzdłuż osi krystalograficznych a, b, i c jest dodatnia i wynosi 7.7%, 4.6% i 3.9%. Korelacja pomiędzy położeniami protonów H w dimerach a skręceniami grup karboksylowych została opisana przy użyciu parametru asymetrii $S(\eta_a\eta_d)$. Zmiana S wskazuje, że z ciśnieniem wzrasta różnica w otoczeniu atomów tlenu.

Następny rozdział poświęcony jest benzoesanowi metylu. Kryształ ten powyżej 0.35GPa krystalizuje w formie α z konformacją typu „twisted”. W ciśnieniu 0.58GPa kryształ przechodzi izostrukuralną przemianę do formy β o konformacji planarnej.

Rozdział 6 zawiera wyniki pomiarów wysokociśnieniowych bardzo znanego kryształu KH_2PO_4 (KDP) mającego interesujące właściwości ferroiczne i optyczne. Diagram fazowy T-P (temperatura - ciśnienie) tego kryształu zawiera 13 różnych faz polimorficznych. Autor rozprawy wykonał pomiary w fazie II (o symetrii tetragonalnej z grupą przestrzenną I-42d) dla ciśnień 0.21, 0.96, 1.46, 1.68, 1.76, 1.91 i 2.28 GPa. Kolejne pomiary zostały wykonane dla fazy IV (o symetrii jednoskośnej z grupą przestrzenną $P2_1/c$) w ciśnieniu 1.61GPa. W fazie IV autor stwierdza, że grupy PO_4 są połączone w strukturze krystalicznej wiązaniami wodorowymi tworzącymi dwu-wymiarową sieć, podobnie jak to ma miejsce w fazie I, jednak uporządkowanie wiązań wodorowych jest różne w tych fazach. Obliczenia DFT wskazują, że w wysokich ciśnieniach następuje poszerzenie przerwy energetycznej.

Istotną i ciekawą częścią rozprawy jest rozdział 7 zawierający badania właściwości elastycznych dwóch wybranych kryształów supramolekularnych wykazujących ujemną liniową ściśliwość.

Pierwszy kryształ to związek organiczny „3-Methyl-4-nitropyridine N-oxide” wykazujący nieliniowe właściwości optyczne. Kryształ w temperaturze pokojowej ma symetrię rombowa opisaną grupą przestrzenną $P2_12_12_1$. Pomiary dyfrakcyjne wykonane w kilku ciśnieniach do wysokości 3.57GPa pokazały, że w 0.12GPa występuje izostrukuralna przemiana fazowa. Pomiary dla osi b pokazują w tym ciśnieniu zmianę ściśliwości liniowej z ujemnej w fazie I do dodatniej w fazie II. Autor przypuszcza, że taka anomalia może być związana z specyficzną strukturą krystaliczną typu „hinged-network”. Analiza kątów torsyjnych dla nitropyridyny w zależności od ciśnienia wskazuje na istotny wpływ konformacji na dystorsję sieci.

Drugim wybranym związkiem jest „ $[Ag(en)]NO_3$ (en = ethylenediamine)” należący do rodziny kryształów typu 3-D MOF. Kryształ wykazuje dwie przemiany fazowe w ciśnieniu 0.97GPa oraz w 3.30GPa. Przemiana fazowa z fazy I do II nie zmienia grupy przestrzennej C2/c ale parametry sieci a i b są w fazie II podwojone. Faza III powyżej 3.30GPa ma symetrię C2/c, ale z komórką fazy II silnie zdeformowaną. Badany kryształ wykazuje silny efekt NLC wzdłuż osi x i jest on sprzężony z dużą dodatnią rozszerzalnością termiczną.

Podsumowanie.

Niewątpliwym atutem pracy pana Weizhao Cai jest jej interesująca, bardzo aktualna tematyka jak i bardzo dobry warsztat badawczy autora. Uzyskane wyniki w warunkach wysokich ciśnień nie tylko uzupełniają naszą wiedzę o zachowaniu się znanych materiałów (jak to ma miejsce dla kryształu KDP) ale pozwalają otrzymać nowe materiały o bardzo specyficznych właściwościach, mogących znaleźć wiele interesujących praktycznych zastosowań. Autor rozprawy wykazuje nie tylko bardzo dobry warsztat eksperymentalny z zakresu dyfrakcyjnych badań wysokociśnieniowych ale także duże umiejętności w zakresie obliczeń teoretycznych.

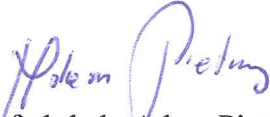
Rozprawa doktorska napisana jest przejrzysto z wyraźnym zaznaczeniem tych rezultatów, które zostały określone w celach pracy doktorskiej.

Dołączenie dodatku z kopiami publikacji obejmującymi wyniki zawarte w rozprawie zdecydowanie ułatwia zrozumienie wielu zagadnień. Uważam jednak, że część danych zawartych w publikacjach a pominiętych w rozprawie mogła zostać do niej dołączona, dotyczy to np. danych strukturalnych i rysunków niektórych struktur.

Z 8 załączonych do rozprawy kopii publikacji 5 zostało wydrukowanych, jedna wysłana do druku, jedna zaakceptowana, a kolejna jest na etapie recenzji.

Końcowy wniosek.

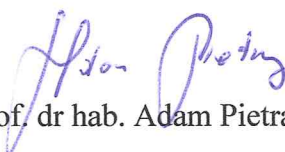
Stwierdzam, że Pan Weizhao Cai przedstawił rozprawę doktorską zawierającą wiele nowych i znaczących wyników z zakresu badań w warunkach wysokich ciśnień. Rozprawa doktorska przedstawiona do recenzji spełnia wszystkie warunki formalne stawiane przez ustawę z dnia 14 marca 2003r o stopniach naukowym i tytule naukowym. W związku z powyższym stawiam wniosek o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie jej autora Pana Weizhao Cai do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


Prof. dr hab. Adam Pietraszko

Jednocześnie stawiam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej pana Weizhao Cai. Poziom rozprawy znaczenie przekracza zwyczajowy poziom prac doktorskich czego wyrazem może być lista publikacji w renomowanych czasopismach naukowych (w załączeniu).

Lista publikacji pana Weizhao Cai:

1. Enantiomeric Crystallization of (\pm)-trans-1,2-diaminocyclohexane under Pressure.
W. Cai, A. Katrusiak CrystEngComm, 2011,13, 6742-6746
2. Pressure effect on DL-Mandelic Acid Racemate Crystallization.
W.Cai, J.Marciniak, M.Andrzejewski, A.Katrusiak, J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 7279-7285
3. The Wallach's Rule Enforced by Pressure in Mandelic Acid.
J. Marciniak, M. Andrzejewski, W.Cai, A.Katrusiak, J. Phys, Chem c, 2014,
4. Pressure Effects on H-ordering in Hydrogen Bonds and Interactions In Benzoic Acid.
W.Cai, A.Katrusiak, CrystEngComm, 2012.14, 4420-4424.
5. Conformationally Assisted Negative Area-Compression in Methyl Benzoate.
W.Cai, A.Katrusiak, J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 21460-21465 .
6. Structure of High-Pressure Phase IV of KH_2PO_4 (KDP).
W.Cai, A.Katrusiak, Dalton Trans., 2013, 42, 863-866.
7. Reversed Negative Linear Compressibility of a Weakly CH...O Bonded Nonlinear Optical Molecular Crystal.
W.Cai, J.He, W.Li, A.Katrusiak. wysłane do druku .
8. Giant Negative Linear Compression Positively Coupled to Massive Thermal Expansion on a Metal – Organic Framework.
Weizhao Cai, Anrzej Katrusiak. Wysłane do Nature Communications.



Prof. dr hab. Adam Pietraszko