



Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Prof. dr hab. M. Tkacz

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Tel. +(48 22) 343 3224
+(48 22) 343 20 00
Fax +(48 22) 343 33 33
+(48 22) 632 52 76
E-mail: ichf@ichf.edu.pl

Warszawa, 6.06.2017

Recenzja pracy doktorskiej Jędrzeja Marciniaka: *Ścisłość sieci słabych oddziaływań w kryształach molekularnych.*

wykonanej w Zakładzie Chemii Materiałów Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Oddziaływania międzycząsteczkowe są niezwykle istotne w procesach zachodzących w żywych organizmach roślinnych i zwierzęcych. Dotyczy to całego szeregu reakcji chemicznych i procesów fizykochemicznych zachodzących transportowych w komórkach. Najbardziej spektakularne przykłady dotyczą budowy i funkcji w organizmach kwasów nukleinowych. Oddziaływania międzycząsteczkowe są też kluczowe w budowie materii martwej np. minerałów i otaczającej nas natury.

Badania wpływu ciśnienia hydrostatycznego na oddziaływania międzycząsteczkowe w kryształach molekularnych i w konsekwencji na ich strukturę jest od lat wiodącym kierunkiem badawczym grupy naukowej kierowanej przez prof. dr hab. Andrzeja Katrusiaka. Oprócz stosunkowo silnych klasycznych wiązań wodorowych typu $N\cdots H$ czy $O\cdots H$ bardzo ważną rolę w budowie i strukturze kryształów molekularnych pełnią słabe wiązania wodorowe, w których donorem jest atom węgla. Wiązania te $CH\cdots\pi$ pełnią istotną rolę w procesie agregacji cząstek, uporządkowania i wpływają na tworzenie i strukturę izomerów optycznie czynnych. Badania tych oddziaływań są jak dotąd dość rzadkie ze względu na to, iż w kryształach molekularnych są ekranowane i deformowane przez silne oddziaływania obecne w tych kryształach. Z tych powodów uważam, że postawione zadania badawcze wymagały dużej wiedzy zarówno teoretycznej jak i eksperymentalnej.

Obiektem badań w pracy mgr Jędrzeja Marciniaka były cztery substancje, z których trzy w warunkach normalnych są cieczami- toluen (metylobenzen), *orto*-ksylen (*o*-ksylen, 1, 2-

dimetylobenzen) i *para*-ksylen (*p*-ksylen, 1, 4-dimetylobenzen) z typowymi słabymi wiązaniami wodorowymi CH $\cdots\pi$. Jako czwarta substancję wybrano kwas L-migdałowy, w którego kryształy oddziaływaniom CH $\cdots\pi$ towarzyszą klasyczne silne wiązania wodorowe OH \cdots O.

Głównym celem pracy doktorskiej jest analiza wpływu wysokiego ciśnienia i niskiej temperatury na właściwości słabych oddziaływań w związku ze strukturą.

Badania przeprowadzono przy użyciu nowoczesnych technik eksperymentalnych.

Rentgenowskie pomiary w warunkach wysokich ciśnień wykonano w zmodyfikowanych kowadłach diamentowych typu Merrill-Bassetta powszechnie stosowanych do badań strukturalnych monokryształów. Po wyhodowaniu odpowiednich monokryształów wykonywano pomiary dyfrakcyjne przy użyciu trzech dyfraktometrów: w przypadku kwasu L-migdałowego był to monokrystaliczny dyfraktometr Excalibur Eos; dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego przez kryształy toluenu wykonano na dyfraktometrach KUMA KM4 i Excalibur. Do pomiarów niskotemperaturowych zastosowano także, dyfraktometr Supernova Atlas wyposażony w przystawkę niskotemperaturową.

Pomiary ściśliwości toluenu wykonano w klasycznej aparaturze typu tłok-cylinder do ciśnienia 2 GPa poprzez kontrolę zmian objętości próbek, jako funkcje ciśnienia.

Autor użył niezręcznego sformułowania: prasa typu tłok cylinder. Prasa w zasadzie obsługuje komorę wysokociśnieniową tłok-cylinder.

Uważam, że zastosowane techniki pomiarowe są jak najbardziej adekwatne do realizacji zamierzeń badawczych Autora.

Po omówieniu metodyki badawczej i obiektów badań Autor kolejno opisuje otrzymane rezultaty.

W badaniach kwasu l-migdałowego Autor zidentyfikował izostrukturalną przemianę fazową w zakresie ciśnień 1.52 i 1.55 GPa. Przyczyną przejścia fazowego mogą być transformacje wiązań CH $\cdots\pi$ w kryształy kwasu L-migdałowego w wysokim ciśnieniu odzwierciedlone w przebiegu stałych sieciowych, są też prawdopodobną przyczyną przegięcia kąta między płaszczyznami dwóch pierścieni aromatycznych w zakresie ciśnień między 1.79 A 2.60 GPa. Wskazuje na to zakres ciśnienia, w którym kąt β ulega przegięciu i obserwowany w tym zakresie wzrost długości wiązań CH $\cdots\pi$.

Interesującym wnioskiem z badań nad kwasem L-migdałowym było ustalenie wpływu ciśnienia na potencjalny rozdział enancjomerów przy użyciu metod wysokociśnieniowych i weryfikacja zasady Wallacha dla tego związku.

Autor twierdzi na podstawie danych dotyczących racematu kwasu migdałowego i jego enancjomeru L, że wywołane wysokim ciśnieniem przemiany fazowe pierwszego rodzaju racematów zmniejszają szansę na rozdział enancjomerów. Z kolei takie przemiany fazowe enancjomerów zwiększają szansę wyizolowania ich z mieszaniny racemicznej.

W badaniach wysokociśnieniowych toluenu wykryto dwie nowe odmiany polimorficzne w stosunkowo niewielkim zakresie ciśnień. Autor analizował sieci słabych oddziaływań w polimorfach toluenu i zauważył różnice w ułożeniu sieci dla różnych faz zarówno w niskich temperaturach jak i wysokim ciśnieniu.

W badaniach *orto*- i *para*-ksylenu stwierdzono odmienny przebieg rozszerzalności termicznej i ściśliwości niezgodny z regułą odwrotnej relacji ciśnienia i temperatury. Autor wyjaśnia to specyficzną budową utworzonych przez cząsteczki powiązane słabymi oddziaływaniami struktur oraz lukami między cząsteczkami. Oczekiwano, że w przypadku braku silnych oddziaływań decydujących o charakterze motywów strukturalnych zasada ta powinna obowiązywać. Podobne zjawisko zaobserwowano w *p*-ksylenie, co interpretowano tym, że niska temperatura stabilizuje słabe kierunkowe wiązania $\text{CH}\cdots\pi$ a wysokie ciśnienie oddziałując na luki strukturalne deformuje geometrię tych wiązań. W podsumowaniu Autor konkluduje, że luki wynikające kierunkowych wiązań międzycząsteczkowych są szczególnie podatne na kompresje pod wpływem wysokiego ciśnienia, ale czy zmniejszenie objętości i co za tym idzie zwiększenie gęstości skutkuje zwiększeniem ściśliwości? Spodziewam się raczej odwrotnej relacji.

Praca doktorska” Jędrzeja Marciniaka: *Ściśliwość sieci słabych oddziaływań w kryształach molekularnych* niewątpliwie dostarcza nowych i cennych informacji na temat transformacji słabych oddziaływań w kryształach molekularnych pod wpływem ciśnienia i temperatury. Właśnie strukturalną analizę budowy cząsteczek kryształów molekularnych związanych słabymi oddziaływaniami uważam za główne osiągnięcia Autora, który wykazał się znakomitymi umiejętnościami nie tylko w sferze technik pomiarowych, ale także w interpretacji i wyjaśnianiu skomplikowanych mechanizmów indukowanych ciśnieniem przejść fazowych i oddziaływań w wybranych materiałach. Wyniki przeprowadzonych badań zostały opublikowane w dwóch bardzo dobrych czasopismach a trzecia praca znajduje się w recenzjach. Na podkreślenie zasługuje fakt, że mgr J. Marciniak jest także współautorem w sumie siedmiu publikacji a aktywność na licznych konferencjach świadczy o jego dużej dojrzałości naukowej. Nie mam zastrzeżeń do strony edytorskiej pracy. Część opisowa przedstawiona jest w sposób zwarty i jasny przedstawiając rozszerzoną wersję wyników badań w opublikowanych pracach.

Stwierdzam, że praca doktorska” **Jędrzeja Marciniaka: Ścisliwość sieci słabych oddziaływań w kryształach molekularnych** spełnia kryteria określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki ((Dz.U. Nr 65/2003 poz. 595).

Stawiam, więc wniosek o jej przyjęcie i dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Marek Tkacz