

Bogdan PAŁOSZ, prof.dr hab.
Instytut Wysokich Ciśnień PAN
Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr. Weizhao Cai

„Pressure-Induced Transformations
in Supramolecular Aggregates”

Promotor

prof.dr hab. Andrzej Katrusiak

Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Uwagi wstępne

Praca doktorska napisana została w języku angielskim. Składa się z ośmiu rozdziałów, wniosków, streszczenia w j. polskim, spisu literatury oraz kopii 8. publikacji mgr. Weizhao Cai, których treść merytoryczna pokrywa się z zawartością przedstawionej rozprawy.

Przedstawiona rozprawa doktorska nie jest zbudowana na postawionej jednej tezie i nie miała na celu przeprowadzenia dowodu na jej słusność. Przedmiotem badań był wpływ ciśnienia na budowę i przemiany fazowe zachodzące w wybranych związkach organicznych oraz polimerach koordynacyjnych. Wybór materiałów nie został podporządkowany jednemu celowi czy też zbadaniu jednego zjawisku lub właściwości materiału. Praca ma charakter jednoznacznie badań podstawowych zmierzających do poznania zjawisk rządzących zachowaniem związków organicznych pod wysokim ciśnieniem. O ile badania pod ciśnieniem materiałów nieorganicznych o silnych wiązaniach chemicznych są dobrze rozwinięte i wyniki tych badań znalazły szereg praktycznych zastosowań, to badania strukturalne pod ciśnieniem materiałów, w których występują jednocześnie wiązania słabe i silne są badaniami nowatorskimi. Wyniku tych badań nie można przewidzieć, stąd też stawianie a priori tez mija się z celem. Rzeczywiście, w trakcie badań wykonanych przez mgr Weizhao Cai zaobserwował on szereg zachowań materiałów, które były nowe, zaskakujące lub niezgodne z przewidywaniami. Przedstawioną rozprawę doktorską należy więc oceniać z punktu widzenia jej wkładu w poszerzenie wiedzy o prawach rządzących zachowaniem materiałów pod wysokim ciśnieniem.

Treść pracy

Praca doktorska mgra Weizhao Cai została przygotowana zgodnie z nową ustawą dotyczącą stopni naukowych. Praca ta oparta została na ośmiu publikacjach naukowych, z których 6 zostało opublikowanych, dwie zostały złożone do druku. Zawartość merytoryczna pracy przekracza znacząco wymagania stawiane pracom doktorskim - wg. ustawy wystarczą dwa opublikowane artykuły.

Praca opatrzona została wstępem, (rozdziały 1 i 2), w których omawiona została metodyka badań. We wstępie przedstawiono skrótowo wyniki badań opublikowanych oraz ujętych w materiałach uzupełniających (Supplementary Information – załączone w formie elektronicznej).

W kolejnych Rozdziałach, 3-7, przedstawione zostały wyniki badań wybranych ośmiu materiałów- związków chemicznych. Jakkolwiek zazwyczaj w recenzjach prac doktorskich omawiane są poszczególne rozdziały, w przypadku pracy doktorskiej mgr Weizhao Cai ograniczę się do omówienia i oceny wartości naukowej rozprawy doktorskiej poprzez omówienie wagi/ocenę wartości załączonych publikacji, z których każda stanowi istotne osiągnięcie badawcze.

Osiągnięcia naukowe - ocena merytoryczna

1. Enantiomeric crystallization of (\pm)-trans-1,2-diaminocyclohexane under pressure

W. Cai, A. Katrusiak

CrystEngComm. **13** (2011) 6742-6746

Pierwsza z prac, opublikowana w prestiżowym czasopiśmie *CrystEngComm* (IF prawie 4), omawia efekt ciśnienia na krystalizację jednego z podstawowych związków modelowych i podstawowego substratu w syntezie asymetrycznej – 1,2-diaminocycloheksanu (DACH).

Doktorant zaobserwował szczególne właściwości tego związku, który w fazie ciekłej racemat DACHu ma wyższą gęstość niż jego enancjomer. Jest zgodne z regułą Walacha, która sformułowana została dla ciał stałych. Reguła Walacha po dziś dzień pozostaje jedyną regułą dotyczącą właściwości racematów i enancjomerów związków chiralnych, których tworzenia w spontanicznej krystalizacji nie udaje się przewidzieć a priori. Gęstość ciekłego DACH sugeruje, że wykryje racemat o wyższej gęstości, ale z kolei niższa temperatura krystalizacji enancjomeru wskazuje na preferencje spontanicznej krystalizacji konglomeratu. Jakkolwiek zbadane zostały wcześniej dwie struktury enancjomeru, nie podjęto prób krystalizowania racematu. Doktorant pokazał, że krystalizacja racematu prowadzi do powstania konglomeratu zarówno w warunkach izobarycznych (przez obniżenie temperatury) jak i izotermicznie i izochorycznie. Jest to pierwszy wynik dowodzący możliwości rozdziału enancjomerów poprzez zastosowanie techniki wysokociśnieniowej.

2. Pressure Effect on D,L-Mandelic Acid Racemate Crystallization,

W. Cai, J. Marciniak, M. Andrzejewski, A. Katrusiak,
J. Phys. Chem. C, **117** (2013) 7279-7285.

3. Wallach's Rule Enforced by Pressure in Mandelic Acid,

J. Marciniak, M. Andrzejewski, W. Cai, A. Katrusiak
J. Phys. Chem. C **118** (2014) 4309-4313.

Prace druga i trzecia, obie opublikowane w *J. Phys. Chem. C* (IF=4.7), również dotyczą enancjomerów. Stosując wysokie ciśnienie doktorant próbował rozdzielić enancjomery kwasu migdałowego. Gęstość enancjomerycznego kwasu migdałowego jest znacząco wyższa od gęstości racematu, należało by zatem oczekiwać, że ciśnienie będzie preferować rozdział i powstanie konglomeratu. Spekulacje na ten temat pojawiły się w literaturze już w latach 1980-tych, opublikowana została też praca dowodząca że ten rozdział zachodzi. Tymczasem doktorant pokazał, że do rozdział enancjomerów kwasu migdałowego nie następuje, a opisane w literaturze zjawisko jest mylnie interpretowaną przemianą fazową do innej formy racematu. Przeprowadzone badania pozwoliły sformułować ogólne prawo wyjaśniające znaczenie przemian fazowych I-go rodzaju w bilansie gęstości kryształów racemicznych i enancjomerów, oraz ich konsekwencje dla potencjalnego zjawiska rozdziału enancjomerów w wyniku działania wysokiego ciśnienia. Jak dotąd jest to pierwsze i jedyne prawo termodynamiczne dotyczące rozdziału enancjomerów w wysokim ciśnieniu.

4. Pressure effects on H-ordering in hydrogen bonds and interactions in benzoic acid,

W. Cai, A. Katrusiak,
CrystEngComm (2012) **14**, 4420-4424.

Artykuł mgr. Weizhao Cai, opublikowany w *CrystEngComm* dotyczy wpływu wysokiego ciśnienia na położenia protonów w wiązaniach wodorowych OH---O w kwasach karboksylowych. Doktorant wybrał modelowy, najczęściej dotąd badany kwas benzoesowy. Jego wyniki są zdumiewające – początkowo ciśnienie porządkuje protony w wiązaniach wodorowych, a przy wyższych wartościach ciśnienia wzrasta stopień nieuporządkowania protonów. Doktorant przekonująco wyjaśnił to zjawisko, dowodząc, że początkowe porządkowanie protonów związane jest ze wzrostem różnic międzycząsteczkowych oddziaływań atomów tlenu po stronie donorowej i akceptorowej wiązań wodorowych. Różnice te zostały przedstawione w sposób ilościowy za pomocą parametru skośności wiązań, wyliczonego z kątów Donohue (C-O---O i O---O-C) i bezpośrednio odniesionych do różnej hybrydyzacji atomów tlenu. W wyższych ciśnieniach czynnikiem konkurencyjnym i preferującym nieporządek protonów w ścisłej strukturze jest skrócenie odległości O...O, obniżające barierę potencjału pomiędzy położeniami protonu. Nie ulega wątpliwości, że jest to fundamentalna praca dla zrozumienia dynamiki protonów w wiązaniach wodorowych.

5. Conformationally Assisted Negative Area Compression in Methyl Benzoate,

W. Cai, A. Katrusiak

J. Phys. Chem. C, **117** (2013) 21460–21465.

Artykuł opublikowany w *J. Phys. Chem. C* (IF=4.7) dotyczy niezwyklej własności benzoesu metylu, cieczy, która pod działaniem wysokiego ciśnienia ulega najpierw krystalizacji w 0.35 GPa w fazie alfa, a powyżej 0.54 GPa powstaje nowa faza beta. Czasteczki związku w fazie niskociśnieniowej alfa charakteryzuje się wyższą energią konformacyjną niż w fazie wysokociśnieniowej. Jak dotychczas jest to jedyny opublikowany w literaturze wynik doświadczalny wykazujący, że faza niskociśnieniowa złożona jest z niżej-energetycznych konformerów niż faza wysokociśnieniowa. Przemiana związana jest z opisanym szczegółowo przez doktoranta przesunięciem warstw powiązanych wiązaniami wodorowymi CH---O niemal idealnie o $c/6$ wzdłuż osi $[z]$. Wyjaśnienie obserwowanego przesunięcia wymaga wyjaśnienia.

6. Structure of the high-pressure phase IV of KH_2PO_4 (KDP),

W. Cai, A. Katrusiak,

Dalton Trans. **42** (2013) 863–866.

W pracy opublikowanej w *Dalton Transactions* (IF 4.0), przedstawiona została struktura nowej ciśnieniowej fazy jednego z najdokładniej przebadanych kryształów – kwaśnego fosforanu potasu (KH_2PO_4 – oznaczanego często jako KDP). Dotychczas poznano ponad 13 odmian polimorficznych tego związku. Jest zastanawiające i zagadkowe, że obecnie odkryto kolejną fazę KDP i przedstawiono jej strukturę. Nowa faza (na podstawie proponowanych diagramów fazowych oznaczona jako faza IV) jest niewyłącznie złożona jak na prosty związek posiadający trzy symetrycznie niezależne jednostki strukturalne ($Z'=3$). Rewiduje to dotychczasowe przekonanie, że wysokie ciśnienia przeprowadzają związki chemiczne do prostszych, tzn. wyżej symetrycznych, faz krystalicznych.

7. Reverse Negative Linear Compressibility of a Weakly CH...O Bonded Nonlinear Optical Molecular Crystal

W. Cai, J.He, W.Li, A. Katrusiak

przygotowana do wysłania

Siódma publikacja dotyczy komercyjnych kryształów POM stosowanych do generowania drugiej harmonicznej światła optycznego. Wywołane wysokim ciśnieniem przemiany kryształu doktorant powiązał z jego strukturą supramolekularną, która przyrównał do struktur usieciowanych zeolitów metalo-organicznych (tzw. ang. metal-organic framework, w skrócie MOF). Praca wykazuje, że ściśliwość kryształu w niskich ciśnieniach wynika z sieci wiązań CH---O. W 0.18 GPa sieć ta ulega załamaniu i kryształ ulega przemianie izostrukuralnej. Podobnie, około 1.5 GPa struktura kryształu ulega monotonicznej przemianie, którą można powiązać z siecią słabych wiązań wodorowych. Badania wysokociśnieniowe uzupełniono wykonywaniem nano-odcisków i obliczaniem

energii fononów. Te ostatnie badania pozwoliły powiązać efektywność generowania drugiej harmonicznej ze zmianami strukturalnymi wywołanymi wysokim ciśnieniem. Na podkreślenie zasługuje fakt, że są to pierwsze kompleksowe badania wpływu wysokiego ciśnienia na efekt generowania drugiej harmonicznej.

8. Giant Negative Linear Compression Positively Coupled to Massive Thermal Expansion in a Metal-Organic Framework

W. Cai, A. Katrusiak,

wysłane do druku

Praca przedstawia wysokociśnieniowe badania struktury MOFu $[\text{Ag(en)}]\text{NO}_3$. Odkryte przez doktoranta zjawisko gigantycznej ujemnej ściśliwości (ang. negative linear compression, w skrócie NLC) i pozytywnej termicznej ekspansji (ang. positive linear expansion, w skrócie PLE) są rekordowe w tej klasie związków. Co więcej, stwierdzono dla tego związku wyjątkowy przypadek zaprzeczający regule odwrotnego efektu ciśnienia i temperatury na zmiany strukturalne. Dla tego związku kierunek najsilniejszej ekspansji termicznej koreluje z kierunkiem ujemnej ściśliwości, co prowadzi do wzmocnienia reakcji parametrow krysztalu przy jego adiabatycznym ściskaniu. Jest to pierwszy opisany w literaturze naukowej przypadek stanowiący ewenement przekształceń termodynamicznych kryształów. Dotychczas znano jedynie niewielki efekt przeczący regule odwrotnego efektu termicznego i ciśnieniowego dla kryształów rutylu, jednak jest on tak mały że nie rozpatrywano jego konsekwencji dla przemian adiabatycznych. Efekt adiabatycznego wzmocnienia odkształceń został po raz pierwszy opisany przez mgra Weizhao Cai.

Uwagi końcowe

Na uznanie zasługuje duża dbałość o szczegóły i dopracowanie graficznego układu pracy. Zastosowanie ilustracji ze spisu treści czasopism naukowych (tzw. ang. Table-of-contents graphics, w skrócie TOC graphics) do rozdzielania publikacji, bardzo ułatwia ich rozpoznawanie i stanowi też cenna ilustrację metodyczną.

Jakkolwiek w treści pracy nie uniknięto kilku pomyłek i błędów językowych, są one marginalne i nie mają one żadnego wpływu na wysoką ocenę pracy.

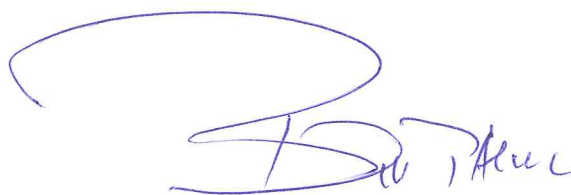
Podsumowanie

Stwierdzam, że zawartość merytoryczna i waga osiągnięć przedstawionych w rozprawie mgra Weizhao Cai znacznie przewyższa wymogi stawiane pracom doktorskim. Obejmuje ona wyniki badań doświadczalnych opisane w sześciu artykułach naukowych opublikowanych w najlepszych czasopismach specjalistycznych, oraz w dwóch kolejnych wysłanych do opublikowania. Każdy z tych artykułów niesie klarowne przesłanie naukowe i unikatowe wyniki opatrzone wyczerpującym wyjaśnieniem teoretycznym.

Metodyka badawcza stosowana przez doktoranta jest niezwykle pracochłonna i czasochłonna, wymagająca niezwyklej cierpliwości i precyzji. Istnieje niewiele ośrodków

na świecie prowadzących systematycznie strukturalne badania wysokociśnieniowe. Laboratorium kierowane przez Prof.dr hab.Andrzeja Katrusiaka należy do czołówki światowej ośrodków naukowych podejmujących się wysokociśnieniowych badań strukturalnych. Z satysfakcją stwierdzam, że wysoki poziom naukowy rozprawy doktorskiej mgr.Weizhao Cai jest w pełni zgodny z wysokim poziomem zespołu badawczego kierowanego przez Prof.A.Katrusiaka.

Wnioskuje o dopuszczenie mgra Weizhao Cai do dalszych etapów przewodu doktorskiego i z wnoszę o wyróżnienie przedstawionej przez niego rozprawy doktorskiej.



Warszawa dn. 30 kwietnia 2014 r.