



UNIwersytet
Opolski

Wydział Chemii

ul. Oleska 48, 45-052 Opole
tel. +48 77 452 71 00
fax +48 77 452 71 01
chemia@uni.opole.pl,
www.chemia.uni.opole.pl

Opole, 8 czerwca 2017 r.

Dr hab. Maciej Bujak, prof. UO
Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii
ul. Oleska 48, 45-052 Opole
tel. 77 452 7159; fax 77 452 7101
e-mail: mbujak@uni.opole.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pana magistra Jędrzeja Stanisława Marciniaka zatytułowanej:

Ścisłość sieci słabych oddziaływań w kryształach molekularnych

Rozprawa doktorska, będąca przedmiotem recenzji, została wykonana pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Andrzeja Katrusiaka w Zakładzie Chemii Materiałów Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Prof. Katrusiak jest uznanym ekspertem w obszarze szeroko pojętych badań wpływu wysokiego ciśnienia na strukturę materiałów. Specjalizuje się także, między innymi, w zagadnieniach termodynamiki chemicznej oraz oddziaływań międzycząsteczkowych i jonowych w kryształach.

Praca doktorska mgr. Marciniaka przedstawia wyniki badań na temat właściwości słabych oddziaływań niekowalencyjnych i ich wpływu na zmiany strukturalne, zachodzące w warunkach wysokich ciśnień i niskich temperatur, w wybranych kryształach molekularnych. Nie można przecenić znaczenia i roli oddziaływań niekowalencyjnych, które z jednej strony regulują wiele zachodzących, w otaczającej nas rzeczywistości, procesów biochemicznych i chemicznych, z drugiej zaś są odpowiedzialne za szereg właściwości fizykochemicznych materiałów. Okazuje się jednak, iż większość kryształów, substancji cechujących się stałym stanem skupienia w warunkach standardowych, charakteryzuje się zwykle jednoczesnym występowaniem kilku różnych typów oddziaływań. Dlatego też, chcąc odpowiedzialnie określić właściwości jakimi cechują się słabe oddziaływania w kryształach, pożądanymi obiektami badań są, występujące w warunkach standardowych ciecze i gazy, substancje o słabo oddziaływujących cząsteczkach, które w wyniku kontrolowanej krystalizacji ujawniają naturę oddziaływań pomiędzy elementami składowymi struktur kryształów.

Autor, do badań w ramach rozprawy doktorskiej, wybrał cztery różne substancje, które tworzą kryształy molekularne. Trzy z nich: toluen (metylobenzen), *orto*-ksylen (1,2-dimetylobenzen) oraz *para*-ksylen (1,4-dimetylobenzen) są cieczami w warunkach standardowych. Czwarta substancja, kwas L-migdałowy (kwas L-2-fenyl-2-hydroksyetanowy), charakteryzuje się stałym stanem skupienia. W kryształach wszystkich badanych związków chemicznych mgr Marciniak scharakteryzował słabe oddziaływania C–H... π , a w przypadku kwasu L-migdałowego dodatkowo silniejsze wiązania wodorowe O–H...O.

Zasadniczą część rozprawy, liczącej w sumie osiemdziesiąt dziewięć stron, stanowi jednotematyczny cykl trzech, opatrzonych przez Autora literami A, B i C, artykułów naukowych:

A Jędrzej Marciniak, Michał Andrzejewski, Weizhao Cai, Andrzej Katrusiak, *Wallach's Rule Enforced by Pressure in Mandelic Acid*. *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 4309–4313.

B Jędrzej Marciniak, Julia Bąkowicz, Michał A. Dobrowolski, Kamil F. Dziubek, Michał Kaźmierczak, Damian Paliwoda, Kacper W. Rajewski, Szymon Sobczak, Marcin Stachowicz, Andrzej Katrusiak, *Most Frequent Organic Interactions Compressed in Toluene*. *Crystal Growth & Design* **16** (2016) 1435–1441.

C Jędrzej Marciniak, Andrzej Katrusiak, *Direct and Inverse Relations between Temperature and Pressure Effects in Crystals*. *The Journal of Physical Chemistry C*, artykuł w recenzji.

Artykuły A i B zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach notowanych na liście *Journal of Citation Reports* o współczynnikach wpływu (impact factor) odpowiednio 4,772 (2014 rok) oraz 4,425 (2015 rok). Natomiast praca C, w czasie złożenia rozprawy doktorskiej, znajdowała się w recenzji. Prace naukowe, potraktowane jako załączniki do rozprawy doktorskiej, poprzedzone są zwięzłym wstępem na temat tytułowych słabych oddziaływań międzycząsteczkowych i krystalografii wysokociśnieniowej, łącznie z nieco zawoalowanym celem pracy. Następnie, po krótkiej nocie dotyczącej odwołań do rysunków i tabel, Doktorant opisuje metodykę przeprowadzonych badań, która obejmuje między innymi zagadnienia dyfraktometrii monokryształów w warunkach wysokich ciśnień i niskich temperatur. W kolejnej części rozprawy przedstawiona jest, w nierozdzielalnym odwołaniu do artykułów naukowych, obejmująca piętnaście stron dyskusja wyników badań własnych na temat kwasu L-migdałowego, toluenu i *orto*-ksylenu. Dodatkowo, na kolejnych ośmiu stronach, mgr Marciniak przedyskutował rezultaty badań dotyczące *para*-ksylenu. Część opisowa rozprawy doktorskiej kończy się podsumowaniem wyników badań, jednostronicowym streszczeniem w języku angielskim oraz wykazem cytowanej literatury obejmującej sto dwie pozycje.

W tekście rozprawy zabrakło mi wyraźnie sformułowanego celu badań, chociaż można go wywnioskować na podstawie lektury załączonych artykułów naukowych A, B i C. Wydaje się, iż fragment dotyczący badań niskotemperaturowych ze strony siódmej powinien znaleźć się na stronie dziewiątej, gdzie zamieszczono opis dotyczący badań kryształów w zmiennych temperaturach.

Artykuł A, będący kontynuacją pracy: Weizhao Cai, Jędrzej Marciniak, Michał Andrzejewski, Andrzej Katrusiak, *Pressure Effect on D,L-Mandelic Acid Racemate Crystallization*. The Journal of Physical Chemistry C **117** (2013) 7279–7285, przedstawia badania dotyczące kwasu L-migdałowego. Kwas migdałowy jest jedną z substancji, które w warunkach normalnych, zaprzeczają regule Wallacha ponieważ kryształy izomerów optycznych charakteryzują się większą gęstością niż kryształy racemiczne. Na podstawie badań wysokociśnieniowych Doktorant dowiódł, iż kryształy enancjomerów kwasu migdałowego wykazują mniejszą ściśliwość niż kryształy racemiczne. Co ciekawe, te ostatnie wyróżniają się anomalną ściśliwością podczas wysokociśnieniowej przemiany fazowej i powyżej ciśnienia 0,7 GPa, zgodnie z regułą Wallacha, charakteryzują się większą gęstością niż kryształy enancjomerów. Uzyskane wyniki badań wykluczyły możliwość wysokociśnieniowego rozdzielania mieszaniny racemicznej na poszczególne enancjomery, wykazując wpływ obecności przemiany fazowej pierwszego rodzaju jakiej ulegają kryształy racemiczne. Autor rozprawy ustalił również, iż kryształy kwasu L-migdałowego, pod ciśnieniem 1,52 GPa, ulegają izostrukuralnej przemianie fazowej związanej ze skokową zmianą objętości prowadząc do ścisłego upakowania cząsteczek, podobnie jak to ma miejsce w przypadku kryształów racematu. Obserwowana zmiana objętości jest wynikiem redukcji objętości luk w strukturze krystalicznej, co z kolei ma związek z łatwiejszą deformacją oddziaływań C–H... π w porównaniu do silniejszych wiązań wodorowych O–H...O.

Artykuł B prezentuje wyniki badań na temat toluenu koncentrując się na opisie znaczenia słabych oddziaływań C–H... π . W wyniku przeprowadzonych eksperymentów, w warunkach wysokich ciśnień, Autor rozprawy odkrył dwie nowe fazy toluenu III i IV. Kryształy fazy III Doktorant otrzymał, w warunkach izochorycznych, w zakresie ciśnień pomiędzy 1,1 i 1,5 GPa, natomiast kryształy fazy IV wykrył w zakresie od 1,3 do 2,1 GPa. Autor rozprawy wykazał, iż oddziaływania C–H... π w niskotemperaturowych fazach I i II łączą cząsteczki toluenu w dwuwymiarowe warstwy, podczas gdy w wysokociśnieniowych fazach III i IV, konkurując z oddziaływaniami C–H...H–C, tworzą trójwymiarowe sieci. Dzięki zastosowaniu odpowiedniego kodu opisującego atomy cząsteczki toluenu Doktorant określił częstotliwość występowania poszczególnych typów oddziaływań. Wykazał, iż w oddziaływaniach C–H... π najczęściej, jako atomy donora, występują atomy węgla pochodzące z grupy metylowej cząsteczki toluenu.

Jedne z najciekawszych wyników, które dotyczą niespotykanego wpływu temperatury i ciśnienia na kryształy *orto*-ksylenu, Autor rozprawy przedstawił w pracy C. W warunkach ciśnienia atmosferycznego największą rozszerzalność temperaturową Doktorant zanotował w przypadku parametrów *a* i *c* komórki elementarnej, podczas gdy w warunkach temperatury otoczenia są to parametry wykazujące najmniejszą ściśliwość. Przeczy to, w oczywisty sposób, regule odwrotnej relacji temperatury i ciśnienia. Zaobserwowane efekty są związane z występowaniem słabych oddziaływań C–H... π , które łączą cząsteczki *orto*-ksylenu

w charakterystyczną sieć dwuwymiarową oraz, co należy podkreślić, z różnymi mechanizmami deformacji występującymi w warunkach wysokich ciśnień i niskich temperatur.

W ostatnim podrozdziale dyskusji wyników mgr Marciniak opisuje swoje prace badawcze na temat *para*-ksylenu. Niskotemperaturowe i wysokociśnieniowe badania kryształów tego związku chemicznego, podobnie jak izomerycznego *orto*-ksylenu, przeczą regule odwrotnej relacji temperatury i ciśnienia. W tym jednak przypadku cząsteczki badanej substancji tworzą jednowymiarowe łańcuchy. Doktorant wykazał, iż preferowana geometria niekowalencyjnych oddziaływań C–H... π stabilizowana jest obniżeniem temperatury, natomiast warunki wysokiego ciśnienia powodują jej deformację.

Podsumowując, chciałbym zaznaczyć, iż zakres prac opisanych w rozprawie doktorskiej jest bardzo szeroki, obejmuje bowiem optymalizację warunków, a następnie krystalizacje badanych związków chemicznych, wysokociśnieniowe i w większości przypadków niskotemperaturowe pomiary dyfraktometryczne, rozwiązywanie i udokładnianie struktur, opracowanie i interpretację otrzymanych wyników, łącznie z przygotowaniem publikacji do druku. Wszystkie prace badawcze charakteryzuje wysoka jakość naukowa i szczegółowa analiza danych. Podkreślić również należy, iż we wszystkich artykułach pierwszym autorem jest mgr Marciniak, co moim zdaniem, jednoznacznie wskazuje na wiodącą rolę Doktoranta w powstaniu tych prac. Potwierdzają to również stosowne oświadczenia współautorów artykułów.

Rozprawa napisana jest zasadniczo poprawnym językiem. Zamieszczone rysunki ilustrują poruszane w tekście pracy zagadnienia. Pozycje literaturowe, z podanymi tytułami artykułów, umożliwiają dotarcie do odpowiednich materiałów źródłowych. Muszę jednak stwierdzić, iż praca nie została wystarczająco dobrze zredagowana, można w niej znaleźć błędy, nieścisłości i niedociągnięcia. Część z nich, w kolejności występowania w tekście rozprawy, pozwolę sobie przytoczyć poniżej:

1. Stopka każdej strony pracy zawiera błąd w tytule rozprawy, zamiast *Przykłady* powinien zostać użyty wyraz *Ścisłość*.
2. Jako separatora dziesiętnego, w całym tekście rozprawy doktorskiej, Autor użył kropki zamiast przecinka.
3. Podając nazwy związków chemicznych Doktorant powinien użyć również nazw systematycznych kwasu L-migdałowego na stronie drugiej oraz izopropanolu na stronie szóstej.
4. Część pomyłek dotyczy jednolitego sposobu cytowania pozycji literaturowych. Autor, w tekście rozprawy w większości przypadków, podaje jedynie nazwiska autorów cytowanych artykułów, choć czasem zostają przytoczone pełne imiona, jak na przykład na stronie czwartej lub innym razem pierwsze litery imion autorów artykułów, dla przykładu na stronie piątej.

5. Rozdział szósty *Piśmiennictwo*, na stronach 39-46, zawiera dokładnie takie same pozycje literaturowe jak *References* artykułu C na stronach 75-88, niestety nie wszystkie z nich są cytowane w odpowiednich fragmentach rozprawy, co więcej nie wszystkie pozycje literaturowe zawierają tytuły artykułów, a obok pełnych nazw czasopism można spotkać ich skróty.

Ponadto w rozprawie występują niezbyt fortunne sformowania, dla przykładu:

- *składanie białek i aminokwasów* na stronie pierwszej,
- *złożonych z anionowych linkerów* na stronie dwudziestej trzeciej,
- *stopniowe zaciskanie kryształu* na stronie trzydziestej pierwszej.

Przedstawione powyżej uwagi krytyczne i pomyłki, wymienione przeze mnie z obowiązku recenzenta, nie umniejszają istotnie wartości rozprawy i oczywiście nie mają znaczącego wpływu na wkład pracy włożony przez Doktoranta w jej przygotowanie.

Opiniowanie bardzo dobrych artykułów, które przed ukazaniem się drukiem były gruntownie sprawdzane przez wszystkich współautorów, a następnie z sukcesem przeszły krytyczną ocenę recenzentów nie pozostawia zbyt wiele miejsca na przedmiotową krytykę. Na większość pytań, które nasunęły mi się w trakcie lektury rozprawy doktorskiej, znalazłem odpowiedzi w artykułach A i B oraz w będącej w recenzji pracy C. Podobnie jest w przypadku opisu badań dotyczących *para*-ksylenu. Dlatego też mam jedynie uwagi o charakterze dyskusyjnym:

1. Bardzo ważnym zadaniem, podczas przeprowadzonych badań jest pierwszy etap, a mianowicie krystalizacja, w tym przypadku krystalizacja *in-situ*. Doktorant krystalizował badane substancje używając jednoskładnikowych próbek oraz roztworów. W jaki sposób dobierano skład roztworów? Jakie są zalety ich stosowania?
2. Autor podaje, na stronie dziesiątej, iż atomy wodoru zostały umieszczane w pozycjach wynikających z geometrii cząsteczek. Czy było jednak możliwe określenie położenia atomów wodoru na podstawie interpretacji map gęstości elektronowej?
3. Na stronie dwudziestej pierwszej Doktorant stwierdza, iż ustalił ciśnienie krytyczne *orto*-ksylenu. Podobna informacja pojawia się na stronie dwudziestej szóstej i dotyczy *para*-ksylenu. W jaki sposób zostało określone ciśnienie krytyczne badanych substancji?
4. Zgadzam się z Doktorantem (strona dwudziesta druga), iż w literaturze specjalistycznej brakuje informacji na temat systematycznych badań dotyczących efektów naprężeń niehydrostatycznych w kryształach molekularnych. Natomiast zjawisko niehydrostatycznego wpływu medium przenoszącego ciśnienie zostało omówione, między innymi, w artykułach: Jing Zhao, Ross J. Angel, Nancy L. Ross, *Effects of deviatoric stresses in the diamond-anvil pressure cell on single-crystal samples*. *Journal of Applied Crystallography* **43** (2010) 743–751 oraz Jing Zhao, Nancy L. Ross, Di Wang, Ross J. Angel, *High-pressure crystal structure of elastically isotropic CaTiO₃ perovskite under hydrostatic and non-hydrostatic conditions*. *Journal of Physics: Condensed Matter* **23** (2011) 455401. Dlatego dobrze byłoby zagadnienie to omówić w kontekście tych publikacji.

Chciałbym podkreślić, iż prace badawcze opisane w rozprawie doktorskiej wymagały szerokiej wiedzy oraz opanowania, przez Doktoranta, wielu trudnych technik eksperymentalnych. Szczególnie pracochłonna, wymagająca wielu etapów, cierpliwości i precyzji jest metodyka badań wysokociśnieniowych. Dysertacja została przygotowana opierając się na znajomości literatury przedmiotu, nowatorskich metodach rozwiązywania problemów badawczych zawierając jednocześnie wiele rozwiązań stanowiących własny dorobek naukowy Doktoranta. Należy również dodać, iż zaprezentowane wyniki badań, choć ograniczają się jedynie do określonej grupy związków chemicznych, poprzez zawarte w nich ciekawe obserwacje i niewątpliwie wnikliwy charakter przyczyniają się do poszerzenia ogólnej wiedzy na temat struktury i właściwości kryształów. Dlatego też uważam, iż rozprawa doktorska mgr. Marciniaka stanowi znaczący wkład w poznanie, zrozumienie i wyjaśnienie właściwości strukturalnych oraz fizykochemicznych kryształów molekularnych, w tym roli słabych oddziaływań niekowalencyjnych. Wskazuje to również na możliwość potencjalnego zastosowania badań Doktoranta.

Mgr Marciniak ma zauważalny dorobek naukowy. Pomijając artykuły objęte rozprawą Doktorant jest współautorem jeszcze pięciu innych artykułów w wysoko notowanych czasopismach. Tematyka tych prac wykracza poza problematykę przedstawioną w rozprawie doktorskiej, co świadczy o aktywności, szerokich zainteresowaniach i umiejętnościach Doktoranta dowodząc jednocześnie dojrzałości naukowej. Mgr Marciniak posiada również w swoim dorobku liczne wystąpienia konferencyjne, w tym ustne, wygłoszone między innymi podczas: Konwersatorium Krystalograficznego, Frolic Goats Workshop on High Pressure Diffraction, czy International School of Crystallography. Moja ocena wystąpień, których wysłuchałem, podobnie jak oryginalnych artykułów naukowych jest wysoka. Na uwagę zasługuje również fakt, iż część przedstawionych w rozprawie doktorskiej badań była finansowana w ramach grantu Preludium Narodowego Centrum Nauki, co potwierdza umiejętności samodzielnego prowadzenia i kierowania pracami naukowymi przez Doktoranta. Ponadto mgr Marciniak był kilkakrotnie nagradzany przez Jego Magnificencję Rektora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, był również stypendystą Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza.

Podsumowując stwierdzam, iż przygotowana przez mgr. Jędrzeja Marciniaka rozprawa doktorska spełnia wymagania określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r. nr 65 poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami). Dlatego też, z całym przekonaniem, stawiam wniosek do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr. Jędrzeja Marciniaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Dodatkowo, biorąc pod uwagę znaczenie i wysoki poziom naukowy przedstawionych prac badawczych, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

