

Prof. dr hab. Maria Gdaniec
Zakład Krystalografii
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Poznań, 05 stycznia 2013 r.

Recenzja dorobku oraz osiągnięć naukowych dr Macieja Bujaka w związku z postępowaniem o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

1. Sylwetka dr Macieja Bujaka

Dr Maciej Bujak ukończył studia chemiczne w 1995 r., a studia podyplomowe w zakresie informatyki na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Opolskiego w 1998 r.. Przez około półtora roku pracował w przemyśle, ale już od 1997 roku jego kariera naukowa jest nierozzerwalnie związana z Uniwersytetem Opolskim. W 2000 r. obronił pracę doktorską "*Struktura i przemiany fazowe w wybranych chloroantymonianach (III) z kationami organicznymi*" wykonaną pod kierunkiem prof. dr hab. Jacka Zaleskiego. Dr Maciej Bujak odbył dwa roczne zagraniczne staże podoktorskie, pierwszy na Uniwersytecie Heinricha Heine w Düsseldorfie, drugi na Virginia Polytechnic and State University w Blacksburg, USA. Ponadto w ramach Krajowego Stypendium Wyjazdowego FNP odbył również staż krajowy na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Obecnie dr Bujak jest zatrudniony na stanowisku adiunkta na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego.

2. Dorobek naukowy

Na całkowity dorobek publikacyjny dr Bujaka, zgodnie z dostarczonymi materiałami, składa się 41 publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej o sumarycznym czynniku wpływu (IF) równym 67,061. Po doktoracie ukazało się 31 prac i 14 z nich Habilitant wskazuje jako swoje osiągnięcie naukowe w postępowaniu habilitacyjnym. Pozostałych 17 opublikowane zostało w takich czasopismach jak *Acta Cryst. B, C i E*, *Cryst. Eng.*, *Main Group Met. Chem.*, *Zeit. Naturforsch. B*, *J. Mol. Str.*, *J. Pept. Sci.*, *J. Phys. Chem. B* oraz *CrystEngComm*. Dotyczą one głównie syntezy, struktury oraz przemian fazowych w halogenoantymonianach i halogenobizmutanianach, wysokociśnieniowych badań strukturalnych chlorobenzenów oraz badań konformacyjnych dehydroaminokwasów. Wszystkie prace Habilitanta cytowane były 360 razy (bez autocytowań), a jego indeks Hirscha wynosi 13. Habilitant ma w swoim dorobku również 34 prezentacje konferencyjne, pięć wystąpień z referatami na konferencjach oraz dwa seminaria wygłoszone poza macierzystą jednostką. Dr Bujak był głównym wykonawcą w wielu projektach badawczych polskich i zagranicznych

Aktywność naukowa oraz całkowity dorobek naukowy dr Macieja Bujaka, w tym również ten uzyskany po doktoracie, bardzo dobrze spełniają wymagania stawiane habilitantom i w pełni uzasadniają wystąpienie o nadanie stopnia doktora habilitowanego.

3. Monotematyczny cykl prac 'Kryształy organiczne i organiczno-nieorganiczne w warunkach niskich temperatur i wysokich ciśnien'

3.1. Strona formalna

Podstawę wniosku o uzyskanie stopnia naukowego doktora habilitowanego stanowi monotematyczny cykl 14 prac z zakresu chemii strukturalnej, które dotyczą wpływu parametrów termodynamicznych takich jak temperatura i ciśnienie na struktury wybranych kryształów związków organicznych i połączeń organiczno-nieorganicznych. Siedem spośród tych publikacji jest wynikiem współpracy z prof. Andrzejem Katrusiakiem, trzy powstały we współpracy z prof. R.J. Angelesem a trzy pozostałe Habilitant zrealizował na swojej macierzystej uczelni. Cykl prac poprzedzony jest 11-stronicowym komentarzem. Ukazały się one w latach 2001-2011 w następujących czasopismach: *Journal of Applied Crystallography* (1 praca), *Zeitschrift für Kristallographie* (2 prace), *Journal of Physical Chemistry B* (2 prace), *Chemical Communications* (2 prace), *CrystEngComm* (2 prace), *Zeitschrift für Naturforschung B* (1 praca), *Acta Crystallographica C* (1 praca) i *Journal of the Solid State Chemistry* (3 prace). Na uwagę zasługuje fakt, że publikacja w *Chem. Commun.* z 2011 r. wyróżniona została na okładce czasopisma, natomiast praca w *CrystEngComm* z tego samego roku otrzymała miano 'hot article'. Prace te były już cytowane 280 razy (11 grudnia 2012 r.) z czego prawie połowa (135) przypada na pracę w *J. Appl. Cryst.*

Wśród cyklu 14 prac jedna jest monoautorska, pozostałe są współautorskie. W pracach współautorskich, z jednym wyjątkiem, dr Bujak jest zawsze pierwszym autorem i swój udział ocenia na 60-85%. W pracy, która ukazała się w *J. Appl. Cryst.* Habilitant szacuje swój udział na 20% i wyraźnie określa część badań, za którą był odpowiedzialny. Oświadczenia Habilitanta pozostają w zgodzie z oświadczeniami żyjących współautorów, którzy podkreślają wiodącą rolę dr Bujaka w powstawaniu 12 prac.

3.2. Strona merytoryczna

Ciała krystaliczne mogą w różnoraki sposób reagować na warunki ekstremalne takie jak wysokie ciśnienie czy niska temperatura. Dr Bujak postawił sobie za cel systematyczne porównanie wpływu, jaki na badane układy ma każdy z tych czynników oddzielnie. Jako obiekty badań wybrał kryształy, w których siły spójności są słabe, a więc kryształy prostych związków organicznych, oraz kryształy zawierające nieorganiczne aniony i organiczne kationy, a więc takie w których oddziaływania między jednostkami tworzącymi kryształy są silniejsze. Główną metodą badawczą dr Bujaka była rentgenowska analiza strukturalna na monokryształach.

Publikacje wchodzące w skład cyklu można pogrupować na trzy odrębne projekty badawcze. Pierwszy z nich jest metodyczny i dotyczy właściwości hydrostatycznych ośrodków przenoszących ciśnienie. Drugi związany jest z systematycznym badaniem chloroetanów i zachodzących w nich przemian fazowych. Natomiast ostatni projekt jest kontynuacją tematyki pracy doktorskiej dr Bujaka i

dotyczy wpływu ciśnienia i temperatury na strukturę i właściwości połączeń chloroantymonianów(III) z prostymi kationami organicznymi.

Pierwszy projekt, wyniki którego opublikowano w *Journal of Applied Crystallography* (praca 1H), miał na celu wyznaczenie granicznego ciśnienia hydrostatycznego dla cieczy i gazów stosowanych w badaniach wysokociśnieniowych jako ośrodki przenoszące ciśnienie.. Do badań użyto płytkę kwarcu zanurzoną w ośrodku hydrostatycznym i wyznaczano ciśnienie, przy którym w danym ośrodku dochodziło do poszerzenia profilu refleksów braggowskich. W pracy 1H dr Bujak jest autorem badań nad właściwościami izopropanolu i dla tej cieczy wyznaczył graniczne ciśnienie, przy którym izopropanol zachowuje właściwości hydrostatyczne.

Drugi projekt dotyczył badania w warunkach niskiej temperatury lub wysokiego ciśnienia substancji, które są cieciami w warunkach standardowych. Wybrano takie ciecze, których cząsteczki wykazują pewną swobodę konformacyjną i mogą brać udział tylko w słabych oddziaływaniach międzycząsteczkowych. Warunek ten dobrze spełniały chlorowcopochodne etanu takie jak 1,1- oraz 1,2-dichloroetan, 1,1,1- oraz 1,1,2-trichloroetan, 1,1,1,2- oraz 1,1,2,2-tetrachloroetan. Habilitant przeprowadził bardzo systematyczne badania strukturalne, w efekcie których wyznaczył struktury wszystkich faz krystalicznych, które tworzą się między temperaturą krzepnięcia cieczy a temperaturą 100 K w ciśnieniu 0,1 MPa, oraz w temperaturze 293 K od ciśnienia w którym następowała krystalizacja, aż do maksymalnego ciśnienia możliwego do uzyskania w warunkach eksperymentu. Wybór tych związków pozwolił na zbadanie przejść konformacyjnych oraz zachowania się kontaktów Cl...Cl i C-H...Cl pod wpływem znacznej kompresji kryształów będącej wynikiem wzrostu ciśnienia, oraz porównanie zarejestrowanych zmian ze zmianami wynikającymi ze schładzania kryształów. Prowadzenie badań tego typu wymaga dobrego opanowania niełatwych technik krystalizacji cieczy w warunkach izobarycznych i izotermicznych oraz znajomości technik badań dyfrakcyjnych w warunkach wysokiego ciśnienia. Dr Bujak należy obecnie do nielicznego grona specjalistów w tym obszarze badań.

W pracach 2H i 3H Habilitant poruszył zagadnienia związane ze strukturą i przemianami fazowymi w dichloroetanach. 1,2-Dichloroetan, dla którego struktura została wyznaczona w 280 K i dla ciśnienia 0,7 GPa przyjmuje w kryształce konformację antyperiplanarną a jego mostek etylenowy jest nieuporządkowany. W oparciu o porównanie struktury wysokociśnieniowej ze znaną strukturą uporządkowanej fazy niskotemperaturowej Habilitant wnioskuję, że obserwowane w tych kryształach kontakty Cl...Cl, istotnie krótsze w fazie uporządkowanej, mogą być konkurencyjne względem nieporządku mostka etylenowego. Dla 1,1-dichloroetanu dr Bujak przeprowadził zarówno badania wysokociśnieniowe jak i niskotemperaturowe i nie zaobserwował przemian fazowych. W tych kryształach nie zaobserwowano kontaktów międzycząsteczkowych krótszych niż suma promieni van der Waalsa. Dopiero przy wzroście ciśnienia do 1,5 GPa pojawiły się w kryształce kontakty Cl...Cl i H...Cl. Habilitant zwraca uwagę, że te dwa izomery dobrze spełniają empiryczną regułę Canelley'a

wiążącą symetrię cząsteczki z temperaturą topnienia związku chemicznego i że na poziomie molekularnym regułę tę można powiązać z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi w kryształach.

Badania nad trichloroetylenami zawarte są w pacach 4H i 5H. Dla 1,1,2-trichloroetyleny dr Bujak otrzymał w warunkach niskich temperatur jedną nieuporządkowaną fazę, która ze wzrostem ciśnienia i obniżaniem temperatury wykazywała przemianę typu porządek-nieporządek. Krystalizacja wysokociśnieniowa doprowadziła również do otrzymania nowej fazy, w której cząsteczki przyjmujące wyżej energetyczną konformację są bardziej efektywnie upakowane. Z kolei 1,1,1-trichloroetylen badany był w uporządkowanej fazie II. Podobnie jak dla 1,1-dichloroetanu nie stwierdzono tutaj krótkich kontaktów Cl...Cl i H...Cl aż do ciśnienia 1,2 GPa. Habilitant konkluduje, że niezbyt efektywne upakowanie cząsteczek w tych kryształach podyktowane jest poprzez dominujące przyciągające oddziaływania elektrostatyczne między grupą metylową i atomami chloru, co uniemożliwia tworzenie się kontaktów Cl...Cl typu I i II. Mam nadzieję, że stwierdzenie ze strony 8 komentarza, iż w kryształach 1,1,1-trichloroetanu do ciśnienia 1,2 GPa nie zaobserwowano oddziaływań międzycząsteczkowych jest skrótem myślowym i dotyczy specyficznych oddziaływań Cl...Cl i H...Cl a nie oddziaływań międzycząsteczkowych w ogóle.

Prace 6H i 7H dotyczą 1,1,2,2-tetrachloroetanu. Cząsteczki tego związku mogą występować w dwóch niskoenergetycznych konformacjach różniących się stosunkowo nieznacznie energią. Przy 0,5 GPa i w 295 K 1,1,2,2-tetrachloroetan krystalizuje w konformacji antyperiplanarnej z cząsteczką umieszczoną na centrum symetrii i nieuporządkowaną w taki sposób, że grupy CH przyjmują dwa alternatywne położenia. Zwiększanie ciśnienia prowadzi do stopniowego porządkowania się cząsteczek i powyżej 0,6 GPa nieporządek zanika. Z kolei w fazie niskotemperaturowej 1,1,2,2-tetrachloroetan jest uporządkowany i przyjmuje niżej symetryczną konformację synklinalną. W przeciwieństwie do fazy wysokociśnieniowej, w fazie niskotemperaturowej kontakty Cl...Cl mają typową geometrię dla kontaktów halogen...halogen typu I i II. Jak pokazano w pracy 8H również w przypadku izomerycznego związku, 1,1,1,2-tetrachloroetanu, krystalizacja niskotemperaturowa i wysokociśnieniowa prowadzą do odmiennej fazy, jednakże w tym przypadku nie jest to związane ze zmianami konformacyjnymi. Nie zaobserwowano porządkowania się cząsteczek z dalszym obniżaniem temperatury, natomiast podwyższanie ciśnienia wpływało istotnie na wartości kątów torsyjnych i międzycząsteczkowe kontakty Cl...Cl oraz H...Cl.

Przeprowadzone przez dr Bujaka systematyczne badania wskazują, że podnoszenie ciśnienia i obniżanie temperatury może wywoływać różne skutki w badanych układach. Pokazał on, że chloroetany mają tendencję do tworzenia struktur nieuporządkowanych, w których atomy chloru zajmują położenia w pełni uporządkowane, natomiast nieuporządkowane są w kryształach atomy węgla i wodoru. Podwyższanie ciśnienia i obniżanie temperatury z reguły prowadzi do stopniowego porządkowania się cząsteczek. Wzrost ciśnienia może również doprowadzić do zmian, w wyniku których cząsteczki przyjmują konformację o mniejszej objętości cząsteczkowej, ale wyższej energii

potencjalnej. Wzrostowi ciśnienia towarzyszy zazwyczaj skrócenie kontaktów H...Cl i Cl...Cl. Badania serii tych prostych związków pozwoliły również na wyjaśnienie na poziomie molekularnym dużych różnic w temperaturach topnienia między dwoma izomerami. Zarówno podwyższenie ciśnienia, jak obniżenie temperatury, nie prowadzi do istotnych zmian w długościach wiązań i wartościach kątów walencyjnych w chloroetanach.

Kolejny projekt dr Bujaka dotyczył wpływu ciśnienia i temperatury na strukturę i właściwości połączeń chloroantymonianów(III) z zasadami organicznymi. Siły działające między jednostkami tworzącymi kryształy mają tutaj inny charakter niż te występujące w typowych kryształach organicznych. Zainteresowanie połączeniami halogenoantymonianów(III) i halogenobizmutanianów(III) z kationami organicznymi związane jest z faktem, że tworzą one grupę nowych materiałów ferroicznych. Jest to strukturalnie różnorodna grupa związków, gdyż modyfikacji może ulegać zarówno kation organiczny jak i anion nieorganiczny, który może przyjmować w tych związkach różnorodne formy: od izolowanych pojedynczych wielościanów, poprzez izolowane połączone wielościany do postaci polimerycznych. Poprzez odpowiedni dobór kationu oraz postaci anionu można dostrajać właściwości fizyczne tych związków chemicznych i wpływać na zachodzące w nich przemiany fazowe. Przeprowadzone przez dr Bujaka badania strukturalne kryształów w zmiennych warunkach termodynamicznych są nieodzowne dla lepszego zrozumienia procesu tworzenia się polianionów, typu zniekształceń wielościanów koordynacyjnych, mechanizmów przemian fazowych i pojawiania się właściwości ferroicznych w kryształach.

Pierwszą grupą badanych kryształów były chloroantymoniany, w których występowały izolowane piramidy kwadratowe $[\text{SbCl}_5]^{3-}$ lub oktaedry $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ a kationy organiczne były uporządkowane i tworzyły dobrze zdefiniowane wiązania wodorowe z podsiecią nieorganiczną. Wielościany $[\text{SbCl}_5]^{3-}$ wykazywały duży stopień deformacji w porównaniu ze strukturą idealną, co wynikało z obecności stereochemicznie aktywnej pary elektronowej na atomie Sb^{III} . Obniżenie temperatury do 15 K lub podwyższenie ciśnienia do 0,55 GPa pozwoliło zaobserwować początkowo tylko zmniejszanie deformacji wielościanów. Przemiana fazowa przy ciśnieniu 1,0 GPa związana była z łączeniem wielościanów prowadzącym do utworzenia jednostek $[\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ oraz ze zmianą konfiguracji elektronowej części atomów Sb^{III} . Dalszy wzrost ciśnienia do 4 GPa prowadził stopniowo do zbliżenia się jednostek $[\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ aż do utworzenia polimerycznego łańcucha oktaedrow z dwoma wspólnymi wierzchołkami $[\{\text{SbCl}_5\}_n]^{2-}$. Przeprowadzone badania pokazały, że w tej grupie związków zmiany strukturalne czy przemiany fazowe nie są wyłącznie związane z uporządkowaniem dynamicznego ruchu kationów, ale mogą również być wywoływane przez procesy zachodzące w podstrukturze nieorganicznej.

Inny związek badany w zmiennych warunkach termodynamicznych zbudowany był z polimerycznych łańcuchów złożonych z oktaedrow $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ połączonych wierzchołkami. Małe kationy dimetyloamoniowe spajały te łańcuchy poprzez wiązania wodorowe N-H...Cl. Badania

pokazały, że obniżenie temperatury i wzrost ciśnienia wzmacniają wiązania wodorowe, a te z kolei wpływają na zwiększenie deformacji oktaedrow, szczególnie poprzez wydłużenie mostkowych wiązań Sb-Cl. Przy około 0,44 GPa miała miejsce przemiana fazowa prowadząca do zniszczenia monokryształu. Habilitant zwraca uwagę na fakt, iż w tym przypadku czynnikiem prowadzącym do deformacji i prawdopodobnie również do przebudowy podsieci nieorganicznej chloroantymonianu są oddziaływania między podsieciami organiczną i nieorganiczną.

Trzecia grupa badanych chloroantymonianów zawierała w swej budowie polianionowe warstwy $[\{Sb_2Cl_9\}_n]^{3n-}$ oraz kationy dimetylo- lub trimetyloamoniowe. Dla tych związków zaobserwowano para-ferroelektryczne temperaturowe przemiany fazowe powiązane z zamrażaniem ruchów reorientacyjnych kationów. Dr Bujak przeprowadził systematyczne badania niskotemperaturowe do temperatury 15K. Zauważył, że nawet tak znaczne schłodzenie kryształów nie wywołuje istotnych zmian w podstrukturach organicznej i nieorganicznej, jednakże deformacja oktaedrow $SbCl_6$ jest większa w przypadku pochodnej trimetyloamoniowej.

Przeprowadzone przez dr Bujaka strukturalne badania wysokociśnieniowe hybrydowych połączeń organiczno-nieorganicznych są pionierskie na skalę światową. Pokazał on, że w chloroantymonianach wpływ niskiej temperatury i wysokiego ciśnienia widoczny jest głównie w podsieci nieorganicznej i w geometrii wiązań wodorowych. Ponadto zmiany w wiązaniach wodorowych odzwierciedlone są w parametrach geometrycznych wielościanów koordynacyjnych Sb^{III} , szczególnie w parametrach geometrycznych z udziałem mostkujących atomów chloru. Bardzo interesujące są również wyniki pokazujące przemiany fazowe zachodzące z przebudową podsieci nieorganicznej, w których zmienia się koordynacja atomów antymonu.

Moja ocena osiągnięć naukowych dr Bujaka jest bardzo wysoka. Przedstawiony przez dr Bujaka cykl czternastu prac stanowiących jego osiągnięcie naukowe jest niezwykle interesujący i wnosi duży wkład w lepsze poznanie i zrozumienie zmian zachodzących pod wpływem ciśnienia i temperatury w kryształach organicznych i hybrydach organiczno-nieorganicznych. Jego prace znalazły już oddźwięk w literaturze światowej.

3. Charakterystyka dorobku dydaktycznego i organizacyjnego

Dr Maciej Bujak zaangażowany jest w proces dydaktyczny na swojej macierzystej uczelni, gdzie prowadzi, lub prowadził, zajęcia z informatyki, chemii fizycznej, krytalografii, chemii nieorganicznej, chemii materiałów, analizy instrumentalnej i rentgenowskiej analizy strukturalnej. W czasie pobytu na stażach podoktorskich na zagranicznych uczelniach również prowadził zajęcia ze studentami. Do tej pory dr Bujak kierował 6 pracami magisterskimi. Aktywnie włącza się również w działania związane z popularyzacją nauki. Za swoją działalność naukową dr Bujak był wielokrotnie nagradzany.

Na podkreślenie zasługuje również umiejętność nawiązywania współpracy, o czym świadczyć może liczba odbytych staży w ośrodkach krajowych i zagranicznych.

4. Podsumowanie

Moja ocena dorobku oraz osiągnięć naukowych dr Macieja Bujaka oraz innych aspektów jego działalności jest bardzo wysoka. Dostarczone dokumenty wskazują na to, że jest on już faktycznie samodzielnym pracownikiem naukowym.

Formalnie stwierdzam, że przedstawione mi do oceny materiały dotyczące dr Macieja Bujaka stanowią wystarczającą podstawę do ubiegania się przez niego o stopień doktora habilitowanego. Upoważnia mnie to do sformułowania wniosku do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o dopuszczenie kandydata do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

