



Warszawa, 8 czerwca 2015 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Witolda Zielińskiego zatytułowanej
"Ciśnieniowe przemiany kryształów benzimidazoli z wiązaniami wodorowymi NH...N"**

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Witolda Zielińskiego została wykonana w Zakładzie Chemii Materiałów Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Katrusiaka. Rozprawa przygotowana została w formie opatrzonego komentarzem, spójnego tematycznie cyklu trzech artykułów naukowych poświęconych badaniom strukturalnym benzimidazolu i jego pochodnych w warunkach wysokiego ciśnienia. Dwa spośród nich zostały opublikowane w *Crystal Growth & Design*, uznanym czasopiśmie z dziedziny chemii strukturalnej, o wysokim współczynniku wpływu (IF) równym 4,558. Trzeci artykuł został w ostatnich dniach przyjęty do druku w czasopiśmie *CrystEngComm* (IF = 3,858). Drugim i jedynym współautorem wszystkich trzech publikacji jest promotor rozprawy prof. Andrzej Katrusiak. W Załączniku D do rozprawy przedłożone zostały odpowiednie oświadczenia autorów, z których jednoznacznie wynika dominujący udział mgr Witolda Zielińskiego w powstawaniu publikacji.

Rozprawa doktorska zawiera krótki ogólny wstęp do pracy, następnie omówienie stosowanej metodyki badań oraz opis wyników, będący w istocie przewodnikiem po publikacjach. Końcowy fragment opisu wyników dotyczy badań, które nie zostały opublikowane. W dalszej części pracy Autor zamieścił podsumowanie, streszczenie w języku angielskim i liczący 48 pozycji spis literatury. W Załącznikach A, B i C znajdują się publikacje naukowe składające się na rozprawę, zaś w Załączniku D wspomniane oświadczenia ich autorów. Do pracy dołączona została również płyta CD zawierająca rozprawę w postaci pliku w formacie PDF, informacje uzupełniające do artykułów (Supporting Information) oraz pliki w formacie CIF (Crystallographic Information File) zawierające pełną dokumentację krystalograficzną opisywanych w pracy struktur.

We wstępie do pracy Autor przedstawił krótkie wprowadzenie w tematykę badawczą poświęcone w znacznej części opisowi zjawiska ferroelektryczności, znaczeniu strukturalnych badań wysokociśnieniowych w projektowaniu nowych materiałów oraz czynnikom, które zdecydowały o wyborze takich a nie innych obiektów do badań pod wysokimi ciśnieniami. W uzasadnieniu wyboru związków Autor sięga jednak zbyt często do argumentów *a posteriori*, sygnalizując już na wstępie najważniejsze wyniki przedstawione w pracy. Nie mam jednak wątpliwości, że podjęta przez Autora tematyka jest bardzo aktualna i ma istotne znaczenie nie tylko ze względu na możliwość poszerzenia wiedzy o właściwościach i roli wiązań wodorowych w kryształach molekularnych, ale również na potencjalne zastosowania.

Kolejny rozdział zatytułowany "Metodyka badań" napisany został w zwięzły ale przystępny sposób i zawiera wszystkie niezbędne informacje, pomocne dla zrozumienia dalszych rozważań.

Najważniejszą część rozprawy stanowi rozdział 3 zatytułowany "Wyniki badań". Z niezrozumiałych względów w pierwszym akapicie tego rozdziału Autor przytoczył dane literaturowe odnoszące się wyłącznie do jednego z badanych związków, czyli benzimidazolu. W dalszej części (rozdział 3.1) znajdujemy opis badań nad krystalizacją wysokociśnieniowych odmian polimorficznych benzimidazolu oraz interpretację wyników badań strukturalnych. Autor wykazał, że w badanym zakresie ciśnień (do 3 GPa) benzimidazol może występować w postaci trzech rombów odmian - α , β i γ - różniących się symetrią grup przestrzennych, a podstawowym motywem strukturalnym obecnym we wszystkich formach jest łańcuch utworzony przez cząsteczki benzimidazolu połączone wiązaniami wodorowymi N-H...N. Wnikliwie przeanalizował zmiany konformacyjne łańcuchów, a w szczególności parametrów wiązań wodorowych wskazując kierunki zmian w strukturze wywołane przyłożonym ciśnieniem. Chociaż przedstawione w pracy i w załączonej publikacji wnioski są bardzo interesujące, moje zastrzeżenia budzi fakt, że Autor nie przeanalizował oddziaływań międzycząsteczkowych jakie występują pomiędzy łańcuchami. Tym bardziej, że w cytowanej pracy Krawczyka i Gdaniec (*Acta Cryst. Sect. E* 2005, 61, 4116) wskazano na istotnie różny charakter oddziaływań pierścieni aromatycznych sąsiednich łańcuchów w odmianach α i β . Niektóre tezy przedstawione w tym rozdziale pozostają niezrozumiałe bez zapoznania się z tekstem artykułu z Załącznika A. Dotyczy to szczególnie ostatniego akapitu (str. 17) mówiącego o kryterium pozwalającym na wyznaczenie położenia wodoru w wiązaniu wodorowym. Poza tym chętnie usłyszałbym dokładniejsze wyjaśnienie poglądu "(...) że ciśnienie jest czynnikiem powodującym stopniową destabilizację wiązania wodorowego i zwiększenie jego roli w tworzeniu kryształu." (str. 14).

Kolejny rozdział (3.2) poświęcony został wysokociśnieniowym strukturom 2-metylo-benzimidazolu (MBzIm), w których występuje, jak wykazał Autor, niezwykle rzadkie zjawisko ujemnej powierzchniowej ściśliwości (NAC). Szczególne moje uznanie wzbudził tutaj sposób przeprowadzenia analizy zmian strukturalnych i przemian fazowych zachodzących pod wpływem ciśnienia, świadczący o bardzo dobrym opanowaniu warsztatu krystalograficznego. Z trudnym problemem wyjaśnienia przyczyn pojawienia się NAC w kryształach MBzIm Autor poradził sobie doskonale, umiejętnie definiując odpowiednie parametry geometryczne (kąty ϕ , ψ i κ), dobrze opisujące zmiany zachodzące w strukturach. Wyprowadził bardzo interesujące wnioski wynikające z porównania struktur krystalicznych tworzonych przez MBzIm i niepodstawiony benzimidazol. Pokazują one między innymi jak niewielka modyfikacja cząsteczki, polegająca na wprowadzeniu grupy metylowej może doprowadzić do olbrzymich zmian we właściwościach fizycznych kryształów, co może mieć istotne znaczenie w dalszych pracach badawczych nad projektowaniem nowych materiałów.

Trzecim związkiem, który został przez Autora wybrany do badań był 5,6-dimetylo-benzimidazol (dMBzIm). Interesującym efektem prac nad jego krystalizacją z różnych rozpuszczalników pod zwiększonym ciśnieniem było otrzymanie zarówno trwałego w warunkach normalnych hydratu jak i solwatów z metanolem i etanolem. Wyniki badań strukturalnych hydratu pokazały, że w wyniku oddziaływań dMBzIm z cząsteczkami wody poprzez mostki wodorowe $N-H\cdots O-H\cdots N$ tworzy się struktura warstwowa charakteryzująca się bardzo efektywnym upakowaniem cząsteczek, co w konsekwencji prowadzi do sytuacji, w której objętość molekularna hydratu jest mniejsza od objętości molekularnej obserwowanej dla bezwodnych kryształów. Analiza tego intrygującego zjawiska wraz z ciekawą dyskusją dotyczącą wpływu wielkości luk strukturalnych w bezwodnych kryształach pochodnych imidazolu na tendencję do tworzenia hydratów, została przedstawiona w publikacji przyjętej do druku w *CrystEngComm* (Załącznik C). Struktury solwatów dMBzIm z metanolem oraz etanolem omówione zostały w ostatniej części rozdziału poświęconego wynikom badań (3.4). Jest to zdecydowanie najślabszy fragment pracy, chociaż otrzymanie tych solwatów, wyznaczenie ich struktur i przemian fazowych jest interesującym i ważnym osiągnięciem Autora. Wyniki analizy tych struktur mogą być szczególnie pomocne dla zrozumienia roli grup hydroksylowych oraz wody w tworzeniu gęsto upakowanych struktur kryształów wieloskładnikowych. Pomijając niejasne rozważania dotyczące przekształceń sieci odmian α i β solwatu z metanolem (dMBzIm·MeOH), Autor nie przeprowadził dokładnej analizy relacji pomiędzy strukturami tych faz i strukturą solwatu z etanolem (dMBzIm·EtOH), ograniczając się do konstatacji, że "Agregacja cząsteczek w związane wiązaniami wodorowymi

NH \cdots OH \cdots N łańcuchy w obu fazach, mimo różnych grup przestrzennych, pozostaje niemal niezmienną i jest bardzo podobna do tej w łańcuchach dMBzIm \cdot EtOH". Uwzględniając zasadnicze różnice w sposobach upakowania cząsteczek w kryształach dMBzIm i w jego solwatach, nie mogę się zgodzić z poglądem wyrażonym w pracy, mówiącym że "Ciśnienie, podobnie jak w przypadku hemihydratu dMBzIm, powoduje wepchnięcie cząsteczek rozpuszczalnika w dostępne luki i tym samym gęstsze upakowanie cząsteczek". Zdziwienie moje wzbudził również fakt, że w modelach struktur odmiany α solwatu z metanolem położenie atomu wodoru grupy hydroksylowej nie wskazuje na zaangażowanie go w wiązanie wodorowe z sąsiednim atomem azotu dMBzIm. Chętnie dowiem się, w jaki sposób model ten został udokładniony i na ile w opinii Autora opisuje on realną sytuację w kryształach.

Z przykrością muszę na koniec stwierdzić, że cała rozprawa nie została przez Autora dostatecznie starannie zredagowana - widoczny jest pośpiech w jej przygotowywaniu. Lektury nie ułatwiają liczne błędy językowe, literowe i edytorskie. Z obowiązku recenzenta pozwolę sobie przytoczyć jedynie wybrane:

- ◇ strona 4, 3 wiersz od dołu - powinno być "Wzory strukturalne związków"
- ◇ strona 7, 9 wiersz od dołu - powinno być " $d = 0,30 - 0,50$ mm"
- ◇ strona 7, 8 wiersz od dołu - powinno być "nasyconego roztworu badanej substancji"
- ◇ strona 11, 5 wiersz od góry - powinno być "Krawczyka w 2005 na Wydziale Chemii UAM. Autorzy tej pracy"
- ◇ strony 12 i 13 - w podpisach pod rysunkami jest "topienia", powinno być "rozpuszczania" lub "topnienia"
- ◇ strona 21 - w podpisie pod rysunkiem 3.2.3 brak informacji, że rysunek pochodzi z opublikowanej pracy
- ◇ strona 26 i 27 - błędne odniesienia do załącznika B zamiast do załącznika C
- ◇ strona 27, 4 wiersz od dołu - powinno być "maksymalnej średnicy tych luk"
- ◇ strona 29, 14 wiersz od góry - powinno być " β -dMBzIm \cdot MeOH"
- ◇ strona 31, 2 wiersz od góry - powinno być "na rysunku 3.4.3"
- ◇ strona 33, podpis pod rysunkiem 3.4.4 - powinno być "wodorowych OH \cdots N i NH \cdots O"
- ◇ strona 34, 8 wiersz od dołu - powinno być "Mniejszą objętość molekularną"

Reasumując: Stwierdzam, iż rozprawa doktorska mgr Witolda Zielińskiego zawiera istotne elementy nowości naukowej dające szansę na wykorzystanie ich do projektowania nowych materiałów. W pracach stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej wykazał

umiejętność właściwego postawienia problemu badawczego, dobrą znajomość warsztatu badawczego w zakresie chemii strukturalnej i krystalografii, włączając w to wysokociśnieniowe badania dyfrakcyjne oraz przedstawił dojrzałą analizę uzyskanych wyników. Przedłożona rozprawa spełnia wymagania Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr Witolda Zielińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

M. Pawłowska