

Kraków, 12.06.2015r.

Recenzja pracy doktorskiej Pana Witolda Zielińskiego p.t.
Ciśnieniowe przemiany kryształów benzimidazoli z wiązaniami
wodorowymi NH...N

Uwagi wstępne:

Wydział Chemii

Rozprawę doktorską Pana Witolda Zielińskiego stanowi zestaw 3 publikacji naukowych opatrzoney zwięzłym, 36. stronicowym wstępem, opisem metodyki badań, krótkim omówieniem uzyskanych wyników i podsumowaniem, z dołączonymi czterema załącznikami zawierającymi wymienione publikacje i oświadczenia współautorów.

Artykuły stanowiące podstawę rozprawy zostały opublikowane w wysokiej klasy czasopismach naukowych: dwa w *Crystal Growth and Design* w latach 2013 i 2014 oraz jeden przyjęty do druku w *CrystEngComm* w roku 2015, z nadanym numerem identyfikacyjnym DOI: 10.1039/C5CE00694E. We wszystkich tych publikacjach mgr Witold Zieliński jest pierwszym autorem, a jedynym współautorem i autorem korespondującym jest Promotor niniejszej pracy doktorskiej. Praca doktorska mgr Witolda Zielińskiego była wykonana w ramach programu TEAM Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (TEAM 2009-4/6) pod opieką prof. dr hab. Andrzeja Katrusiaka w Zakładzie Chemii Materiałów Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Temat i cel pracy:

We wstępie Autor dysertacji omawia znaczenie układów wiązań wodorowych w nowoczesnych ferroelektrycznych materiałach stosowanych w zminiaturyzowanej elektronice, a w szczególności w ferroelektrycznych materiałach organicznych, zwracając uwagę na ich niezaprzeczalne zalety takie jak nietoksyczność, niski ciężar, łatwość produkcji i utylizacji itp. Autor ma tu na względzie sole dabcu, w których kationy poprzez wiązania wodorowe typu $\text{NH}^+\dots\text{N}$ tworzą łańcuchy odpowiedzialne za spontaniczną polaryzację i decydują o właściwości tego typu materiału określanej jako *giant dielectric response*, co Autor tłumaczy jako "wysoka odpowiedź dielektryczna".

Autor widzi metodykę krystalizacji oraz badania struktury w warunkach wysokich ciśnień jako drogę do modyfikowania struktur krystalicznych związków organicznych, otrzymywania nowych odmian polimorficznych a także wywoływania przemian fazowych i zrozumienie ich strukturalnej przyczyny - problemów istotnych z punktu widzenia projektowania nowych materiałów.

Ul. Ingardena 3

30-060 Kraków

Tel. +48 12 6632215

Fax. +48 12 6340515

e-mail: sekretar@chemia.uj.edu.pl

Jako substancje organiczne Autor wybrał do badań molekularne kryształy benzimidazolu znanego z liniowego układu wiązań wodorowych typu N-H...N, który występuje zarówno w polarnej odmianie polimorficznej α jak i w strukturze centrosymetrycznej odmiany β , oraz dwie jego pochodne: 2-metylobenzimidazol i 5,6-dimetylobenzimidazol. Z powodu destrukcyjnych przejść fazowych, Autor był zmuszony do przeprowadzenia rekrytalizacji *in situ* przy wartości ciśnienia powyżej odpowiedniej przemiany (wzrost wybranego zarodka kryształu z nasyconych roztworów w stałej objętości przy kontrolowanym obniżaniu temperatury). Przy otrzymywaniu faz krystalicznych w warunkach kontrolowanego ciśnienia i temperatury Autor miał do czynienia ze zjawiskiem wymuszonej ciśnieniem hydratacji (hemihydrat 2-metylobenzimidazolu) i solwatacji (5,6-dimetylobenzimidazol.MeOH i 5,6-dimetylobenzimidazol.EtOH). Dzięki zastosowaniu miniaturowej komory diamentowej zamontowanej na głowicy goniometrycznej dyfraktometru monokrystalicznego, Autor mógł dokonać nie tylko określenia struktury krystalicznej odmian polimorficznych uzyskanych w warunkach kontrolowanego ciśnienia, ale także zarejestrować przemiany fazowe jakim te fazy podlegają przy zmianach ciśnienia. Wszystkie badania strukturalne zostały wykonane w temperaturze pokojowej (296K).

Zawartość rozprawy:

Pierwsza publikacja, *Hydrogen Bonds NH...N in Compressed Benzimidazole Polymorphs* (Załącznik A), obejmuje badania nad destrukcyjnymi przemianami fazowymi benzimidazolu: α (Pna₂1) do β (Pccn) przy ciśnieniu 0.26 GPa oraz β (Pccn) do γ (Pbca) przy 2.26 GPa. W tych przypadkach konieczne było otrzymywanie monokryształów *in situ*, a końcowe ciśnienie w komorze stabilizowało się na poziomie 0.23, 1.05 oraz 1.72 GPa odpowiednio dla monokryształów fazy α , β oraz γ (proszę o komentarz co do wartości końcowego ciśnienia i typu krystalizującej fazy). Zostały ustalone zmiany parametrów sieciowych z ciśnieniem wykazujące typową dla przemian tego rodzaju histerezę w obu przypadkach. We wszystkich trzech fazach strukturę determinuje liniowy układ wiązań wodorowych typu N-H...N, natomiast zmienia się wzajemne ułożenie tworzących ten układ cząsteczek benzimidazolu. Jako deskryptory tej zmiany zostały zdefiniowane kąty między płaszczyznami naprzemiennie ułożonych cząsteczek (78°, 23° i 35° kolejno dla fazy α , β i γ), kąty Donohue, a także objętości luk zmniejszające się ze wzrostem ciśnienia. Z geometrycznych parametrów wiązań wodorowych Autor wnioskuje, że najsilniejsze oddziaływania N-H...N występują w fazie β - niestabilnej w warunkach normalnych - a cytuję za Autorem "ciśnienie jest czynnikiem powodującym stopniową destabilizację wiązania wodorowego i zwiększenie jego roli w tworzeniu kryształu" (str. 14 omówienia). (Proszę o rozwinięcie tego zagadnienia w odniesieniu do wyników zestawionych w niniejszej publikacji na rysunkach 5, 6 oraz 8). W metodach krystalizacji *in situ*, opisanych w omówieniu, na ogół zachowana była objętość roztworu i obniżana temperatura - na czym wobec tego polegała metoda krystalizacji przywołana w publikacji A w zdaniu: "Single Crystals were grown at isochoric and isothermal conditions in the DAC." ?

Publikacja druga (załącznik B), *Colossal Monotonic Response to Hydrostatic Pressure in Molecular Crystal Induced by a Chemical Modification*, jest poświęcona odmiennej niż w przypadku benzimidazolu, niezwyklej monotonicznej odpowiedzi parametrów sieci 2-metylobenzimidazolu na wzrost ciśnienia hydrostatycznego, wykazującej zjawisko znane jako *giant positive linear compression*. Ta monotoniczna zmiana zachodząca w fazie β równocześnie przypomina nieciągłą przemianę fazy β do γ benzimidazolu. Parametry sieci krystalicznej 2-metylobenzimidazolu wykazują także rzadkie zjawisko określane jako *negative area compression*, tzn. stałe sieciowe a i b łagodnie rosną ze wzrostem ciśnienia

podczas gdy c gwałtownie maleje, czemu towarzyszy typowe zmniejszanie się objętości komórki elementarnej. Tutaj także przemiana ferroelektrycznej fazy α do fazy β (przy ciśnieniu 0.25GPa) jest destrukcyjna i otrzymanie odpowiednich do badań dyfrakcyjnych kryształów obu faz wymagało przeprowadzenia krystalizacji *in situ* (końcowe ciśnienie w komorze diamentowej 0.32GPa dla układu z kryształem fazy α i 0.82GPa dla fazy β). W obu strukturach zachowany jest łańcuch wiązań wodorowych typu N-H...H i względnie niewielkie kąty pomiędzy płaszczyznami pierścieni sąsiednich cząsteczek. W stosunku do struktury ciśnieniowych odmian polimorficznych benzimidazolu istotna różnica wynika tutaj z wypełnienia luki strukturalnej przez podstawnik metylowy w pozycji 2, co uniemożliwia wychylenie cząsteczki w stosunku do kierunku układu wiązań N-H...N i w konsekwencji blokuje przemianę do fazy γ przy wzroście ciśnienia.

Publikacja trzecia (załącznik C), *Hydrate Smaller than the Anhydrate*, powstała w wyniku badań nad 5,6-dimetylobenzimidazolem, którego kryształy są w warunkach normalnych bezwodne (grupa przestrzenna $P2_1/c$). 5,6-Dimetylobenzimidazol krystalizowany *in situ* w komorze ciśnieniowej z roztworów wodnych tworzy hemihydrat - trwały także w warunkach normalnych, krystalizujący w grupie przestrzennej Fddd. Objętość molekularna hemihydratu jest mniejsza niż związku bezwodnego na skutek silnych wiązań wodorowych, w których cząsteczka wody jest donorem (2x O-H...N) i akceptorem (2x N-H...O) dla 4 cząsteczek podstawowej substancji i stanowi czynnik organizujący gęste przestrzenne upakowanie cząsteczek 5,6-dimetylobenzimidazolu w podwójny nieskończony łańcuch. Autor stwierdza, że cytując "Ciśnienie jest czynnikiem zwiększającym gęstość kryształu poprzez wypełnienie luk w strukturze cząsteczkami rozpuszczalnika" podczas gdy wydaje się, że pod wpływem zwiększonego ciśnienia cząsteczki rozpuszczalnika zostają "wtłoczone" do luk w strukturze gospodarza.

W paragrafie 3.4 omówienia zostały ponadto podsumowane wyniki badań nie ujęte w wymienionych wyżej publikacjach a dotyczące faz 5,6-dimetylobenzimidazolu utworzonych wraz z cząsteczkami rozpuszczalnika w krystalizacji *in situ* z metanolu (dwie fazy, przemiana α do β wymuszona wzrostem ciśnienia przy 1.40GPa) i z etanolu. We wszystkich tych fazach ma miejsce uporządkowanie cząsteczek gospodarza wspomagane łańcuchowymi układami wiązań wodorowych typu N-H...O-H...N, w których bierze udział grupa hydroksylowa rozpuszczalnika. Wiązania wodorowe grupy hydroksylowej rozpuszczalnika z cząsteczkami gospodarza prowadzą do zmniejszenia formalnej objętości cząsteczek związków zdefiniowanej jako stosunek objętości komórki elementarnej i liczby cząsteczek przypadających na komórkę elementarną.

Ocena pracy:

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska jest skonstruowana inteligentnie, a rola recenzenta rozprawy stanowiącej zbiór już opublikowanych artykułów naukowych poprzedzonym krótkim omówieniem jest zdecydowanie ułatwiona ze względu na wcześniejsze poddanie tych publikacji ocenie recenzentów wymagane w czasopiśmie o wysokim międzynarodowym standardzie. Nie mniej odpowiedź na pytanie w jakim zakresie opublikowane prace mają wpływ na rozwój danej dziedziny wydaje się być istotna przy ocenie dokonań doktoranta.

W dziedzinie projektowania nowych materiałów będzie to zwrócenie uwagi na fakt, że nawet niewielkie modyfikacje chemiczne cząsteczek mogą zmienić w sposób dramatyczny ich krystaliczną strukturę i właściwości w stosunku do wyjściowych materiałów.

Zdecydowanie widzę tutaj także dobre wyczucie Autora, że techniki krystalizacji *in situ* pod zwiększonym ciśnieniem, które wymusza wtłoczenie cząsteczek rozpuszczalnika do luk w strukturze krystalicznej i prowadzi do stabilnej formy struktury w warunkach normalnych,

może zostać z powodzeniem wykorzystane do otrzymywania materiałów łatwo przyswajalnych przez żywe organizmy.

Uwagi krytyczne:

Jeśli chodzi o omówienie w języku polskim zestawu angielskojęzycznych publikacji stanowiących rozprawę, to mam wrażenie, że zostało ono przygotowane w wielkim pośpiechu, zawiera ogromną ilość tzw. literówek, niezręczności stylu, a przede wszystkim brak respektowania jednolitej zasady cytowania literatury (48 pozycji, do których Autor odwołuje się w omówieniu). Jak zauważyłam, w konstruowaniu spisu pozycji Piśmiennictwa (str. 37-40) Autor przyjął zasadę kolejności alfabetycznej, ale "Slater, J. S." znalazł się po "Horiuchi, S.; Tokura Y.", a przed Horiuchi, S.; Kagawa F.; Hatabara, k.; Kobayashi, K.;...." (tu zachowałam oryginalną pisownię, która została bezkrytycznie przekopiowana z publikacji w załączniku B), brak w spisie pozycji "Li et al., 2012" cytowanej na str. 18 jako (Li, 2012), pozycja "Lawson, A.W.; Tang, T.Y. ..." znalazła się po "Oxford Diffraction CrysAlisPro...", "Pedini, M.; ..." po "Piermarini, G.J. ...", Velik" czy "Velic" jak na str. 3, itd. Również w tekście omówienia Autor nie zachował zasad poprawnego cytowania takiego spisu literatury: jeśli autor jest jeden - cytuje się (nazwisko, rok), jeśli dwóch autorów - powinny pojawić się oba nazwiska i rok, jeśli więcej autorów - (nazwisko pierwszego autora et al., rok). Ponadto w omówieniu pojawiają się takie określenia jak "... odległości pomiędzy wodorem a azotem w wiązaniach wodorowych" na str. 13, na str. 20: 'Wyjaśnieniu ... poświęcona została publikacja A2" a brak takiego załącznika; "niesolwatacyjny dMBzIm" na str. 29 zamiast niesolwatowany, "... spontaniczną polaryzację dielektryczną..." na str. 1 i "... odpowiedzi dielektrycznej ..." na str. 2. BzIM "ulega" czy "podlega" szeregu przemianom fazowym (str. 3)? Brak przecinków oddzielających zdania wtrącone, jak na str. 5, itd., itp.

Uwaga końcowa: Ręczne przygotowywanie tekstu wymagało wcześniejszego sformułowania myśli. W dobie komputerów i rozmaitych edytorów tekstu szybkość i łatwość zapisania myśli powinna być połączona z wielokrotną krytyczną korektą manuskryptu, a na ogół tak niestety nie jest.

Wnioski:

Niezależnie od przedstawionych powyżej uwag krytycznych, stwierdzam, że rozprawa doktorska Witolda Zielińskiego zatytułowana *Cisnieniowe przemiany kryształów benzimidazoli z wiązaniami wodorowymi NH...N* spełnia wszystkie wymogi określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki - Dz. U. z 2003r. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami a także zwyczajowe wymogi stawiane pracom doktorskim, a w związku z tym wnoszę o dopuszczenie doktoranta do obrony publicznej.

