

Załącznik 2

Autoreferat przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych

1. Imię i nazwisko: Maciej Bujak

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe:

1995	Magister chemii, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytet Opolski, Opole
1998	Studia Podyplomowe w zakresie informatyki, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytet Opolski, Opole
2000	Doktor nauk chemicznych, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytet Opolski, Opole, praca doktorska: <i>Struktura i przemiany fazowe w wybranych chloroantymonianach(III) z kationami organicznymi</i>

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu oraz stażach i stypendiach naukowych:

03/1994 – 05/1994	Asystent-stażysta (stypendium), Instytut Chemii, Wyższa Szkoła
10/1994 – 12/1994	Pedagogiczna, Opole
08/1995 – 04/1996	Technolog, Daimler Chrysler Rail Systems ZWUS Sp. z o. o., Katowice (Żory)
04/1996 – 02/1997	Kierownik produkcji, W.E.G.A. - Poland Sp. z o. o., Żory
06/1996 – 02/1997	Laborant, PPUH Thermodom Sp. z o. o., Żory
03/1997 – 09/1997	Technik, Instytut Chemii, Uniwersytet Opolski, Opole
10/1997 – 10/2000	Asystent, Instytut Chemii, Uniwersytet Opolski, Opole
02/2002 – 01/2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter (staż podoktorski), Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Niemcy
09/2003 – 12/2003	Krajowe Stypendium Wyjazdowe Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań
09/2004 – 09/2005	NSF-NATO Postdoctoral Fellow (staż podoktorski), Department of Geosciences,
06/2006 – 07/2006	Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, USA
11/2000 – obecnie	Adiunkt, Instytut (aktualnie Wydział) Chemii, Uniwersytet Opolski, Opole

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

4a. Osiągnięciem naukowym jest poniższy jednotematyczny cykl czternastu publikacji [1H-14H]:
Kryształy organiczne i organiczno-nieorganiczne w warunkach niskich temperatur i wysokich ciśnień

- [1H] Ross J. Angel, Maciej Bujak, Jing Zhao, G. Diego Gatta, Steven D. Jacobson, *Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies*, Journal of Applied Crystallography **40**, 26-32 (2007); International Union of Crystallography
- [2H] Maciej Bujak, Armand Budzianowski, Andrzej Katrusiak, *High-pressure in-situ crystallization, structure and phase transitions in 1,2-dichloroethane*, Zeitschrift für Kristallographie **219**, 573-579 (2004); Oldenbourg Wissenschaftsverlag
- [3H] Maciej Bujak, Marcin Podsiadło, Andrzej Katrusiak, *1,1-Dichloroethane: a molecular crystal structure without van der Waals contacts?*, Journal of Physical Chemistry B **112**, 1184-1188 (2008); American Chemical Society
- [4H] Maciej Bujak, Marcin Podsiadło, Andrzej Katrusiak, *Energetics of conformational conversion between 1,1,2-trichloroethane polymorphs*, Chemical Communications 4439-4441 (2008); The Royal Society of Chemistry
- [5H] Maciej Bujak, Marcin Podsiadło, Andrzej Katrusiak, *Crystalline gas of 1,1,1-trichloroethane*, CrystEngComm **13**, 396-398 (2011); The Royal Society of Chemistry
- [6H] Maciej Bujak, Andrzej Katrusiak, *In-situ pressure crystallization and X-ray diffraction study of 1,1,2,2-tetrachloroethane at 0.5 GPa*, Zeitschrift für Kristallographie **219**, 669-674 (2004); Oldenbourg Wissenschaftsverlag
- [7H] Maciej Bujak, Dieter Bläser, Andrzej Katrusiak, Roland Boese, *Conformational polymorphs of 1,1,2,2-tetrachloroethane: pressure vs. temperature*, Chemical Communications **47**, 8769-8771 (2011); The Royal Society of Chemistry
- [8H] Maciej Bujak, Andrzej Katrusiak, *Molecular association in low-temperature and high-pressure polymorphs of 1,1,1,2-tetrachloroethane*, CrystEngComm **12**, 1263-1268 (2010); The Royal Society of Chemistry
- [9H] Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *Dependence of the distortion of the square pyramids in N,N-dimethylethylenediammonium pentachloroantimonate(III) on the geometry of hydrogen bonds*, Zeitschrift für Naturforschung B. A Journal of Chemical Sciences **56**, 521-525 (2001); Verlag der Zeitschrift für Naturforschung

- [10H] Maciej Bujak, Ross J. Angel, *High-pressure- and low-temperature-induced changes in $[(CH_3)_2NH(CH_2)_2NH_3][SbCl_5]$* , Journal of Physical Chemistry B **110**, 10322-10331 (2006); American Chemical Society
- [11H] Maciej Bujak, *Octahedral distortion caused by hydrogen bonding in tris(diethylammonium) hexachloridoantimonate(III)*, Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications **66**, m101-m103 (2010); International Union of Crystallography
- [12H] Maciej Bujak, Ross J. Angel, *Low-temperature single crystal X-ray diffraction and high-pressure Raman studies on $[(CH_3)_2NH_2]_2[SbCl_5]$* , Journal of Solid State Chemistry **180**, 3026-3034 (2007); Elsevier Inc.
- [13H] Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *Synthesis of chloroantimonates(III) with selected organic cations. X-ray studies of phase transition in ferroelectric tris(trimethylammonium) nonachlorodiantimonate(III) at 125 K*, Journal of Solid State Chemistry **177**, 3202-3211 (2004); Elsevier Inc.
- [14H] Maciej Bujak, Ross J. Angel, *Single crystal X-ray diffraction studies on $[(CH_3)_nNH_{4-n}]_3[Sb_2Cl_9]$ ($n = 2, 3$) chloroantimonates(III) in their low-temperature ferroelectric phases – structures and phase transitions*, Journal of Solid State Chemistry **178**, 2237-2246 (2005); Elsevier Inc.

4b. Omówienie celu naukowego powyższych prac i osiągniętych wyników wraz z podaniem ich ewentualnego wykorzystania

4b1. Wprowadzenie

Temperatura i ciśnienie należą do podstawowych parametrów termodynamicznych określających stan układu. Zmiany tych wielkości fizycznych wpływają znacząco na strukturę i właściwości ciał stałych poprzez, między innymi, generowanie nowych oddziaływań międzycząsteczkowych czy odmian polimorficznych. Jakkolwiek temperatura i ciśnienie są niewątpliwie różnymi parametrami i mechanizmy ich działania są inne, to zmiany w strukturach kryształów następujące w wyniku wpływu tych czynników mogą mieć pewne cechy wspólne. Zaznaczyć jednak należy, iż wpływ już stosunkowo umiarkowanego ciśnienia zewnętrznego na strukturę ciał stałych jest znacznie silniejszy, niż w przypadku powszechniej stosowanych w badaniach strukturalnych warunków niskich temperatur. Podczas gdy zmiany objętości komórek elementarnych kryształów w różnych temperaturach wahają się w granicach kilku procent, pod wpływem ciśnień generowanych w komorach wysokociśnieniowych parametr ten w przypadku kryształów związków organicznych może być redukowany dziesięć razy więcej. Taka zmiana

objętości znajduje odzwierciedlenie nie tylko w oddziaływaniach międzycząsteczkowych czy pomiędzy jonami, ale także w strukturze samych cząsteczek lub jonów.

Podkreślić należy, iż badania niskotemperaturowe, do temperatur około 100 K, należą do rutynowych w większości laboratoriów krystalograficznych na świecie, natomiast wysokociśnieniowe badania strukturalne monokryształów są stosunkowo nową i ciągle mało rozpowszechnioną dziedziną badań, szczególnie w przypadku nauk chemicznych. Eksperymenty te wykonywane są obecnie w niewielu laboratoriach na świecie, a w większości przypadków ograniczają się jedynie do pomiaru zmian parametrów sieci kryształów w warunkach wysokich ciśnień. Stąd też istnieje znacząca dysproporcja pomiędzy liczbą struktur kryształów, szczególnie związków organicznych i metaloorganicznych, wyznaczonych w warunkach standardowych lub umiarkowanie niskich temperatur, a tych określonych w warunkach wysokich ciśnień. Podobnie liczba struktur niskotemperaturowych wyznaczonych poniżej temperatury 90 K pozostaje w wyraźnej dysproporcji w stosunku do tych, określonych w wyższych temperaturach oraz w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Do najbardziej istotnych powodów tego stanu rzeczy, szczególnie w przypadku badań wysokociśnieniowych, zaliczyć należy znacznie bardziej pracochłonną, skomplikowaną i wymagającą wielu etapów, w porównaniu do rutynowych pomiarów, metodykę badawczą oraz niejednokrotnie specyficzne wymagania dotyczące materiału badawczego.

Celem naukowym przedstawionego cyklu prac [1H-14H] było zbadanie oraz porównanie wpływu czynników zewnętrznych w postaci niskich temperatur i wysokich ciśnień na struktury wybranych kryształów organicznych i organiczno-nieorganicznych. Udzielenie odpowiedzi na pytanie o reakcję tego właśnie rodzaju kryształów na zmiany temperatury i ciśnienia było dla mnie bardzo interesujące. Kryształy, zwłaszcza związków organicznych, są bowiem wrażliwe na zmiany temperatury, a przede wszystkim ciśnienia, co jest konsekwencją występujących w ich strukturach stosunkowo słabych sił spójności. Co więcej, część z nich ulega przemianom fazowym, które mogą zasadniczo zmieniać ich właściwości.

Jako obiekty badawcze wybrałem di-, tri-, i tetrachloroetany, substancje organiczne, które w wyniku krystalizacji tworzą stosunkowo proste kryształy molekularne oraz nieco bardziej złożone chloroantymoniany(III) z kationami organicznymi, mieszane kryształy organiczno-nieorganiczne, których przedstawiciele wykazują właściwości ferroiczne.

Badania w zakresie obu tych grup związków budzą coraz większe zainteresowanie badaczy, a poznanie i zrozumienie ich zachowania w różnych warunkach termodynamicznych, w których potencjalnie, na przykład, ich analogi mogą być stosowane, jest kluczowe. Chloroetany ze względu na swoją prostą budowę i stan skupienia (są cieczami w warunkach standardowych), stanowią idealne modelowe związki do badań słabych oddziaływań międzycząsteczkowych i zmian konformacyjnych w funkcji zmiennych czynników zewnętrznych. Również chloroantymoniany(III)

z kationami organicznymi są bardzo interesującymi obiektami badawczymi. Związki te ulegają licznym temperaturowym przemianom fazowym, związanym głównie z dynamiką kationów organicznych oraz charakteryzują się występowaniem deformacji nieorganicznych wielościanów koordynacyjnych warunkowanej różnorodnymi czynnikami.

Główną zastosowaną metodą badawczą była rentgenowska analiza strukturalna. W wybranych przypadkach posłużono się również badaniami uzupełniającymi w postaci wysokociśnieniowych pomiarów spektroskopowych (stosując spektroskopię Ramana), pomiarów ściśliwości oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych. Na opisane badania składają się wyniki eksperymentów przeprowadzonych w laboratoriach: Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego, Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Department of Geosciences, Virginia Polytechnic Institute and State University w Stanach Zjednoczonych oraz w Fachbereich Chemie, Universität Duisburg-Essen w Niemczech.

Przedstawione wyniki badań, poprzez ich systematyczny i wnikliwy charakter, przyczyniają się do poszerzenia i systematyzacji wiedzy o strukturze i właściwościach badanych związków. Wszystkie otrzymane rezultaty zostały opisane na tle istniejących i aktualnych opracowań literaturowych. Pierwszy projekt dotyczył badań charakteryzujących ciecze i gazy najczęściej stosowane jako ośrodki przenoszące ciśnienie. Siedem publikacji porusza tematykę krystalizacji *in-situ*, struktury, zmian konformacyjnych i roli słabych oddziaływań w przekształceniach polimorficznych chloroetanów. Kolejne sześć artykułów dokumentuje badania struktury i właściwości, w funkcji temperatury i ciśnienia, jednych z najbardziej interesujących, uznanych za modelowe chloroantymonianów(III) z kationami organicznymi.

4b2. Ośrodki przenoszące ciśnienie

Jednym z etapów przygotowania próbki - monokryształu do pomiarów wysokociśnieniowych jest zastosowanie odpowiedniego ośrodka, zwykle cieczy, używanego do wypełnienia komory wysokociśnieniowej i odpowiedzialnego za przenoszenie wewnątrz niej ciśnienia. Substancja ta powinna zachować właściwości hydrostatyczne w ciśnieniach, w których będą przeprowadzane pomiary, dodatkowo nie powinna reagować ani rozpuszczać próbki w warunkach prowadzenia eksperymentu. Ośrodek przenoszący ciśnienie powinien również charakteryzować się jak najwyższym ciśnieniem krystalizacji, bowiem zestalenie tej substancji może prowadzić do uszkodzenia próbki oraz wprowadzać znaczne niejednorodności naprężeń w badanym monokryształe.

W ramach projektu przeprowadziliśmy badania wybranych cieczy i gazów, mające na celu wyznaczenie maksymalnej, granicznej wartości ciśnienia hydrostatycznego, to jest takiego, które powoduje równomierne naprężenia w monokryształe, nie przyczyniając się do poszerzenia obserwowanych refleksów dyfrakcyjnych [1H].

Jednym z najczęściej używanych ośrodków przenoszących ciśnienie w dyfraktometrycznych badaniach wysokociśnieniowych, między innymi kryształów związków metaloorganicznych, jest propan-2-ol. Przeprowadziłem eksperyment, używając propan-2-olu oraz monokrystalicznej płytki kwarcu, pełniącej jednocześnie rolę kryształu testowego i wewnętrznego wzorca pozwalającego na wyznaczenie wartości ciśnienia wewnątrz komory. Pomiary wykonałem w zakresie ciśnień od 0,1 MPa do 5,0 GPa. Analizując otrzymane wyniki badań umożliwiające pomiar szerokości połówkowej refleksów, wykazałem, iż wartość około 4,2 GPa można uznać za graniczne ciśnienie hydrostatyczności propan-2-olu.

4b3. Niskotemperaturowe i wysokociśnieniowe badania chloroetanów

Większość kryształów, substancji cechujących się stałym stanem skupienia w warunkach standardowych, charakteryzuje się występowaniem stosunkowo silnych oddziaływań. Ich obecność w znaczący sposób utrudnia poznanie i zrozumienie subtelnych wpływów słabszych czynników, które niejednokrotnie mają decydujące znaczenie i wpływ na strukturę oraz upakowanie cząsteczek w kryształach. Stąd też, chcąc zbadać zmiany konformacyjne oraz słabe oddziaływania w kryształach, wręcz idealnymi obiektami są ciecze i gazy - substancje o niewielkich i słabo oddziałujących cząsteczkach, które w wyniku procesu krystalizacji ujawniają naturę oddziaływań pomiędzy poszczególnymi elementami składowymi struktury.

Do głównych sił decydujących o strukturze kryształów molekularnych zalicza się oddziaływania dyspersyjne i wiązania wodorowe. Dodatkowo na agregację cząsteczek wpływają również, między innymi, kontakty halogen...halogen. Podobnie, jak w przypadku wiązań wodorowych, są one stosunkowo słabe i cechują się kierunkowym charakterem. Ich znaczenie często znajduje odzwierciedlenie w budowie i właściwościach kryształów poprzez wpływ, na przykład, na konformację cząsteczek.

Ciekłe, w warunkach standardowych, di-, tri- i tetrachloroetany stanowiły pierwszą wybraną grupę badanych substancji. Wszystkie badane chloroetany charakteryzują się występowaniem dwóch izomerów, których cząsteczki powstają poprzez zastąpienie atomów wodoru atomami chloru przy jednym lub dwóch atomach węgla cząsteczki etanu. Przeprowadziliśmy systematyczne badania niskotemperaturowe i wysokociśnieniowe, zaczynając od krystalizacji *in-situ*, a następnie określenia struktury w różnych warunkach termodynamicznych, pozwalających na poznanie i zrozumienie zachodzących zjawisk dla całej badanej grupy związków. W ramach eksperymentów wyznaczyliśmy wszystkie struktury wysokociśnieniowe chloroetanów oraz nieopisane w literaturze struktury niskotemperaturowe. Badania niskotemperaturowe przeprowadziliśmy w warunkach ciśnienia atmosferycznego, w temperaturach bliskich temperaturze topnienia badanych związków, a następnie w większości przypadków w temperaturze 100 K. Badania wysokociśnieniowe wykonaliśmy w temperaturze pokojowej, pod ciśnieniem bliskim ciśnieniu, w którym zachodziła

krystalizacja, a następnie w jednym - dwóch punktach pomiarowych, aż do maksymalnego ciśnienia, jakie można było uzyskać w ramach warunków eksperymentu.

Niskotemperaturowe i wysokociśnieniowe eksperymenty wykazały, iż 1,2-dichloroetan (12DCE, [2H]) i jego niesymetrycznie podstawiony izomer 1,1-dichloroetan (11DCE, [3H]), krystalizują w grupach przestrzennych odpowiednio $P2_1/c$ i $Pnma$. W całym badanym zakresie warunków niskotemperaturowych i wysokociśnieniowych cząsteczki obu związków przyjmują jedną charakterystyczną dla każdego z nich konformację. Cząsteczki 12DCE przyjmują preferowaną energetycznie, konformację *antyperiplanarną* i leżą na centrach inwersji, natomiast cząsteczki 11DCE ułożone są na płaszczyznach zwierciadlanych. Elementem, który odróżnia obie struktury, jest występowanie nieporządku oraz przemiany fazowej typu porządek-nieporządek w przypadku 12DCE. Cząsteczki 12DCE w wysokotemperaturowej i niskociśnieniowej fazie α wykazują nieporządek - atomy grupy etylenowej $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ zajmują dwie pozycje, obsadzone w 50% każda. Obniżenie temperatury prowadzi do przemiany fazowej związanej z uporządkowaniem cząsteczek 12DCE w fazie β . Jednocześnie w fazie tej stwierdzono obecność międzycząsteczkowych kontaktów $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$, które wpływają na proces porządkowania cząsteczek 12DCE.

Przeprowadzone, w warunkach niskich temperatur i wysokich ciśnień, pomiary dyfraktometryczne monokryształów 11DCE wykazały, iż istnieje tylko jedna faza krystaliczna charakteryzująca się występowaniem uporządkowanych cząsteczek tego związku. Najbardziej zaskakujący jest fakt, iż wszystkie odległości międzycząsteczkowe w strukturze 11DCE są znacznie większe niż suma promieni van der Waalsa odpowiednich atomów. Dopiero stosunkowo wysokie ciśnienie zewnętrzne, o wartości około 1,5 GPa, w temperaturze pokojowej powoduje, iż cząsteczki 11DCE zbliżają się na odległość porównywalną do sumy promieni van der Waalsa, tworząc kontakty $\text{H}\cdots\text{Cl}$ i $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$.

Wpływ niskich temperatur i wysokich ciśnień na struktury trichloroetanów tylko w niewielkim stopniu przypomina zachowanie 12DCE i 11DCE. W wyniku izobarycznej oraz izochorycznej krystalizacji 1,1,2-trichloroetanu (112TCE, [4H]) otrzymana została faza α o symetrii grupy przestrzennej $P2_1/c$. Tylko w najwyższej badanej temperaturze, 220 K, cząsteczki 112TCE są nieuporządkowane w stosunku 85:15 i przyjmują preferowaną energetycznie konformację *synklinalną*. Charakter nieporządku cząsteczek 112TCE bardzo przypomina ten obserwowany w strukturze 12DCE: atomy chloru zajmują wspólne dla siebie położenia, natomiast występują dwie pozycje dla atomów węgla i wodoru. W temperaturze 100 K oraz w ciśnieniu 0,47 GPa struktura jest w pełni uporządkowana. Podwyższając ciśnienie, w trakcie krystalizacji zauważyłem nową morfologię wzrostu monokryształu, inną od tej obserwowanej w niższym ciśnieniu. Badania dyfraktometryczne potwierdziły nową odmianę polimorficzną 112TCE. Wzrost ciśnienia prowadzi do przemiany fazowej, do fazy β , w której cząsteczki 112TCE przyjmują charakteryzującą się

wyższą energią konformację *antyperiplanarną*. Jednocześnie, w fazie β , międzycząsteczkowe kontakty $H\cdots Cl$ i $Cl\cdots Cl$ ulegają nieco skróceniu, podczas gdy niektóre z międzycząsteczkowych odległości pomiędzy atomami wodoru są większe niż w fazie α .

Wzrost ciśnienia przyczynia się do zmiany konformacji i wzrostu energii potencjalnej cząsteczek 112TCE, powodując jednocześnie, dzięki zmniejszeniu ich objętości, bardziej efektywne upakowanie. Przeprowadzone obliczenia prowadzą do wniosku, iż różnica energii oddziaływań międzycząsteczkowych ma znaczący wkład energetyczny i jest czynnikiem odpowiedzialnym za wysokociśnieniową przemianę fazową 112TCE.

1,1,1-Trichloroetan (111TCE, [5H]) zaliczany jest do tzw. *kryształów plastycznych*. Wysokociśnieniowa i niskotemperaturowa krystalizacja tej cieczy prowadzi do cechującej się wysoką symetrią nieuporządkowanej fazy I (Ia, którą można przeprowadzić w fazę Ib). Wzrost ciśnienia, powyżej 0,65 GPa w temperaturze otoczenia, podobnie jak obniżenie temperatury poniżej 224 K w warunkach ciśnienia atmosferycznego, związany jest z przemianą fazową do fazy II, wykazującej symetrię grupy przestrzennej *Pnma*, w której cząsteczki 111TCE są uporządkowane. Na uwagę zasługuje fakt, iż podobnie jak w strukturze 11DCE, cząsteczki 111TCE ułożone są na płaszczyznach zwierciadlanych i przyjmują w całym badanym zakresie warunków termodynamicznych taką samą konformację. Co więcej, nie zaobserwowałem międzycząsteczkowych oddziaływań aż do wartości ciśnienia około 1,2 GPa, w którym tworzone są kontakty $H\cdots Cl$ i $Cl\cdots Cl$.

Izomery 1,1,2,2-tetrachloroetan (1122TCE, [6H, 7H]) i 1,1,1,2-tetrachloroetan (1112TCE, [8H]) krystalizują w różnych grupach przestrzennych. Substancje te są jedynymi związkami wśród chloroetanów, gdzie niskotemperaturowa i wysokociśnieniowa krystalizacja prowadzi, w przypadku obu izomerów, do otrzymania dwóch różnych odmian polimorficznych. Co więcej 1122TCE, dzięki temu, iż różnice w wartościach energii pomiędzy jego konformerami są najmniejsze w całej badanej grupie chloroetanów, jest bardzo dobrym przykładem związku, którego konformacja cząsteczek w znacznym stopniu zależy od oddziaływań międzycząsteczkowych w danych warunkach temperatury i ciśnienia.

1122TCE ze wzrostem ciśnienia krystalizuje w fazie α wykazującej symetrię grupy przestrzennej $P2_1/c$, w której nieuporządkowane cząsteczki tego związku ułożone są na centrach inwersji. Nieporządek cząsteczek 1122TCE, przyjmujących konformację *antyperiplanarną*, ma bardzo podobny charakter, jak poprzednio opisany w przypadku cząsteczek 12DCE i 112TCE w fazach α : atomy chloru zajmują wspólne położenia, natomiast atomy węgla i wodoru zajmują dwie pozycje o czynnikach obsadzenia 0,77 oraz 0,23. Wzrost ciśnienia prowadzi do uporządkowania cząsteczek 1122TCE w tej samej fazie α . W wyniku niskotemperaturowej krystalizacji otrzymana została faza β o symetrii grupy przestrzennej $P2_12_12_1$. W fazie tej występują

uporządkowane cząsteczki 1122TCE przyjmujące konformację *synklinalną*. W obu fazach, α i β , występują kontakty Cl...Cl. W fazie β przyjmują one charakter stosunkowo dobrze zdefiniowanych kontaktów typu I i II, natomiast w cechującej się większą gęstością wysokociśnieniowej fazie α , parametry geometryczne kontaktów Cl...Cl wykazują odchylenia od geometrii typowych kontaktów typu I i II.

W wyniku niskotemperaturowej krystalizacji 1112TCE powstaje faza α o symetrii grupy przestrzennej $C2/c$, w której cząsteczki tego związku są nieuporządkowane, natomiast krystalizacja wysokociśnieniowa prowadzi do fazy β (grupa przestrzenna $P2_1/c$) z uporządkowanymi cząsteczkami. Interesujące, w przypadku eksperymentów niskotemperaturowych, jest to, iż struktura jest nieuporządkowana w całym badanym zakresie temperatur, a czynniki obsadzenia atomów węgla i wodoru przyjmują stałe wartości 0,70 oraz 0,30. Charakter nieporządku cząsteczek 1112TCE jest bardzo zbliżony do nieuporządkowanych cząsteczek 12DCE, 112TCE i 1122TCE. W obu fazach niskotemperaturowej i wysokociśnieniowej 1112TCE dominują kontakty Cl...Cl.

4b4. Niskotemperaturowe i wysokociśnieniowe badania chloroantymonianów(III) z kationami organicznymi

Struktury chloroantymonianów(III) z kationami organicznymi zbudowane są z podsieci anionowej - nieorganicznej i kationowej - organicznej. Podsieć nieorganiczną stanowią oktaedry $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ lub piramidy kwadratowe $[\text{SbCl}_5]^{2-}$, które występują samodzielnie, bądź co zdarza się znacznie częściej, łącząc się poprzez mostkowe atomy chloru tworzą bardziej złożone układy. W większości struktur chloroantymonianów(III) parametry geometryczne poliedrów $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ i $[\text{SbCl}_5]^{2-}$ odbiegają znacznie od wartości idealnych, nie zdeformowanych. Powodem tego zjawiska jest kilka powiązanych ze sobą czynników. W szczególności zaliczyć do nich należy obecność wolnej pary elektronowej centralnego atomu antymonu(III), łącznie z tendencją oktaedrów i piramid kwadratowych do tworzenia różnorodnych typów podsieci anionowych oraz występowanie oddziaływań pomiędzy przeciwnie naładowanymi podsieciami organiczną i nieorganiczną. Nie bez znaczenia jest tutaj również symetria, jaką cechują się wielościany koordynacyjne w kryształach.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na znaczącą rolę podsieci organicznej w mechanizmach indukowanych temperaturowo przemian fazowych chloroantymonianów(III) z kationami organicznymi. Nierzadkie jest zjawisko swobodnej rotacji kationów nawet w temperaturach zbliżonych do pokojowej. Podczas obniżania temperatury kryształów ruchy reorientacyjne kationów mogą zostać w części lub całkowicie zamrożone, co w konsekwencji może prowadzić do przemian fazowych i możliwości pojawienia się właściwości ferroelektrycznych. Obok kationów organicznych na możliwość występowania właściwości ferroelektrycznych, jak się wydaje, wpływa także typ podsieci anionowej odpowiadającej przede wszystkim za stabilność

termiczną i stanowiącej nieorganiczny „szkielet” podsieci organicznej. Znaczenie mają tutaj również oddziaływania, tworzone przez kationy organiczne, głównie o charakterze wiązań wodorowych.

Czynniki te powodują, iż chloroantymoniany(III) z kationami organicznymi stanowią interesujące obiekty badawcze, tak z punktu widzenia potencjalnego zastosowania, jak i poznawczego. Badania tej grupy związków pozwalają na określenie oraz porównanie znaczenia i wpływu szeregu różnych czynników, na przykład, na deformację wielościanów koordynacyjnych, nieporządek kationów organicznych oraz generowanie przemian fazowych, szczególnie w zmiennych warunkach temperatury i ciśnienia.

Przeprowadziłem badania niskotemperaturowe i wysokociśnieniowe odpowiednio dobranych chloroantymonianów(III) z kationami organicznymi. Wybrałem kryształy, które można uznać za modelowe, począwszy od najprostszych, w których podsieci anionowe zbudowane są z izolowanych oktaedrów $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ i piramid kwadratowych $[\text{SbCl}_5]^{2-}$, poprzez te tworzące jednowymiarowe łańcuchy oktaedrów $[\{\text{SbCl}_5\}_n]^{2n-}$, a skończywszy na dwuwymiarowych oktaedrycznych warstwach $[\{\text{Sb}_2\text{Cl}_9\}_n]^{3n-}$. Obok stopnia złożoności podsieci nieorganicznej istotnym kryterium wyboru była także potencjalna możliwość występowania przemian fazowych, co związane jest tak z wielkością, symetrią i możliwością swobodnej rotacji kationów organicznych, jak również z obecnością oddziaływań pomiędzy podsiecią anionową i kationową. Wszystkie kryształy poddałem badaniom niskotemperaturowym, w warunkach ciśnienia atmosferycznego, łącznie z obniżaniem temperatury wybranych kryształów do 15 K. Badania wysokociśnieniowe wykonałem w temperaturze pokojowej do maksymalnej wartości ciśnienia, na jakie pozwalały warunki eksperymentalne.

Wpływ różnych czynników na deformację otoczenia centralnego atomu antymonu(III) w strukturach chloroantymonianów(III) najłatwiej jest prześledzić i wyjaśnić rozpatrując podstawowe izolowane jednostki budulcowe podsieci nieorganicznych tych kryształów, mianowicie piramidy kwadratowe i oktaedry. Eliminowane są wówczas czynniki deformacyjne związane z wzajemnym łączeniem się poliedrów. Co więcej, struktury wybranych kryształów $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][\text{SbCl}_5]$ (NNDP, [9H, 10H]) i $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_3[\text{SbCl}_6]$ (TDH, [11H]) są w pełni uporządkowane oraz charakteryzują się występowaniem stosunkowo silnych i dobrze zdefiniowanych wiązań wodorowych.

Kryształy NNDP i TDH wykazują, w całym badanym zakresie temperatur, symetrię grup przestrzennych odpowiednio $P2_1/c$ i $R3c$. Otoczenie atomu Sb^{III} w strukturze NNDP można rozpatrywać jako pośrednie pomiędzy geometrią piramidy kwadratowej a oktaedru. Biorąc jednak głównie pod uwagę znaczną odległość $\text{Sb}\cdots\text{Cl}$ (3,677(2) Å) do „szóstego” atomu chloru i różnicę w odległościach pomiędzy atomem centralnym, a naprzeciwległe położonymi atomami chloru, zdecydowałem się przyjąć geometrię piramidy kwadratowej. Strukturę nieorganiczną TDH stanowią natomiast izolowane oktaedry $[\text{SbCl}_6]^{3-}$. W obu strukturach zaobserwowałem wyraźne różnice

długości wiązań Sb–Cl i wartości kątów Cl–Sb–Cl, w porównaniu ze strukturami, które można uznać za nie zdeformowane. Różnice te wynikają z obecności stereochemicznie aktywnej wolnej pary elektronowej atomu Sb^{III} oraz korelują z obecnością i siłą wiązań wodorowych. Wyraźnie zaznaczony jest wpływ *trans*.

Obniżenie temperatury kryształu NNDP do 100, a następnie 15 K, w warunkach ciśnienia atmosferycznego oraz wzrost ciśnienia do wartości 0,55 GPa, w temperaturze pokojowej, nie powodują znaczących zmian w strukturze tego związku - występuje jedna faza krystaliczna (faza I), nie zmienia się wyraźnie geometria wiązań wodorowych, nie zaobserwowałem również wyraźnych zmian w obrębie geometrii piramid kwadratowych i kationów organicznych. Uwagę zwraca skrócenie wspomnianej wyżej odległości Sb...Cl, pomiędzy piramidami kwadratowymi, o 0,112(3) Å z obniżeniem temperatury do 15 K oraz aż o 0,173(9) Å ze wzrostem ciśnienia do 0,55 GPa. Zaznaczyć również należy, iż w warunkach wysokiego ciśnienia (0,55 GPa), stwierdziłem mniejsze różnice w wartościach długości wiązań Sb–Cl, niż w temperaturze 15 K, w stosunku do parametrów charakteryzujących geometrię nie zdeformowanej piramidy kwadratowej. Kolejny wzrost ciśnienia do wartości 1,00 GPa prowadzi do przemiany fazowej, której towarzyszy podwojenie parametru *a* sieci i tym samym liczby atomów w komórce elementarnej oraz tworzenie jednostek [Sb₂Cl₁₀]⁴⁻ zbudowanych z połączonych wspólnym narożem oktaedrów [SbCl₆]³⁻ i piramid kwadratowych [SbCl₅]²⁻ (faza II). Ze wzrostem ciśnienia do 4,00 GPa, sukcesywnie maleje odległość pomiędzy jednostkami [Sb₂Cl₁₀]⁴⁻, przyjmując wartość około 3,3 Å charakteryzującą odległości pomiędzy atomem antymonu(III) oraz mostkowymi atomami chloru by, w konsekwencji, utworzyć polimerowy łańcuch oktaedrów [{SbCl₅}_n]²ⁿ⁻. Wzrost ciśnienia w fazie II, nie powoduje znaczących zmian parametrów geometrycznych kationów organicznych. Zauważalny jest natomiast wzrost siły i liczby wiązań wodorowych, które jednak nie przyczyniają się do wyraźnych zmian w geometrii podsieci anionowej. Wart podkreślenia jest fakt, iż deformacja poliedrów [SbCl₅]²⁻ i [SbCl₆]³⁻ zmniejsza się ze wzrostem ciśnienia oraz z obniżeniem temperatury, wskazując na zmniejszenie stereochemicznej aktywności wolnej pary elektronowej atomu Sb^{III}.

Kryształy [(CH₃)₂NH₂]₂[SbCl₅], BDP zbudowane są z jednowymiarowych łańcuchów [{SbCl₅}_n]²ⁿ⁻, złożonych ze zdeformowanych, połączonych narożami oktaedrów [SbCl₆]³⁻ oraz kationów dimetyloamoniowych [12H]. Podsieci organiczna i nieorganiczna łączą się ze sobą poprzez stosunkowo silne wiązania wodorowe N–H...Cl. Obniżenie temperatury kryształu BDP do 15 K nie wpływa znacząco na parametry geometryczne kationów organicznych, powoduje natomiast wyraźny wzrost deformacji oktaedrów [SbCl₆]³⁻, który można powiązać ze wzrostem siły wiązań wodorowych. Jest to szczególnie widoczne w przypadku parametrów geometrycznych - długości wiązań i wartości kątów z udziałem mostkowych atomów chloru. W temperaturze 15 K parametry geometryczne wiązań wodorowych N–H...Cl sugerują, iż należą one do jednych z najsilniejszych

tego typu oddziaływań obserwowanych w grupie chloroantymonianów(III) z kationami organicznymi. Ponadto uwagę zwraca, korelująca z wpływem wiązań wodorowych, odległość Sb–Cl do jednego z atomów mostkowych, która wynosi około 3,3 Å. Zaobserwowaną tendencję, z obniżeniem temperatury, potwierdzają i dodatkowo pogłębiają, badania wysokociśnieniowe. Poniżej ciśnienia około 0,44 GPa kryształy BDP ulegają przemianie fazowej, w wyniku której monokryształy rozpadają się. Obecność tej przemiany fazowej dodatkowo potwierdziłem, przeprowadzając wysokociśnieniowe badania spektroskopowe (spektroskopia Ramana). Opierając się na wysokociśnieniowych wynikach badań NNDP, kryształu o podobnej strukturze, zaproponowałem zmiany, jakie mogą zachodzić podczas przemiany fazowej BDP. Otóż wzrost ciśnienia powinien pogłębić efekty związane ze wzrostem siły wiązań wodorowych N–H⋯Cl, a tym samym zwiększeniem długości wiązań Sb–Cl do mostkowych atomów chloru, prowadząc w konsekwencji do zerwania przynajmniej części wiązań łańcuchów $[\{\text{SbCl}_5\}_n]^{2n-}$, czyli do przemiany fazowej i zniszczenia monokryształów BDP.

Jedne z najbardziej interesujących, z punktu widzenia właściwości ferroelektrycznych, są chloroantymoniany(III) z kationami organicznymi o stosunkowo niewielkich rozmiarach przestrzennych, w których podsieci anionowe zbudowane są z polianionowych oktaedrycznych warstw $[\{\text{Sb}_2\text{Cl}_9\}_n]^{3n-}$. Należą do nich między innymi $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$, TMACA [13H, 14H] i $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$, DMACA [14H]. Oba kryształy charakteryzują się podobnymi właściwościami fizykochemicznymi i sekwencją przemian fazowych, z zastrzeżeniem jednak, iż procesy te w przypadku TMACA zachodzą w wyższych temperaturach, niż w przypadku DMACA. Obecność para-ferroelektrycznych przemian fazowych została stwierdzona w tych kryształach w temperaturach 363 i 242 K, odpowiednio w przypadku TMACA i DMACA. Zachodzące temperaturowe przemiany fazowe związane są głównie z zamrażaniem ruchów reorientacyjnych kationów tri- i dimetyloamoniowych, z obniżeniem temperatury.

Struktury kryształów TMACA i DMACA wyznaczyłem w ich niskotemperaturowych fazach ferroelektrycznych, o symetrii grupy przestrzennej Pc , począwszy od temperatury odpowiednio 165 i 100 K, a skończywszy na temperaturze 15 K. W całym badanym zakresie temperatur oba kryształy charakteryzują się symetrią tej samej grupy przestrzennej. Z obniżeniem temperatury wyraźnie zaznaczają swoją siłę i obecność wiązania wodorowe N–H⋯Cl. W związku z tym, iż podsieć anionowa nie należy do najprostszych, trudno jest jednoznacznie podać wpływ poszczególnych czynników, które przyczyniają się do deformacji oktaedrów $[\text{SbCl}_6]^{3-}$. Obniżenie temperatury, nawet do 15 K, nie jest czynnikiem wywołującym znaczące zmiany w obrębie struktur przeciwnie naładowanych podsieci. Uwagę zwraca różnica w deformacji oktaedrów w strukturach TMACA i DMACA. Wyznaczone, w różnych temperaturach, parametry wskazujące na deformacje długości wiązań (Δ) i wartości kątów (σ^2) sugerują, iż oktaedry $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ w strukturze TMACA

charakteryzują się większą deformacją, niż w strukturze DMACA. Dodatkowo, z obniżeniem temperatury ogólnie w przypadku obu badanych związków, wartości parametru Δ wykazują tendencję spadkową, rosną natomiast wartości parametru σ^2 oktaedrów $[\text{SbCl}_6]^{3-}$.

4b5. Podsumowanie

Wyniki podjętych badań jednoznacznie wskazują na odmienny charakter wpływu niskich temperatur i wysokich ciśnień na proces krystalizacji i struktury kryształów chloroetanów, jak również stałych w warunkach standardowych, kryształów chloroantymonianów(III) z kationami organicznymi. Wpływ, już stosunkowo umiarkowanych ciśnień, jest znacznie bardziej widoczny, niż wpływ nawet bardzo niskich temperatur. Stąd też struktury określone w warunkach wysokich ciśnień częściej charakteryzują się występowaniem przemian fazowych i oddziaływań pomiędzy elementami składowymi struktur, a ich współczynniki upakowania przyjmują wyższe wartości.

Nie ma wyraźnych zmian, tak z obniżeniem temperatury, jak i wzrostem ciśnienia, w wartościach długości wiązań i kątów walencyjnych w obrębie struktur cząsteczkowych chloroetanów. Natomiast głównie wzrost ciśnienia przyczynia się do zmian konformacyjnych oraz tworzenia nowych oddziaływań międzycząsteczkowych i zwykle do wzmocnienia już istniejących, wśród których dominują kontakty $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$. Zauważyłem wyraźną korelację pomiędzy symetrią cząsteczek (położeniem atomów chloru), ich upakowaniem w sieci krystalicznej oraz obecnością i siłą oddziaływań międzycząsteczkowych, a występowaniem nieporządku, zmian konformacyjnych oraz właściwościami fizycznymi (na przykład gęstość lub temperatura topnienia). Jest to szczególnie wyraźne w przypadku izomerów, gdzie zastosowanie znajduje reguła Carnelley'a.

W strukturach chloroantymonianów(III) z kationami organicznymi oba czynniki zewnętrzne, w postaci niskich temperatur i wysokich ciśnień, nie powodują wyraźnych zmian w obrębie struktury podsieci organicznej. Ich wpływ znajduje odzwierciedlenie, tak w przypadku zmian w obrębie podsieci nieorganicznej, jak i w parametrach geometrycznych wiązań wodorowych. Największe zmiany stwierdziłem w przypadku stosunkowo słabych oddziaływań. Zaobserwowałem bardzo ciekawe przemiany fazowe, w wyniku których wyraźne zmiany zachodzą w głównej mierze w obrębie struktury podsieci nieorganicznej - zmiana koordynacji atomów antymonu(III). Badania niskotemperaturowe i wysokociśnieniowe potwierdzają, iż za deformację nieorganicznych wielościanów koordynacyjnych, po części są odpowiedzialne wiązania wodorowe, a rezultat ich oddziaływania jest przede wszystkim widoczny w przypadku parametrów geometrycznych z udziałem mostkowych atomów chloru.

Otrzymane rezultaty badań stanowią znaczący wkład w zrozumienie i wyjaśnienie właściwości strukturalnych oraz fizykochemicznych kryształów w funkcji temperatury i ciśnienia. Przeprowadzone badania dotyczą jedynie stosunkowo prostych związków, które uznałem za modelowe, jednak zagadnienia, na przykład konformacji cząsteczek i znaczenia oddziaływań

niewiązających, dotyczą również substancji bardziej złożonych, z biopolimerami włącznie. Wskazuje to na możliwość szerokiego zastosowania badań strukturalnych kryształów w warunkach, ogólnie innych niż standardowe, do zagadnień już nie tylko geologicznych, fizycznych, czy chemicznych, ale również typowo farmaceutycznych, biochemicznych, czy biologicznych. Przykładem mogą być tutaj badania obecności i wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na zmiany konformacyjne cząsteczek.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

5a. Udział w projektach badawczych krajowych i zagranicznych:

- 07/1999 – 06/2000 Główny wykonawca, grant promotorski KBN 3 T09A 104 17: *Struktura i przemiany fazowe w niektórych halogenoantymonianach(III) i bizmutanach(III) z kationami organicznymi*
- 02/2002 – 01/2003 Główny wykonawca, *Crystal Engineering mit Metallhalogeniden und Halogenmetallaten*. Projekt realizowany w czasie stażu podoktorskiego w Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Niemcy
- 09/2003 – 12/2003 Główny wykonawca, Stypendium Wyjazdowe Fundacji na rzecz Nauki Polskiej: *Dyfrakometryczne badania struktury kryształów w wysokich ciśnieniach*. Projekt realizowany w Zakładzie Krystalografii Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
- 09/2004 – 09/2005 Główny wykonawca, stypendium podoktorskie NSF-NATO (grant
06/2006 – 07/2006 DGE-0410297): *Temperature and Pressure Induced Phases in a New Family of Promising Ferroic Crystals*. Projekt realizowany w czasie stażu w Crystallography Laboratory, Department of Geosciences, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, USA

projekty krótkoterminowe:

- 01, 05, 09, 12/2002 Główny wykonawca: *Hydrogen bonds and octahedra distortion in chloroantimonates with organic cations*. Projekt realizowany, częściowo, w Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, Niemcy
- 01, 03, 07/2004 Główny wykonawca: *Octahedral distortion of inorganic octahedra caused by hydrogen bonds in structure of $[(CD_3)_2ND_2]_3[Sb_2Cl_9]$* . Projekt realizowany, częściowo, w Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, Niemcy

- 07/2008 Kierownik/główny wykonawca: *High-pressure and low-temperature behaviour of $[(CD_3)_2ND_2]_3[Sb_2Cl_9]$* , DMACAD. Projekt realizowany, między innymi, w ISIS Neutron and Muon Source, Science and Technology Facilities Council, Rutherford Appleton Laboratory, Harwell Oxford, Didcot, Wielka Brytania
- 05/2009 Wykonawca: *Halogen bonding patterns between simple diiodomethane molecules and their role for the formation of polar crystals*. Projekt realizowany, częściowo, w European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Francja

5b. Międzynarodowe lub krajowe nagrody i wyróżnienia za działalność naukową:

- 1994 Stypendium Ministra Edukacji Narodowej za wysokie wyniki w nauce i szczególne osiągnięcia w pracy naukowej
- 2000, 2001, 2005, 2007 Nagrody zespołowe J M Rektora Uniwersytetu Opolskiego w Opolu
- 2001 Nagroda Prezesa Rady Ministrów za rozprawę doktorską
- 2001 Stypendium Krajowe dla Młodych Naukowców Fundacji na rzecz Nauki Polskiej
- 2003 Stypendium Wyjazdowe Fundacji na rzecz Nauki Polskiej
- 2004 NSF-NATO Postdoctoral Fellowship for Scientists from NATO Partner Countries
- 2008 Nagroda indywidualna J M Rektora Uniwersytetu Opolskiego w Opolu
- 2009 Nagroda zespołowa J M Rektora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

5c. Wygłoszenie referatów na międzynarodowych lub krajowych konferencjach tematycznych:

1. Maciej Bujak, *Praktyczne aspekty rozwiązywania i udokładniania struktur wysokociśnieniowych*, Frolic-Goats High-Pressure Single-Crystal Diffraction Workshop, Poznań, 2008
2. Maciej Bujak, *Wpływ ciśnienia oraz temperatury na strukturę wybranych kryształów*, LI Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Opole, 2008
3. Maciej Bujak, *Strategie rozwiązywania i udokładniania struktur*, 2nd Frolic-Goats High-Pressure Single-Crystal Diffraction Workshop, Poznań, 2009

4. Maciej Bujak, *Conformational transformations in chloroethanes*, 3rd Frolic-Goats High-Pressure Single-Crystal Diffraction Workshop, Poznań, 2010
5. Maciej Bujak, *Pressure- and temperature-induced changes in symmetrically- and asymmetrically-substituted chloroethanes*, 4th Frolic-Goats High-Pressure Single-Crystal Diffraction Workshop, Poznań, 2011

seminaria wygłoszone w innych (poza macierzystą) placówkach naukowych:

1. Maciej Bujak, *Struktura i właściwości chloroantymonianów(III) z kationami organicznymi*, Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań, 2003
2. Maciej Bujak, *Temperature and pressure induced phases in a new family of promising ferroic crystals*, Crystallography Laboratory, Department of Geosciences, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, USA, 2004

5d. Prezentacja komunikatów na międzynarodowych lub krajowych konferencjach naukowych lub udział w komitetach organizacyjnych tych konferencji:

1. Maciej Bujak, Krzysztof Ejsmont, Janusz Kyziół, Zdzisław Daszkiewicz, Jacek Zaleski, *1,4-Dihydro-1-methyl-4-nitriminopyridine dihydrate*, XL Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 1998
2. Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *Bis(dimethylammonium) pentachloroantimonate(III) at 295 and 85 K. On deformation of octahedral coordination of Sb^{III}*, XL Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 1998
3. Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *Structure and phase transition in (C₂H₅NH₃)₄Sb₃Cl₁₃*, 18th European Crystallographic Meeting, Praga, Republika Czeska, 1998
4. Maciej Bujak, Krzysztof Ejsmont, Janusz Kyziół, Zdzisław Daszkiewicz, Jacek Zaleski, *1,4-Dihydro-1-methyl-4-nitriminopyridine dihydrate*, Kryształy organiczne, Poznań, 1998
5. Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *Bis(dimethylammonium) pentachloroantimonate(III) at 295 and 85 K. On deformation of octahedral coordination of Sb^{III}*, Kryształy organiczne, Poznań, 1998
6. Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *Crystal structure and phase transition in (C₂H₅NH₃)₄Sb₃Cl₁₃ studied by X-ray, DSC and dielectric methods*, XXIII International School on Ferroelectrics Physics, Kudowa Zdrój, 1998
7. Przemysław Osadczuk, Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *N,N,N',N'-Tetramethylguanidinium tetrachloroantimonate(III) at 295 and 92 K*, XLI Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 1999

8. Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *The crystal structure of bis(ethylammonium) pentachloroantimonate(III) - ethylammonium chloride* $(C_2H_5NH_3)_2SbCl_5 \cdot (C_2H_5NH_3)Cl$ at 295 and 90 K. On the deformation of the octahedral coordination of Sb^{III} , XLI Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 1999
9. Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *Crystal and molecular structure of tetramethylammonium chloroantimonate(III)* $[(CH_3)_4N]_4Sb_8Cl_{28}$, Vth International Conference on Molecular Spectroscopy, Wrocław-Lądek Zdrój, 1999
10. Przemysław Osadczuk, Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *Aminoguanidinium(1+) aminoguanidinium(2+) heksachloroantimonate(III) at 295 and 92 K*, XLII Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2000
11. Maciej Bujak, Liliana Sikorska, Jacek Zaleski, *Structure and phase transitions in ethylenediammonium dichloride and its salts with antimony trichloride*, XLII Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2000
12. Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *High temperature ferro-paraelectric phase transition in tris(trimethylammonium) nonachlorodiantimonate(III) (TMACA) studied by X-ray diffraction method*, 19th European Crystallographic Meeting, Nancy, Francja, 2000
Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography **56** (Supplement), s371 (2000)
13. Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *Struktura i przemiany fazowe w $[NH_3(CH_2)_2NH_3][Sb_2Cl_8]$ w temperaturze 238 i 267 K*, XII Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne, Kraków, 2000
14. Przemysław Osadczuk, Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *Crystal structure of N,N,N',N'-tetramethylguanidinium nonabromodiantimonate(III)*, XLIII Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2001
15. Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *Structure of 1,2,4-triazolium chloride and its salt with antimony trichloride – bis(1,2,4-triazolium) pentachloroantimonate(III) - 1,2,4-triazolium chloride*, XLIII Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2001
16. Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *Structure of chloroantimonates(III) with imidazolium cation* $(C_3H_5N_2)[SbCl_4]$ and $(C_3H_5N_2)_2[SbCl_5]$, 11th International Symposium on Organic Crystal Chemistry, Poznań-Rydzyna, 2001
17. Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *High pressure studies of chloroantimonates(III), distortions of inorganic polyhedra and possibilities of inducing phase transitions to polar phases*, International School of Crystallography, 34th Course: High Pressure Crystallography, Erice, Włochy, 2003

18. Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *High-pressure studies of chloroantimonates(III), distortions of inorganic polyhedra and phase transitions to polar phases*, XLV Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2003
19. Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *Crystal structure of $[(CH_3)_2NH(CH_2)_2NH_3]_2[Sb_4Cl_{16}]$ at 295 and 95 K. A structurally novel $[Sb_4Cl_{16}]^{4-}$ anion*, XLVI Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Lublin, 2003
20. Bartosz Zarychta, Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *Phase transitions and distortion of $[BiCl_6]^{3-}$ octahedra in $(C_3H_5NH_3)_3[BiCl_6]$ – DSC and single-crystal X-ray diffraction studies*, XLVI Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2004
21. Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *Synthesis of chloroantimonates(III) with selected organic cations. X-ray study of phase transition in ferroelectric $[(CH_3)_3NH]_3[Sb_2Cl_9]$ at 125 K*, XLVI Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2004
22. Stefan Mattauch, Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *Single crystal diffraction analysis on $[ND_2(CD_3)_2]_3[Sb_2Cl_9]$ (D-DMACA) in its low temperature phase*, Deutsche Neutronenstreutagung 2004, Drezno, Niemcy, 2004
23. Maciej Bujak, Ross J. Angel, *Temperature and pressure induced phases in a new family of promising ferroic crystals*, American Crystallographic Association 2005 Annual Meeting, Orlando, FL, USA, 2005
24. Ross J. Angel, Jing Zhao, Maciej Bujak, Stephen D. Jacobson, *Hydrostatic limits of pressure-transmitting media by single-crystal diffraction*, Geological Society of America Annual Meeting, Salt Lake City, UT, USA, 2005
25. Ross J. Angel, Maciej Bujak, Carla Slebodnick, Jing Zhao, Brian Hanson, *High pressure as a tool to study structure and function of molecular crystals*, 23rd European Crystallographic Meeting, Leuven, Belgia, 2006
Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography **62**, s113 (2006)
26. Grzegorz Glabas, Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *Produkty reakcji chlorku antymonu z dietyloaminą*, XLIX Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2007
27. Maciej Bujak, Ross J. Angel, *High pressure and low temperature behaviour of $[(CH_3)_2NH(CH_2)_2NH_3][SbCl_5]$ chloroantimonate(III)*, XLIX Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2007
28. Ross J. Angel, Maciej Bujak, *Structural phase transitions in molecular systems*, American Crystallographic Association 2009 Annual Meeting, Toronto, Kanada, 2009

29. Magdalena Kołaczyńska, Marzena Nowak, Andrzej Domański, Maciej Bujak, Krzysztof Ejsmont, *Badania strukturalne parapodstawionych estrów azobenzenu*, LI Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2009
30. Marta Lenkiewicz, Zdzisław Daszkiewicz, Maciej Bujak, Krzysztof Ejsmont, *Analiza oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach kwasu acetylohydroksamowego*, LI Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2009
31. Jarosław Janik, Adam Niemira, Janusz B. Kyzioł, Jacek Zaleski, Maciej Bujak, Krzysztof Ejsmont, *Analiza strukturalna podstawionych benzotriazoli*, LI Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2009
32. Jarosław Janik, Maciej Bujak, *Synteza i struktura chlorobizmutanów(III) N,N-dimetyloetylenodiamoniowych*, LII Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2010
33. Maciej Bujak, Ross J. Angel, *Temperature versus pressure: low-temperature X-ray diffraction and high-pressure Raman studies on organic-inorganic $[(CH_3)_2NH_2]_2[SbCl_5]$* , LIII Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2011
34. Marcin Podsiadło, Maciej Bujak, Andrzej Katrusiak, *Carnelley's rule in chloroethanes*, 5th Frolic-Goats Workshop on High-Pressure Diffraction, Poznań, 2012

W 2008 roku wchodząc w skład komitetu organizacyjnego LI Zjazdu Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Opolu byłem osobą współodpowiedzialną za współpracę ze sponsorami i wystawcami. Pełniłem również funkcję sekretarza, a następnie (w zastępstwie nieobecnego prof. Jacka Zaleskiego) przewodniczącego sekcji S07 - Chemia strukturalna i modelowanie molekularne.

5e. Recenzowanie projektów międzynarodowych lub krajowych oraz publikacji w czasopismach międzynarodowych lub krajowych

Pełniłem funkcję recenzenta publikacji z Journal of Solid State Chemistry, Elsevier Inc.

Maciej Bujak