



**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. Patryka Rzepińskiego
z tytułem „Hydraty wybranych chiralnych i racemicznych amin
alifatycznych - wpływ centrum stereogenicznego na sieć cząsteczek wody.
Badania strukturalne, spektroskopowe i termiczne.”**

Pan mgr Patryk Rzepiński pracę doktorską wykonywał pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. Michała K. Cyrańskiego oraz Pana dr. Łukasza Dobrzyckiego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Praca doktorska stanowiła duże wyzwanie zarówno ze względu na trudne krystalizacje *in situ* i niekonwencjonalne pomiary dyfraktometryczne, jak również ze względu na następujący po nich proces wyznaczania nieuporządkowanych struktur krystalicznych, często dla kryształów zbliźnionych. Doktorant jako obiekty badań wybrał hydraty amin. Co prawda hydraty amin nie odgrywają takiej roli jak hydraty i klatraty metanu, jednakże ich badania wnoszą wkład w rozwój inżynierii materiałowej i krystalicznej, poszerzają wiedzę na temat możliwości tworzenia podobnych układów przez inne związki oraz wpływają na potencjał aplikacyjny hydratów.

Rozprawa doktorska Pana mgr. Patryka Rzepińskiego jest bardzo obszerna: liczy 301 stron, w tym 223 rysunki, 57 tabel, plus 31 tabel w *Dodatku*, oraz 219 odnośników literaturowych, przy czym należy nadmienić, że wiele odnośników pochodzi z ostatnich kilku lat. Rozprawa ma raczej typowy układ, ale w niektórych miejscach oryginalny podział na rozdziały. Zaczyna się klasycznie od *Wstępu* (1 strona) i *Części literaturowej* (42 strony). W następującej po tym *Części eksperymentalnej* (192 strony) został umieszczony rozdział *Cel pracy* (1 strona) oraz opis i analiza wyznaczonych struktur krystalicznych, co może wydawać się zaskakujące, ale w przypadku tej pracy ma jednak swoje uzasadnienie. Kolejny rozdział zatytułowany *Podsumowanie* (13 stron) nie tylko przypomina najważniejsze wcześniej omówione aspekty, ale prowadzi również przez ciekawą analizę porównawczą badanych hydratów. Całość rozprawy kończy się wspomnianym *Dodatkiem* (32 strony) zawierającym m.in. dane pomiarowe, co jest klasyczne dla rozpraw krystalograficznych, oraz *Bibliografią*.

Już we *Wstępie* Doktorant zasygnalizował interesujące zagadnienia badawcze dotyczące np. wpływu centrum stereogenicznego na strukturę sieci tworzonej przez cząsteczki wody w kryształach. W *Części literaturowej* w zwięzły i ciekawy sposób przedstawił najważniejsze zagadnienia dotyczące inżynierii kryształów, wiązań wodorowych i ich analizy za pomocą powierzchni Hirshfelda i teorii grafów, jak również omówił odmiany polimorficzne lodu. Kolejne fragmenty tej części rozprawy dotyczą klatratów i hydratów: głównych typów ich struktur, występowania w przyrodzie, znaczenia dla gospodarki i wpływu na środowisko naturalne. Przedstawiona krótko została również trudna technika krystalizacji *in situ*, stosowane przez Doktoranta techniki pomiarów dyfraktometrycznych na monokryształach i kryształach zbliźnionych, zagadnienia dotyczące metod proszkowych oraz

spektroskopii Ramana i skaningowej kalorymetrii różnicowej.

Pan mgr Patryk Rzepiński jako zasadnicze cele pracy postawił: zbadanie możliwości i różnorodności tworzenia kryształów hydratów amin, a zwłaszcza możliwości otrzymania hydratów bogatych w cząsteczki wody, analizę budowy owych hydratów, sprawdzenie wpływu centrum stereogenicznego na architekturę sieci cząsteczek wody oraz sprawdzenie możliwości występowania przemian fazowych. Na początku Doktorant przeprowadził analizę statystyczną motywów wiązań wodorowych w strukturach chiralnych zdeponowanych w *Cambridge Structural Database*. Znalazł ponad 6 tysięcy takich struktur, z czego dalszej szczegółowej analizie poddał ok. 5 tysięcy. Z analizy tej wynika, że jedynie ok. 1.0% stanowią struktury o dwuwymiarowej aranżacji cząsteczek wody i ok. 0.3% struktury zawierające trójwymiarowe motywy wiązań wodorowych. Jak widać, liczba układów chiralnych bogatych w wodę zdeponowanych w bazie *CSD* jest niewielka. Zatem otrzymanie takich kryształów i ich analiza porównawcza z kryształami racemicznymi powinny stanowić wyzwanie. Obiektami badań Doktoranta były 34 alifatyczne aminy (nasycone I-, II- i III-rzędowe, nienasycone I-rzędowe, cykliczne, chiralne I-rzędowe oraz chiralne cykliczne II-rzędowe) oraz hydraty większości z nich. Należy wyjaśnić, że nie dla każdej badanej aminy udało się otrzymać jej hydraty.

Wszystkie pomiary dyfraktometryczne monokryształów, bądź kryształów zbliźnionych, zostały przeprowadzone w temperaturze kilku - kilkudziesięciu stopni poniżej temperatury topnienia oraz dodatkowo w temperaturze 100, 110 lub 130 K. Eksperymenty były czasochłonne i trudne: krystalizacje wymagały wielu powtórzeń, a proces wyznaczania modeli nieuporządkowania wymagał wiedzy i intuicji. Od razu podkreślę, że taka liczba wyznaczonych struktur przedstawionych w rozprawie i jakość stworzonych modeli opisujących nieuporządkowanie mogą budzić szacunek. Badania krystalograficzne zostały wzbogacone o analizę widm Ramana (dla egzemplarzy kryształów, dla których wyznaczono strukturę) oraz krzywych DSC. Sposób przedstawienia wyników dla poszczególnych amin i ich hydratów został zorganizowany następująco: najpierw zwięzłe informacje dotyczące krystalizacji i warunków przeprowadzenia eksperymentu dyfraktometrycznego, potem prezentacja struktury krystalicznej, następnie w uzasadnionych przypadkach prezentacja i analiza widm Ramana, krzywych DSC i dyfraktogramów proszkowych. Na podstawie widm Ramana Doktorant próbował oszacować temperaturę napotkanych przejść fazowych typu porządek-nieporządek lub związanych ze zmianą symetrii, a także potwierdzić zmianę stopnia nieuporządkowania cząsteczek wraz ze zmianą temperatury. Temperaturę przejść fazowych próbował oszacować również na podstawie krzywych DSC. Dyfraktogramy proszkowe, zarejestrowane dla materiału uzyskanego dla różnych stosunków molowych aminy i wody, pozwoliły określić skład mieszanin, przy którym powstają poszczególne hydraty danej aminy.

Dominująca część rozprawy była związana z badaniami krystalograficznymi i procesem wyznaczania i analizowania struktur krystalicznych. Dla każdej struktury Pan mgr P. Rzepiński opisał sposób aranżacji cząsteczek wody i aminy, opis ten uzupełnił rysunkami i tabelami zawierającymi długości kontaktów międzycząsteczkowych $N\cdots O$ i $O\cdots O$. W przypadku struktur uporządkowanych przedstawił oddziaływania międzycząsteczkowe, w tym wiązania wodorowe, za pomocą powierzchni Hirshfelda i wykresów „odcisku palca”. Dla struktur nieuporządkowanych podał niezbędne szczegóły stosowanych modeli. Nieuporządkowanie dotyczyło cząsteczek aminy, części lub wszystkich cząsteczek wody, ewentualnie obu składników. Po omówieniu każdej z analizowanych grup amin przedstawione zostało krótkie streszczenie.

Doktorant otrzymał kilka hydratów, których kryształy charakteryzują się temperaturą topnienia powyżej 0°C (w ciśnieniu atmosferycznym): oktahydrat N-izopropylometyloaminy (XII-8): 15°C, oktahydrat N-*tert*-butylometyloaminy (XIV-8 α): 10°C, undekahydrat N-etyloizopropylominy (XIII-11): 5°C oraz dodekahydrat N,N-dimetyloizopropylominy (XVI-12): 3°C.

Pan mgr P. Rzepiński podał w rozprawie, że wyznaczył 69 struktur krystalicznych: 15 struktur samych amin oraz 54 różne struktury ich hydratów. Należy jednak wziąć pod uwagę, że nawet

kryształy niewykazujące przejścia fazowego, ale nieuporządkowane i badane w znacząco różnych temperaturach wymagały zastosowania istotnie odmiennego modelu w czasie udokładnienia. Jeżeli uwzględnimy ten fakt, to okazuje się, że Doktorant wyznaczył w sumie aż 112 struktur krystalicznych, i to w większości przypadków charakteryzujących się nieporządkiem.

Bardzo ciekawy jest rozdział *Podsumowanie*, w którym Pan mgr P. Rzepiński przedstawił analizę porównawczą struktur hydratów. Stwierdził, że cząsteczki wody w przypadku hemii i monohydratów tworzą struktury zerowymiarowe, dla układów o nieco wyższej liczbie cząsteczek wody przypadających na jedną cząsteczkę aminy formują układy jednowymiarowe (taśmy i łańcuchy), w przypadku trihydratów - płaszczyzny o różnym schemacie organizacji, zaś dla hydratów o większej liczbie cząsteczek wody - twory trójwymiarowe (tunele, tunele z pustymi klatkami, struktury ażurowe, połączone klatki). W strukturach o cząsteczkach wody tworzących płaszczyzny najczęstszym motywem były L5(7) i L4(5)5(7)6(8), to ostatnie ułożenie dominuje również wśród warstwowych struktur hydratów zdeponowanych w *Cambridge Structural Database*. Około połowa hydratów otrzymanych przez Doktoranta charakteryzuje się trójwymiarową aranżacją cząsteczek wody, zaś układ o 16 cząsteczkach wody przypadających na 1 cząsteczkę aminy (XXX-16) jest klatratem o obsadzonych klatkach typu 6^85^{10} i pustych typu 4^35^6 .

W *Podsumowaniu* Doktorant porównał również gęstość badanych kryształów racemicznych oraz ich chiralnych odpowiedników i stwierdził niespełnianie reguły Wallacha. Analizował również w sposób ilościowy dla chiralnych hydratów wielkość odstępstw sieci cząsteczek wody od centrosymetryczności i stwierdził, że pomimo pewnych odchyleń sieci te można uznać zazwyczaj za topologicznie centrosymetryczne. Dokonał również analizy rodzaju wielokątów budujących ściany tuneli.

Na sam koniec *Podsumowania* Pan mgr Patryk Rzepiński podał 15 wniosków, które sformułował na podstawie swojej pracy. Dotyczą one między innymi: istnienia dużej różnorodności hydratów amin ze względu na różnorodność tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami aminy i wody, braku identyczności między składem mieszaniny wyjściowej a stechiometrią hydratów, zależności pomiędzy liczbą cząsteczek wody przypadających na jedną cząsteczkę aminy a architekturą sieci cząsteczek wody, zależności pomiędzy obecnością pustych klatek a stabilnością hydratów.

W rozprawie Doktorant napisał, że przeprowadzone badania mogą być poszerzone np. o obliczenia energii sieci, czy też analizę hydratów zawierających w swojej strukturze więcej niż jeden rodzaj aminy, wskazując tym samym istotne kierunki przyszłych badań hydratów amin i potencjał tej grupy związków.

Należy dodać, że wyniki dotyczące hydratów trzech spośród badanych amin zostały opublikowane w 2019 roku w bardzo dobrym czasopiśmie naukowym *Crystal Growth & Design*. Pan mgr Patryk Rzepiński jest pierwszym autorem artykułu. Sądzę, że materiał dotyczący hydratów pozostałych amin również zostanie opublikowany w niedalekiej przyszłości. Doktorant był również pierwszym autorem plakatów prezentowanych na *30th European Crystallographic Meeting* (Szwajcaria, 2016) oraz *31st European Crystallographic Meeting* (Hiszpania, 2018). Oprócz tego jest współautorem 4 artykułów spoza materiału pracy doktorskiej: w *Journal of Organometallic Chemistry* (2016 i 2017), *Applied Organometallic Chemistry* (2017) i *Food Analytical Methods* (2017).

Uwagi oraz pytania do Doktoranta:

1. Doktorant pisząc w *Części literaturowej* na str. 41, że „aby przeprowadzić te [tzn. dyfrakcyjne] eksperymenty mierzony układ musi być periodyczny” zapomniał o kwazikryształach, które takiej budowy nie posiadając powodują jednak zjawisko dyfrakcji.
2. Dla struktur (XIX-11), (XXII-3 α LT) oraz (XXII-8 LT) warto było nałożyć silniejsze więzy na elipsoidy atomowych parametrów przemieszczenia.

3. Dane liczbowe w niektórych tabelach niepotrzebnie zostały przedstawione z tak dużą liczbą cyfr rozwinięcia dziesiętnego, aczkolwiek rozumiem, że Doktorant w ten sposób chciał uwypuklić wpływ nieuporządkowania na jakość wyznaczonych struktur.
4. W przypadku kryształu (V-11) Doktorant napisał na str. 77, że w 100 K atomy węgla i azotu są uporządkowane, zaś rys. 51 wskazuje, że są nieuporządkowane. W przypadku kryształu (VI-8^{6/7}) podał na str. 83, że wszystkie atomy tlenu za wyjątkiem O12B były udokładnione izotropowo, a z rys. 56 wynika, że anizotropowo. O kryształach (XIX-11) napisał na str. 137, że cząsteczka azepanu (z wyjątkiem grupy aminowej) jest uporządkowana, z kolei z rys. 117 wynika, że także dalsze fragmenty aminy są nieuporządkowane.
5. Na str. 42 powinny zostać podane odnośniki literaturowe o numerze 159 i 160. Zacytowanie jedynie pracy 159 spowodowało, że dalsze odnośniki w tekście rozprawy mają zaniżone numery.
6. Ile wynoszą czynniki obsadzenia *SOF* dla: atomu O6X w kryształach (I-11^{5/6}), atomów O2, O3 i O4 w (XV-5^{2/3}) oraz atomów tlenu w (XXV-8^{1/10}), (XXX-11 LT S) i (XXXI-7 HT)?
7. W przypadku większości nieuporządkowanych struktur Doktorant stosował dla długości wiązań O–H w cząsteczkach wody w temperaturze ok. 100 K i ok. 200 K więzy 0.95 Å, ale czasami również 0.90 Å i 1.00 Å w ok. 200 K. Jaka była przyczyna tego faktu?

Przy tak obszernej rozprawie doktorskiej Pan Patryk Rzepiński nie ustrzegł się błędów edytorskich. Trzeba jednak powiedzieć, że błędy te są nieliczne i dotyczą: literówek (np. str. 284), pominięć wyrazów (str. 66, 94), przejęzyczeń (str. 53, 83, 222), pomyłek w numeracji związków, rysunków i tabel (str. 111-113, 159-161, 219, 249, 277-279), wspomnianego problemu z numeracją odnośników literaturowych.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Pan mgr Patryk Rzepiński przedstawił oryginalne rozwiązanie istotnych zagadnień naukowych dotyczących hydratów amin. Zakres przeprowadzonych przez Niego badań jest bardzo szeroki i ze znacznym nadmiarem spełnia wymagania stawiane tego typu pracom. Doktorant wyznaczył ponad 100 struktur krystalicznych, i to w większości przypadków nieuporządkowanych. Badania krystalograficzne wzbogacił o pomiary w ramach spektroskopii Ramana i DSC. Wykazał się dużą biegłością podczas prowadzenia niestandardowych pomiarów dyfraktometrycznych i trudnych obliczeń krystalograficznych, również niezwykłą pracowitością i cierpliwością, a ponadto dużą wiedzą z obszaru chemii strukturalnej i krystalografii. Uzyskał wartościowe wyniki i dokonał cennych spostrzeżeń podczas ich analizowania. Wszystko przedstawił w klarowny i elegancki sposób w rozprawie doktorskiej. Część materiału została już opublikowana w czasopiśmie z listy JCR (*Crystal Growth & Design*) oraz przedstawiona na dwóch europejskich konferencjach krystalograficznych (*ECM30* i *ECM31*). Wyniki badań otrzymane przez Pana mgr. P. Rzepińskiego mogą służyć jako inspiracja do podjęcia dalszych badań hydratów.

Reasumując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. Patryka Rzepińskiego spełnia warunki określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., Nr 65, poz. 595, z późn. zm.) i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie Pana mgr. Patryka Rzepińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego: o dopuszczenie do publicznej dyskusji nad rozprawą. Ponadto biorąc pod uwagę wysoką trudność i obszerny zakres przeprowadzonych badań, wartość uzyskanych wyników i sposób ich przedstawienia w rozprawie, a także opublikowanie już części materiału, wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Prof. dr hab. Ilona Turowska-Tyrk



**Wniosek do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
o wyróżnienie
rozprawy doktorskiej Pana mgr. Patryka Rzepińskiego
„Hydraty wybranych chiralnych i racemicznych amin alifatycznych - wpływ
centrum stereogenicznego na sieć cząsteczek wody. Badania strukturalne,
spektroskopowe i termiczne.”**

Zakres badań przeprowadzonych przez Pana mgr. Patryka Rzepińskiego w ramach pracy doktorskiej jest bardzo szeroki i ze znacznym nadmiarem spełnia wymagania stawiane tego typu pracom. Doktorant wyznaczył ponad 100 struktur krystalicznych, i to w większości przypadków nieuporządkowanych. Badania krystalograficzne wzbogacił o pomiary w ramach spektroskopii Ramana i DSC. Wykazał się dużą biegłością podczas prowadzenia niestandardowych pomiarów dyfraktometrycznych i trudnych obliczeń krystalograficznych, również niezwykłą pracowitością i cierpliwością, a ponadto dużą wiedzą w obszarze chemii strukturalnej i krystalografii. Uzyskał wartościowe wyniki i dokonał cennych spostrzeżeń podczas ich analizowania. Wszystko przedstawił w klarowny i elegancki sposób w rozprawie doktorskiej. Część materiału została już opublikowana w czasopiśmie z listy JCR (*Crystal Growth & Design*) oraz przedstawiona na dwóch europejskich konferencjach krystalograficznych (*ECM30 i ECM31*). Wyniki badań otrzymane przez Pana mgr. P. Rzepińskiego mogą służyć jako inspiracja do podjęcia dalszych badań hydratów.

Biorąc pod uwagę wysoką trudność i obszerny zakres przeprowadzonych badań, wartość uzyskanych wyników i sposób ich przedstawienia w rozprawie, a także opublikowanie już części materiału, wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr. Patryka Rzepińskiego.

Prof. dr hab. Ilona Turowska-Tyrk