



UNIwersytet
Opolski

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Tel. 77 452 71 00

chemia@uni.opole.pl

wch.uni.opole.pl

Opole, 02.09.2019

Dr hab. Krzysztof Ejsmont, prof. UO

Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej

e-mail: Krzysztof.Ejsmont@uni.opole.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Patryka Rzepińskiego

“Hydraty wybranych chiralnych i racemicznych amin alifatycznych – wpływ centrum stereogenicznego na sieć cząsteczek wody. Badania strukturalne, spektroskopowe i termiczne” - wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Michała Ksawerego Cyrańskiego oraz dra Łukasza Dobrzyńskiego w Pracowni Chemii Teoretycznej i Strukturalnej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Jedną z bardziej dynamicznie rozwijających się dziedzin Krystalochemii jest inżynieria kryształów, której przedmiotem badań jest poznanie charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych w kontekście ich wpływu na upakowanie cząsteczek w kryształach, by następnie bazując na zasobach zgromadzonej wiedzy móc projektować struktury krystaliczne nowych materiałów o zadanych właściwościach fizycznych i chemicznych. Obok oddziaływań międzycząsteczkowych istotną rolę w tworzącej się strukturze ciała stałego, odgrywają również takie czynniki jak sposób i warunki prowadzenia krystalizacji oraz użyte do tego celu rozpuszczalniki. Wśród wielu materiałów znajdujących duże zainteresowanie współczesnej inżynierii materiałowej, niewątpliwie zaliczyć należy hydraty oraz klatraty. Te pierwsze stanowią układy, w których woda stanowi medium zachodzących procesów fizykochemicznych, lokując się podczas procesu krystalizacji w tworzącej się sieci krystalicznej. Klatraty natomiast to układy typu „gospodarz-gość”, a do jednych z bardziej rozpowszechnionych połączeń tego rodzaju można zaliczyć układy, w których rolę „gospodarza” pełni woda a „gościem” są na przykład atomy

helowców czy cząsteczki metanu. Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska mgra Patryka Rzepińskiego śmiało podejmuje tematykę badania struktur hydratów tworzonych przez różnego rodzaju aminy ze szczególnym uwzględnieniem określenia roli centrum stereogenicznego na formowanie się sieci cząsteczek wody w tych układach.

Recenzowana dysertacja posiada układ klasyczny i obejmuje nieco ponad 300 stron. Składają się na nią: wstęp, część literaturowa, eksperymentalna, podsumowanie, streszczenie w języku angielskim (nie ujęte w spisie treści), dodatek z danymi eksperymentalnymi oraz bibliografia zawierająca 219 cytowanych pozycji literaturowych. W treści pracy znajdują 223 rysunki oraz 88 tabel, z czego 31 w dodatku.

Wstęp pracy zawiera informacje na temat różnorodności i bogactwa struktur krystalicznych wody, jak również tworzonych przez nią klatratów zawierających między innymi metan, dwutlenek węgla czy azot. W dalszym części wstępu Autor wskazuje na możliwości zastosowania cząsteczki wody jako potencjalnego czynnika do tworzenia wiązań wodorowych w inżynierii kryształów. Część literaturową rozpoczyna rozdziałem, w którym omawia główne zagadnienia i kierunki badawcze obejmujące inżynierię kryształów. Kolejny rozdział tej części skupia się na wodzie, jako jednym z najpospolitszych związków chemicznych występujących na Ziemi, zwracając szczególną uwagę na wyjątkowość wielu jej właściwości fizycznych. Autor porównuje wybrane właściwości fizyczne wody z analogicznymi połączeniami pierwiastków, jak nazywa grupy IV i VI; poprawnie są to odpowiednio grupa 14 i 16 układu okresowego. W kolejnych rozdziałach tej części pracy odnaleźć można kompendium wiedzy na temat: wiązań wodorowych wraz ze sposobem ich opisu i charakterystyki; odmian polimorficznych lodu; klatratów i hydratów. W końcowych rozdziałach tej części pracy, Autor omawia metody i techniki, które planowane są jako narzędzia badawcze do zrealizowania zamierzonych celów, tj. krystalizacja *in situ*, dyfraktometria rentgenowska monokryształów i proszkowa, spektroskopia Ramana oraz skaningowa kalorymetria różnicowa. Stwierdzam, iż ta część rozprawy w sposób bardzo ciekawy przedstawia rozwój oraz obecne możliwości inżynierii kryształów, a także aktualny stan wiedzy na temat klatratów i hydratów czy odmian

polimorficznych lodu. Zachęca tym samym czytelnika do dalszej lektury rozprawy i w pewnym sensie nie pozostawia wątpliwości jakie będą główne cele rozprawy doktorskiej.

Część eksperymentalną rozprawy rozpoczynają rozdziały opisujące szczegółowo cel pracy, metodykę badań, materiał badawczy oraz aparaturę pomiarową zastosowaną do realizacji zamierzonych celów. Jako cel pracy postawiono sobie otrzymanie kryształów amin i ich hydratów stosując technikę krystalizacji *in situ*, a następnie wyznaczenie ich struktury krystalicznej. Do badań wybrano: pierwszorzędowe aminy alifatyczne nasycone i nienasycone, drugo- i trzeciorzędowe aminy alifatyczne nasycone, pierwszo- i drugorzędowe aminy cykliczne, oraz alifatyczne chiralne aminy pierwszorzędowe i cykliczne chiralne aminy drugorzędowe. W sumie 34 aminy, które w warunkach normalnych są cieczeniami. Śmiało można stwierdzić, iż postawiony cel pracy to bardzo ambitna próba przekroczenia kolejnych granic w dziedzinie inżynierii krystalicznej. W dalszym ciągu tej części rozprawy Autor zamieszcza analizę statystyczną w oparciu o zasoby krystalograficznej bazy danych Cambridge Structural Database (CSD), motywów wiązań wodorowych w strukturach chiralnych. Po przeanalizowaniu 5042 struktur krystalicznych, Autor sklasyfikował 5056 motywów wiązania wodorowego, które następnie posegregował w zależności od ich wymiarowości oraz przyporządkował do odpowiedniej klasy: skończonych łańcuchów (D), izolowanych pierścieni (R), nieskończonych łańcuchów (C), nieskończonych wstęp (T), nieskończonych warstw (L) oraz będących poza wcześniej wymienionymi klasami (U). Dodatkowo, dla potrzeb niniejszej rozprawy doktorskiej, Autor wprowadził symbolikę struktur trójwymiarowych (3D) oznaczając je literą S. Zestawienie statystyczne analizowanych motywów wiązania wodorowego pokazało, iż najwięcej znanych struktur (81%) zawiera motyw zerowego wymiaru (0D), natomiast najmniej struktur jest z motywami trójwymiarowymi (3D), bo tylko 17 (w Tabeli 7 jest ich 16), co stanowi 0,3%. Tylko w czterech strukturach każda cząsteczka wody otoczona jest przez trzy inne cząsteczki wody. Przeprowadzona analiza statystyczna motywów wiązań wodorowych, dodatkowo uzasadnia celowość podjętych prac badawczych niniejszej rozprawy doktorskiej. Kolejnych 171 stron części eksperymentalnej zajmują

wyniki prac obejmujących krystalizację, eksperyment dyfrakcyjny oraz opisy struktur krystalicznych wraz ze sposobem udokładniania problemu nieporządku (w przypadku gdy takowy miał miejsce w strukturze krystalicznej), analizy widm Ramana i różnicowej kalorymetrii skaningowej (jeżeli zostały wykonane). Opisy te dla każdej grupy badanych amin Autor kończy krótkim podsumowaniem, co z punktu widzenia czytelnika, jest bardzo ważnym elementem, który systematyzuje uzyskane wyniki i na ich bazie formułuje wstępne obserwacje i prawidłowości. W ostatnim rozdziale tej części Autor posługując się wektorowym modelem odchyień od centrosymetryczności sieci cząsteczek wody w chiralnych hydratách, proponuje procedurę pozwalającą na ilościową ocenę odstępstw tej sieci od centrosymetryczności w otrzymanych strukturach i określenia jak bardzo pozycje atomów tlenu, które w przypadku obecności środka symetrii powinny być równoważne.

Do najważniejszych sukcesów i osiągnięć eksperymentalnych zawartych w rozprawie doktorskiej mgra Patryka Rzepińskiego zaliczyć należy wykrycie i wyznaczenie struktur krystalicznych 15 z 34 wybranych amin oraz 54 ich hydratów, w których uporządkowana sieć cząsteczek wody występowała jedynie w sześciu strukturach centrosymetrycznych i czterech chiralnych. Świadczy to również o tym, iż wybrana technika krystalizacji *in situ*, okazała się bardzo trafnym wyborem w zaplanowanych badaniach. Zauważyć jednak należy, iż ta technika krystalizacji może wymagać wcześniejszego osuszania lub/i oczyszczania substancji użytych do krystalizacji, jak na przykład, w przypadku niniejszej rozprawy, cyklopropylometyloamina czy 3-aminopropyn. Tylko 10 z przebadanych amin nie utworzyły kryształów hydratów w warunkach eksperymentalnych. Otrzymane kryształy hydratów zawierały od 0,5 do nawet 16 cząsteczek wody przypadających na jedną cząsteczkę aminy. W strukturach tych topologia sieci cząsteczek wody była zróżnicowana, począwszy od 0D poprzez 1D i 2D do 3D. Struktury niektórych otrzymanych hydratów wykazywały indukowane temperaturowo przejścia fazowe. Również zmiana warunków procesu krystalizacji prowadziła do otrzymania innych odmian polimorficznych hydratów. Na bazie tak obszernych zasobów eksperymentalnych Autor formułuje wiele ważnych wniosków,

które w mojej opinii stanowią „milowy krok” w inżynierii krystalicznej hydratów tworzonych przez aminy. Do najważniejszych zaliczyłbym stwierdzenie prawidłowości pomiędzy ilością cząsteczek wody w hydratách a typem motywu strukturalnego występującego w kryształach. Równie ważne wnioski dotyczą zależności pomiędzy strukturą molekularną aminy a jej podatnością do tworzenia kryształów hydratów, czy ustalenie korelacji pomiędzy strukturą krystaliczną hydratu a jego trwałością i temperaturą topnienia. Godne podkreślenia i uwagi są też wnioski dotyczące wpływu chiralności oraz budowy aminy na symetrię oraz stechiometrię powstającego hydratu. Wymienione powyżej osiągnięcia badawcze nie wyczerpują w pełni walorów poznawczych recenzowanej rozprawy doktorskiej, w której znajduje się jeszcze wiele innych starannie przeprowadzonych analiz naukowych, dzięki którym pracę tą czyta się jak bardzo dojrzałe opracowanie naukowe.

Podsumowując, należy stwierdzić, iż wyniki oraz wnioski zawarte w recenzowanej rozprawie doktorskiej wskazują, że postawione cele pracy zostały w pełni zrealizowane a mgr Patryk Rzepiński bardzo dobrze opanował posługiwanie się nowoczesnymi technikami badawczymi i posiadał umiejętność sprawnego prowadzenia pracy naukowej wraz z wnikliwą analizą i interpretacją uzyskanych wyników.

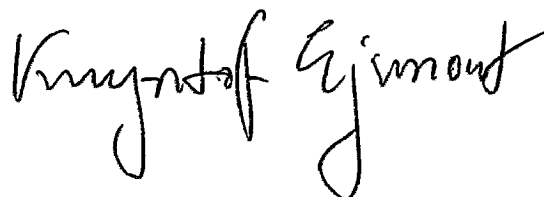
Należy również podkreślić wysoki poziom i umiejętności edytorskie Autora recenzowanej rozprawy doktorskiej, w której doszukałem się jedynie kilku drobnych usterek, poniżej kilka przykładów:

- (i) w spisie treści - jest 2.11.4 3-Aminopirolidyna (XXXXIV) a powinno być 2.11.4 3-Aminopirolidyna (XXXIV);
- (ii) str.55 – tzw. „literówka” w tytule rozdziału 2.4;
- (iii) niefortunne sformułowanie między innymi na str. 73 „tert-pentyloamina, podczas chłodzenia szkli się”;
- (iv) na str. 133 linia 14 od góry - brak kropki kończącej zdanie, w podpisie do Rys. 111 we wzorze wody;
- (v) niewłaściwie zapisane symbole grup przestrzennych – np. na str. 68 linia 6 od góry, str. 95 linia 12 od dołu;

(vi) na str. 227 omyłkowo dwa akapity zatytułowano jako opis struktury krystalicznej.

Reasumując, mgr Patryk Rzepiński przedstawił w swojej rozprawie doktorskiej wiele nowych i oryginalnych wyników badań, które pozwoliły na sformułowanie wartościowych wniosków. Wobec powyższego stwierdzam, że rozprawa doktorska mgra Patryka Rzepińskiego spełnia warunki określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz Rozporządzenia MNiSW z dnia 22 września 2011 roku i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie mgra Patryka Rzepińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę fakt, iż jest to praca wysoce nowatorska, będąca efektem głębokich przemyśleń, analiz i systematycznych badań oraz mając na uwadze jej wysoki poziom naukowy, wnioskuję dodatkowo do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgra Patryka Rzepińskiego, uzasadnienie wniosku stanowi osobny dokument.





UNIwersytet
Opolski

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Tel. 77 452 71 00

Faks 77 452 71 01

chemia@uni.opole.pl

www.chemia.uni.opole.pl

Opole, 02.09.2019

Dr hab. Krzysztof Ejsmont, prof. UO

Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej

e-mail: Krzysztof.Ejsmont@uni.opole.pl

UZASADNIENIE WNIOSKU O WYRÓZNIENIE

rozprawy doktorskiej mgr. Patryka Rzepińskiego

“Hydraty wybranych chiralnych i racemicznych amin alifatycznych – wpływ centrum stereogenicznego na sieć cząsteczek wody. Badania strukturalne, spektroskopowe i termiczne” - wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Michała Ksawerego Cyrańskiego oraz dra Łukasza Dobrzyńskiego w Pracowni Chemii Teoretycznej i Strukturalnej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Inżynierię kryształów śmiało można zaliczyć do jednej z najprężniej rozwijających się dziedzin Krystalochemii. Przedmiotem jej badań, jest między innymi, poznanie charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych w kontekście ich wpływu na upakowanie cząsteczek w kryształach, a następnie bazując na zgromadzonych zasobach wiedzy, projektować struktury krystaliczne nowych materiałów o zadanych właściwościach fizycznych i chemicznych.

Rozprawa doktorska mgr. Patryka Rzepińskiego bardzo ambitnie podejmuje tematykę badania struktur hydratów tworzonych przez różnego rodzaju aminy z szczególnym uwzględnieniem określenia roli centrum stereogenicznego na formowanie się sieci cząsteczek wody w tych układach. Do najważniejszych sukcesów i osiągnięć eksperymentalnych niniejszej rozprawy doktorskiej zaliczyć należy wykrycie i wyznaczenie struktur krystalicznych 15 z 34 wybranych amin oraz 54 ich hydratów, w których uporządkowana sieć cząsteczek wody występowała jedynie w sześciu strukturach centrosymetrycznych i czterech

chiralnych. Świadczy to również o tym, iż wybrana technika krystalizacji *in situ* okazała się bardzo trafnym wyborem w zaplanowanych badaniach. Na bazie tak obszernych zasobów eksperymentalnych Autor formułuje wiele ważnych wniosków, które w mojej opinii stanowią „milowy krok” w inżynierii krystalicznej hydratów tworzonych przez aminy. Do najważniejszych zaliczyłbym stwierdzenie prawidłowości pomiędzy ilością cząsteczek wody w hydratách a typem motywu strukturalnego występującego w kryształach. Równie ważne wnioski dotyczą zależności pomiędzy strukturą molekularną aminy a jej podatnością do tworzenia kryształów hydratów oraz struktury krystalicznej hydratu a jego trwałością i temperaturą topnienia. Godne podkreślenia i uwagi są też wnioski dotyczące wpływu chiralności oraz budowy aminy na symetrię oraz stechiometrię powstającego hydratu.

Podsumowując, należy stwierdzić, iż wyniki oraz wnioski zawarte w recenzowanej rozprawie doktorskiej wskazują, że postawione cele pracy zostały w pełni zrealizowane a mgr Patryk Rzepiński na bardzo wysokim poziomie opanował posługiwanie się nowoczesnymi technikami badawczymi i posiadał umiejętność sprawnego prowadzenia pracy naukowej wraz z wnikliwą analizą i interpretacją uzyskanych wyników. Wnioskuje zatem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgra Patryka Rzepińskiego.

Krzysztof Giamont