

Prof. dr hab. Leszek Z. Ciunik
Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
Tel. 71 375 7239
e-mail: leszek.ciunik@chem.uni.wroc.pl

Wrocław, dnia 10 czerwca 2019 r.

Ocena dorobku i osiągnięcia naukowego pt. *Badania strukturalne kryształów nieuporządkowanych ze szczególnym uwzględnieniem hydratów amin alifatycznych* pana dra Łukasza Dobrzyckiego z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego zgłoszonego w ramach postępowania habilitacyjnego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne

Ocena formalna

W związku z otwartym na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego postępowaniem habilitacyjnym pana dr Łukasza Dobrzyckiego, otrzymałem do recenzji zestaw dokumentów, w tym cykl publikacji powiązanych tematycznie, zgodny z Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora.

Pan dr Łukasz Dobrzycki ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w 2001 r. wykonując pracę dyplomową pod kierunkiem prof. Krzysztofa Woźniaka zatytułowaną *Struktura syntetycznych granatów glinowo – itrowych podstawianych jonami Er i Yb*. W latach 2005-2009 był zatrudniony na Wydziale Chemii UW na etacie inż.-techn. W 2009 r. również pod kierunkiem prof. Krzysztofa Woźniaka obronił rozprawę doktorską pt. *On Crystal Structures of Inorganic-Organic Hybrid Salts with Layered and Rod Architecture Type*. W latach 2009-2010, w ramach stypendium FNP *Kolumb* przebywał na 15-to miesięcznym stażu naukowym w grupie wybitnego uczonego prof. Rolanda Boese na Wydziale Chemii Uniwersytetu Duisburg-Essen, następnie przebywał na 3-miesięcznym stażu podoktorskim w grupie prof. Michała Cyrańskiego a po jego ukończeniu został przyjęty na etat adiunkta Wydziału Chemii UW gdzie pracuje do chwili obecnej.

Ogólny dorobek naukowy pana dr Łukasza Dobrzyckiego obejmuje 73 publikacje w czasopismach z listy filadelfijskiej. Sumaryczny współczynnik wpływu publikacji wynosi ok. 224. Wszystkie prace były cytowane 535 razy (bez autocytowań), indeks Hirscha wynosi 13. Wyniki badań prezentował również na licznych międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych w formie komunikatów posterowych oraz ustnych. Warto odnotowania są dwa wykłady na zaproszenie na konferencjach międzynarodowych i trzy na

krajowych. Należy również podkreślić, że badania naukowe realizował jako kierownik pięciu projektów badawczych (*Iuventus Plus*, grant BST Wydziału Chemii UW, *Kolumb FNP*, *Homing Plus FNP*, *Sonata Bis 6* NCN) i raz jako główny wykonawca. Habilitant posiada nagrody za działalność naukową. Wśród nich należy wyróżnić nagrodę im. Włodzimierza Kołosa za najlepszą pracę doktorską (2009) oraz nagrodę im. Wiktora Kemuli (2017).

Na dorobek naukowy zgłoszony w ramach postępowania habilitacyjnego składa się cykl 8 oryginalnych artykułów opublikowanych w *Crystal Growth & Design* (IF \approx 4.0) - 4 prace oraz po jednej w *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* (IF \approx 1.3), *Zeitschrift für Kristallographie – NCS* (IF \approx 0.15), *CrystEngComm* (IF \approx 3.9) oraz *Angewandte Chemie-International Edition* (IF \approx 11.7) o sumarycznym współczynniku wpływu ok. 33 i liczbie cytowań 49. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że w siedmiu z ośmiu zgłoszonych artykułów pan Doktor jest autorem korespondencyjnym. Uwagę zwraca bardzo obszerny i interesujący artykuł **H6** opublikowany w *Angewandte Chemie-International Edition*, **2015**, 54, 10138-10144 pt. *Towards Clathrates: Frozen States of Hydration of tert-Butylamine*.

Pan dr Łukasz Dobrzycki był siedmiokrotnie promotorem i trzykrotnie opiekunem prac magisterskich. Prowadzi zajęcia dydaktyczne z krystalografii. Na swoim wydziale prowadzi również działalność popularyzatorską.

Ocena osiągnięcia naukowego

Jak wyżej wspomniałem, dr Łukasz Dobrzycki w ramach wniosku habilitacyjnego zgłosił osiągnięcie naukowe pt. *Badania strukturalne kryształów nieuporządkowanych ze szczególnym uwzględnieniem hydratów amin alifatycznych*. Aby przybliżyć wszystkim problemy, których mógł się spodziewać Habilitant w trakcie realizacji badań warto je zwięźle skomentować.

Od stu lat krystalograficzne badania strukturalne odkrywają przed nami wewnętrzną budowę kryształów, zazwyczaj kojarzonych z określoną symetrią i uporządkowaniem, które uważa się za ich atrybuty. Dla takich kryształów stworzono procedury matematyczne umożliwiające rozwiązywanie ich struktur. Dość szybko jednak się okazało, że pewna grupa kryształów tym procedurom się nie poddaje. Pojedyncze struktury udawało się rozwiązać stosując indywidualne metody obliczeniowe. Tak poznano budowę kryształów pozbawionych symetrii translacyjnej lub posiadających budowę nieuporządkowaną. We wszystkich przypadkach o sukcesie badaczy decydowała wiedza i ich intuicja. Ta ostatnia jest szczególnie przydatna w badaniach kryształów o nieuporządkowanej budowie. Aby krótko zarysować problem badań struktury kryształu nieuporządkowanego przed którym stoi eksperymentator, wystarczy wyobrazić sobie wiedzę o wakacjach naszych dzieci na podstawie fotografii powstałej z nałożenia wszystkich zdjęć z tego okresu. Inna grupa trudności mogła wynikać z nietrwałości badanych kryształów w temperaturze pokojowej. Zdecydowana większość hydratów alifatycznych alkoholi czy amin w warunkach pokojowych jest cieczami. Odpowiednie do badań strukturalnych monokryształy można otrzymać *in situ* na dyfraktometrze. Wymaga to budowy skomplikowanego zestawu do krystalizacji w niskich temperaturach oraz umiejętnego doboru warunków eksperymentu. O tym, że są to badania wymagające dużych umiejętności może świadczyć mała liczba artykułów naukowych z tego obszaru wiedzy.

Głównym celem badań Habilitanta było otrzymanie jak największej liczby kryształów nowych hydratów: *tert*-butyloaminy, tetrahydrofuranu, pirolidyny, *tert*-butanolu,

cyklobutyloaminy oraz skompletowanie wiedzy na temat ich budowy. Ponieważ w kryształach tych związków Habilitant spodziewał się występowania zjawiska nieuporządkowania, aby zilustrować jego wpływ na wskaźnik rozbieżności, dołączył wyniki badań nieuporządkowanych struktur polimorfów alizaryny oraz hydratu dichlorku 4,4'-bipiperidyniowego. Zaprezentował również doskonale uporządkowaną strukturę kryształów chlorowodoru 1,8-bis(dimetyloamino)naftalenu zawierającego kation $[H_5O_2]^+$ dla których wykonano obliczenia map gęstości elektronowej. Badania te mają charakter poznawczy i należą do grupy badań podstawowych. W dalszej części recenzji krótko ustosunkuję się do prezentowanych wyników w kolejności ich ukazywania się w *Autoreferacie*.

Prezentację wyników Habilitant rozpoczął od dwóch polimorficznych odmian kryształów alizaryny, opisanych w pracy **H7**. Kryształy pierwszej odmiany, centrosymetrycznej (wcześniej uważanej za niecentrosymetryczną), otrzymał tak jak opisano w literaturze (Ref.46) - metodą sublimacji. Kryształy odmiany drugiej, niecentrosymetrycznej (wcześniej nie znanej), podczas krystalizacji z toluenu. Krystalizując alizaryna nie tworzy hydratów, mimo to jej cząsteczki w kryształach obu polimorfów są mocno nieuporządkowane a same kryształy zbliżone. Dzięki odkryciu modelu nieporządku i uwzględnieniu zbliżenia kryształów, w artykule przedstawiono dokładnie wyznaczoną budowę obu odmian polimorficznych. Uzyskane wyniki oraz ich interpretacja znacznie przerastają to co napisali dotychczas inni autorzy na ten temat.

Kolejny fragment *Autoreferatu* dotyczy hydratu dichlorku 4,4'-bipiperidyniowego opublikowanego w pracy **H3**. Ukazała się ona w *Zeitschrift für Kristallographie – NCS*. Moim zdaniem wymaga ona szerszego komentarza. Na końcowych etapach rozwiązywania struktury kryształu Autor zauważył na różnicowej mapie gęstości elektronowej maksimum o wysokości ok. $0.7 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Ponieważ znajdowało się między dwoma jonami chloru a jego położenie odpowiadało geometrii ewentualnych wiązań wodorowych O-H...Cl uznano, że może to być cząsteczka wody. Założenie było logiczne ale powinno zostać potwierdzone innymi metodami eksperymentalnymi, np. tak jak robiono to w kolejnych omawianych badaniach. Jedyny proces weryfikacji, na który zdecydowali się jednak autorzy polegał na dalszym udokładnianiu struktury. Przyjęto wówczas, że maksimum to odpowiada atomowi tlenu położonemu na osi dwukrotnej (pozycja $8d$ w grupie przestrzennej nr 64) co doprowadziło do obliczenia jego czynnika obsadzenia pozycji równego 0.02 (dane z pracy **H3**). Mogłoby to oznaczać, że w całej komórce elementarnej znajduje się statystycznie 0.16 cząsteczki wody. Ponieważ są w niej cztery cząsteczki dichlorowodoru ($Z=4$) to na jedną mogłoby przypadać 0.04 molekuły wody. Tak więc poprawny wzór powinien mieć ewentualnie postać $C_{10}H_{22}N_2Cl_2 \cdot 0.04H_2O$ a nie jak podano w artykule oraz w *Autoreferacie* $C_{10}H_{22}N_2Cl_2 \cdot 0.12H_2O$. Liczba cząsteczek wody we wzorze związku byłaby marginalnym, mało istotnym błędem interpretacyjnym gdyby głównym naszym „bohaterem” był dichlorek 4,4'-bipiperidyniowy. Habilitant zbudował jednak teorię dotyczącą wolnych przestrzeni w strukturze, bazując na nie udowodnionym w żaden sposób założeniu o obecności wody w kryształach. Dodatkowo, w treści *Autoreferatu* (str. 12) pojawiła się informacja niezgodna z danymi z publikacji i wewnętrznie sprzeczna, ponieważ Habilitant napisał: „o udokładnionym obsadzeniu wynoszącym 0.12(1) i taka właśnie niestechiometryczna liczba cząsteczek wody znajduje się średnio w komórce elementarnej.” Jak napisałem wcześniej, niezgodność polega na tym, że w publikacji **H3** obsadzenie pozycji wynosi 0.02 (bez podania wartości σ) zaś sprzeczność w przypadku nieznanego modelu nieuporządkowania to stwierdzenie, że w tej grupie przestrzennej liczba cząsteczek w komórce elementarnej jest równa czynnikowi obsadzenia pozycji. Zatem, jaka jest prawda?

Kolejną część opisu wyników Habilitant poświęcił badaniom polimorficznych hydratów chlorowodorków 1,8-bis(dimetylamino)naftalenu ($\text{DMANH}^+\text{Cl}^-$ -woda), które opublikowano w pracy **H8**. Z czterech możliwych faz zbadano dwie o uporządkowanej budowie: jedno- i trójskośną. Dla polimorfu pierwszego wykonano dyfrakcyjne badania neutronograficzne oraz obliczenia gęstości elektronowej. Na uwagę zasługuje obecność w kryształach kationu Zundela. Niestety, moim zdaniem, Habilitant miał zbyt mały udział przy powstaniu tej pracy (25%, głównie udział techniczny, Zał. 4) dlatego dziwię się, że ten artykuł został włączony do wniosku habilitacyjnego.

Pięć dalszych artykułów stanowi trzon wniosku habilitacyjnego. To w nich przedstawiono najciekawsze wyniki badań strukturalnych dotyczące związków niskowrzących: alifatycznych amin, alkoholi i THF oraz ich hydratów. W celu ich zbadania należało dysponować odpowiednim zestawem umożliwiającym krystalizację w niskiej temperaturze. Z tą metodologią Habilitant zetknął się pierwszy raz na stażu u prof. Rolanda Boesego a następnie, po pewnym czasie zbudował odpowiedni zestaw, który zastosował w swoim laboratorium. Umożliwił mu on wykonanie badań opisanych w pracy **H6** opublikowanej w *Angewandte Chemie-International Edition*, a publikacja ta zapoczątkowała tematykę hydratów. Ta pierwsza publikacja dotyczyła *tert*-butyloaminy i jej hydratów. Oprócz struktury bezwodnej aminy opisano struktury hydratów o następującej liczbie cząsteczek wody: $1/4$, 1, $7^1/4$, $7^3/4$, $9^3/4$, 11 i 17, które tworzą różnorodne klatki układające się w interesujące struktury. W pracy **H5** dr Dobrzycki przedstawił wyniki badań struktury THF-u zamkniętego w klatracie utworzonym z cząsteczek wody oraz cztery struktury pirolidyny i cztery jej hydratów ($1/2$ i 6 wodnych). Podobnie jak poprzednio, woda tworzy w tych kryształach interesujące struktury w których również uczestniczą cząsteczki aminy poprzez sieć wiązań wodorowych. W celu identyfikacji zmian w kryształach podczas przejść fazowych wykorzystywano spektroskopię Ramana. Uzupełnieniem badań przedstawionych w pracy **H6** była analiza strukturalna kryształów dekahydratu *tert*-butanolu opublikowana w pracy **H2**. Jak wynika z opisu, było to jedno z trudniejszych wyzwań krystalograficznych ponieważ kryształy należało otrzymywać na dyfraktometrze w krótkim okresie czasu a w trakcie krystalizacji rosły oligokryształy. Uważam, że wyodrębnienie z gęstwin ich obrazu dyfrakcyjnego sieci odwrotnej dekahydratu jest wynikiem spektakularnym. Co więcej, udokładnienie tej struktury krystalicznej do wskaźnika rozbieżności 8% jest autentycznym sukcesem. Wykorzystując dane dla *tert*-butyloaminy i *tert*-butanolu Habilitant przedstawił ciekawą zależność gęstości kryształów od liczby molekuł wody. Uważam, że zaproponowane w tej monoautorskiej pracy wnioski mogą na stałe wejść do obiegu naukowego.

W pracy **H4** Habilitant przedstawił wyniki badań cyklobutyloaminy i jej hydratów. Przed przystąpieniem do badań znana była struktura tylko hemihydratu. Szesnaście nowych kryształów otrzymano na dyfraktometrze metodą *in situ*. W przypadku hydratów liczby cząsteczek wody przypadające na cyklobutyloaminę wynosiły 1, $6^3/7$, $7^1/2$ oraz $9^1/2$. Stwierdzono, że można je podzielić na dwie grupy: o mniejszej i większej zawartości wody. Pierwsze mają struktury uporządkowane, drugie są częściowo nieuporządkowane a cząsteczki wody tworzą sieci 3D.

Ostatni artykuł omawiany w *Autoreferacie*, **H1**, dotyczy badań piperydyny i jej hydratów. Zbadano struktury kryształów hydratów, w których liczba cząsteczek wody wynosiła $1/2$, 2, $8^1/10$, $9^3/4$ i 11. Wykonano również analizę ich widm Ramana. W opublikowanej pracy wykonano różnorodne porównania znanych struktur hydratów. Przedstawiono struktury krystaliczne związków wpływające organizująco lub dezorganizująco

na strukturę wody w roztworach. Pod tym kątem przeprowadzono również dyskusję uwzględniając znany od dawna szereg liotropowy.

Inne badania

Po obronie rozprawy doktorskiej, oprócz ośmiu omówionych wyżej prac Habilitant został współautorem 44 artykułów naukowych oraz jednego uzupełnienia. 14 z nich ukazało się w czasopiśmie o współczynniku wpływu powyżej 4, w pięciu dr Łukasz Dobrzycki ocenia swój udział od 25 do 85%. Czasopismami z dolnych kwartyli swoich grup o bardzo wysokich współczynnikach wpływu były *Angewandte Chemie-International Edition*, *Energy & Environmental Science* oraz *Chemical Communications*. W zdecydowanej większości Jego wkład pracy polegał na wykonaniu pomiarów dyfraktometrycznych, określeniu struktury krystalicznej związku oraz przygotowaniu części manuskryptu dotyczącej badań rentgenostrukturalnych. Habilitant był również inicjatorem badań dyfrakcyjnych z wykorzystaniem detektora PHOTON 100 firmy Bruker oraz autorem korespondencyjnym publikacji w *Acta Crystallographica B* (poz. 29, Załącznik 4). Celem badań było sprawdzenie możliwości stosowania kamery CMOS do wysokorozdzielczych pomiarów dyfrakcyjnych. Wyniki były zgodne z danymi uzyskanymi przez innych autorów w ramach eksperymentu wykonanego z użyciem promieniowania synchrotronowego. Czytając artykuł zauważyłem, że jej Autor stosował nieodpowiednią nazwę angielską dla badanych kryształów – ammonium tetraoxalate dihydrate, która nie jest adekwatna do ich składu. Poprawna nazwa brzmi ammonium hydroxalate oxalic acid dihydrate.

Uwagi końcowe

Przedstawiony mi do recenzji *Autoreferat* prezentuje niezwykle ciekawe i trudne eksperymentalnie aspekty nowoczesnych badań z zakresu krystalochemii hydratów, ale niestety ma też pewne wady. Spośród ośmiu artykułów zgłoszonych jako osiągnięcie naukowe we wniosku habilitacyjnym – jedna publikacja (**H3**) nie dorównuje pozostałym ani współczynnikiem wpływu czasopisma ($IF \approx 0.15$) ani poziomem wykonanych badań ani interpretacją wyników, a w drugiej (**H8**) Habilitant ma zbyt mały udział aby można było Mu przypisać wiodącą rolę. Pozostałe prace reprezentują niezwykle wysoki, rzadko spotykany poziom naukowy. Opisano w nich bardzo szeroki zakres wykonanych badań strukturalnych nietrwałych form krystalicznych. Sądzę, że nazwisko Habilitanta już na zawsze będzie łączone w literaturze światowej z badaniami hydratów amin i alkoholi alifatycznych. Mam tu na myśli nie tylko pracę w czasopiśmie o najwyższym współczynniku wpływu **H6** ale również uogólnienia podsumowujące większość uzyskanych wyników opublikowane w monoautorskim artykule **H2**.

W podsumowaniu dorobku należy również podkreślić jego wyjątkowość wynikającą z determinacji i umiejętności technicznych Habilitanta. Na ten temat możemy przeczytać obszerną opinię prof. Rolanda Boese dołączoną do oświadczeń autorów pracy **H6** w Załączniku 5. Prof. Boese pisze m.in.: *W latach 2009/2010 dr Dobrzycki dołączył do mojej grupy, zapoznał się z technikami krystalizacji 'in situ' i pracą nad hydratami i klatratami. Następnie dr Dobrzycki bardzo umiejętnie udoskonalił techniki w laboratoriach Krystalografii w Warszawie i kontynuował pracę w tym samym zakresie. Po odkryciach dotyczących wspomnianych związków, w mojej grupie nastąpiło ogromne rozszerzenie tych badań. Stanowią one początek znaczących osiągnięć w zrozumieniu genezy klatratów hydratów gazowych, grupy związków o szerokim i ogromnym znaczeniu dla badań*

podstawowych w geochemii, zastosowań przemysłowych o dużym potencjale ekonomicznym w zakresie produkcji energii, a także o dużym znaczeniu dla ekologii.

Dr Łukasz Dobrzycki posiadał również inną ważną umiejętność – zdobywania grantów. Obecny - *Sonata Bis 6* zapewnia Mu finansowanie badań jeszcze przez trzy lata.

Reasumując uważam, że Habilitant zrealizował postawione przed sobą cele, jest w pełni ukształtowanym uczonym. Posiada znaczny i wartościowy dorobek naukowy. W związku z powyższym stwierdzam, że pan dr Łukasz Dobrzycki spełnia ustawowe wymagania stawiane kandydatom podczas ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie – nauki chemiczne. Wnoszę o dopuszczenie Go do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

