



Poznań, 19 czerwca, 2019 r.

**Recenzja osiągnięcia naukowego i dorobku naukowego dr Łukasza Dobrzyckiego  
w związku z postępowaniem habilitacyjnym prowadzonym na Wydziale Chemii  
Uniwersytetu Warszawskiego**

**1. Krótka charakterystyka Habilitanta**

Dr Łukasz Dobrzycki uzyskał tytuł magistra chemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w 2001, a doktorat obronił na tym samym Wydziale w styczniu 2009 r. Promotorem zarówno jego pracy magisterskiej jak i jego rozprawy doktorskiej był prof. dr hab. Krzysztof Woźniak. Jako stypendysta Fundacji Nauki Polskiej, przebywał w okresie od sierpnia 2009 r. do października 2010 r. na 15-miesięcznym stażu podoktorskim na Uniwersytecie w Essen, RFN. Od marca 2011 r. jest zatrudniony na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego na stanowisku adiunkta. Jest Laureatem nagrody Wydziału Chemii UW za studia i za pracę doktorską oraz Nagrody im. Włodzimierza Kołosa za najlepszą pracę doktorską wykonaną na Wydziale Chemii UW (2009) i Nagrody Naukowej Wydziału Chemii UW im. Wiktora Kemuli (2017 r.)

**2. Formalna charakterystyka osiągnięcia naukowego**

Podstawą wszczęcia postępowania habilitacyjnego jest cykl 8 prac pod tytułem „*Badania strukturalne kryształów nieuporządkowanych ze szczególnym uwzględnieniem hydratów amin alifatycznych*” oraz 32 stronicowy autoreferat w języku polskim i jego odpowiednik w języku angielskim, zawierający spis publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego, z wyszczególnionym wskaźnikiem cytowań (IF) dla danego czasopisma i jego punktacji według MNiSW, zwięzłe przedstawienie głównych tez oraz bibliografię obejmującą 77 pozycji (zał. nr 3). Do wniosku habilitacyjnego dr Łukasz Dobrzycki dołączył 21 oświadczeń 12 współautorów (zał. nr 5) jasno określających wkład każdego z nich w powstanie artykułu. Kopie publikacji będących podstawą wszczęcia postępowania habilitacyjnego zamieszczone zostały w załączniku nr 6. Z oświadczeń współautorów wynika, że dr Łukasz Dobrzycki był odpowiedzialny za niskotemperaturową krystalizację *in situ*, proces rejestracji danych dyfrakcyjnych, za rozwiązanie i udokładnienie struktury kryształów oraz za ilustrację i

częściowo za interpretację uzyskanych wyników. Prace stanowiące podstawę do wszczęcia procedury habilitacyjnej zostały opublikowane w latach 2010-2019 w czasopismach o obiegu międzynarodowym o wskaźnikach cytowań od 0,152 do 11,709, z wysoką średnią wynoszącą 4,231. Za wyjątkiem jednej monoautorskiej publikacji w *Zeitschrift für Kristallographie*, pozostałe artykuły wchodzące w skład osiągnięcia naukowego są zespołowe, a liczba autorów waha się w granicach od 2 do 6. W sześciu artykułach Habilitant określił swój procentowy udział na nie mniejszy niż 70%, w pozostałych dwóch na 25%. W czterech z tych publikacji dr Łukasz Dobrzycki jest pierwszym autorem, a w sześciu autorem do korespondencji.

### 3. Ocena osiągnięcia naukowego i jego opisu w formie Autoreferatu

Dr Łukasz Dobrzycki wykorzystuje rzadko w świecie stosowaną technikę krystalizacji *in situ* w kapilarze zamontowanej bezpośrednio na głowicy goniometru rentgenowskiego. Krystalizacja jest inicjowana stopniowym schładzaniem próbki w strumieniu zimnego azotu i kontrolowana za pomocą laserowej wiązki promieniowania IR. Na tej drodze Habilitant otrzymał szereg hydratów amin i ich izoelektronowych analogów, o różnej zawartości cząsteczek wody od zera do 17. Związki te w warunkach normalnych są łatwo lotnymi cieczeniami lub łatwo topliwymi ciałami stałymi. Tak otrzymane kryształy hydratów badane były metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej w celu określenia ich budowy na poziomie molekularnym i supramolekularnym. Uzupełnieniem metod dyfrakcyjnych monokryształów były inne metody badawcze ciała stałego takie jak dyfrakcja na materiale proszkowym, różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) oraz spektroskopia ramanowska, które wykorzystywane były do analizy przejść fazowych, tzn. do wyznaczenia temperatury tych przejść i związanych z tym zmian strukturalnych, charakterystyki odmian polimorficznych oraz do określenia mocy wiązań wodorowych.

W prezentowanym cyklu prac opisana została struktura czystej *tert*-butyloaminy i jej 7 hydratów (H6), hydratu klatratowego tetrahydrofuranu (THF) (H5), dwóch odmian polimorficznych pirolidyny oraz jej hemi i heksahydratu (H5), nieznanego dotychczas dekahydratu *tert*-butanolu (H2), cyklobutyloaminy i jej pięciu hydratów (H4), piperydyny i jej pięciu hydratów (H1) oraz uwodnionego chlorku 4,4'-bipiperidyniowego (H3). Otrzymanie monokryształów hydratów badanych związków było kluczowe dla tych badań, a uzyskanie okazów odpowiednich do analizy rentgenograficznej stanowiło poważne wyzwanie. Z niskotemperaturową techniką *in situ*, dr Łukasz Dobrzycki zapoznał się u 'źródła' czyli podczas piętnastomiesięcznego stażu podoktorskiego w laboratorium prof. Ronalda Boese, twórcy tej metody i przeszczepił ją na grunt polski, a ściślej na Uniwersytet

Warszawski. Wysiłki dr. Łukasza Dobrzyckiego nakierowane na otrzymanie nowych hydratów *tert*-butanolu opisane w pracy H2 ilustrują jego determinację i nieprzeciętną pomysłowość na drodze do wytyczonego celu i wskazują, że był on również autorem koncepcji badań. Podobnie jak otrzymywanie monokryształów, również proces rozwiązywania i udokładniania struktury dalece odbiegał od rutynowego. Składały się na to zarówno ograniczenia dotyczące jakości danych pomiarowych (słabe rozpraszanie promieni rentgenowskich przez próbkę i związana z tym mniejsza od oczekiwanej liczba danych pomiarowych) jak i trudności z lokalizacją atomów ze względu na nieporządek, dość powszechnie występujący w badanych kryształach. Modelowanie nieporządku wymagało od Habilitanta odpowiedniej wiedzy, cierpliwości i wyobraźni. Autor dokonał podziału badanych związków na te o niskiej zawartości wody (hemi-, mono- i dihydraty) oraz na te charakteryzujące się dużą zawartością cząsteczek wody podając jednocześnie ogólną charakterystykę każdej z tych grup. O ile w tej pierwszej znajdują się kryształy o uporządkowanej strukturze, zawierające cząsteczki wody albo otoczone cząsteczkami badanego związku, albo zgrupowane w warstwy, to ta druga tworzy kompleksy typu gość/gospodarz z cząsteczkami gościa umieszczonymi w klatkach lub kanałach wodnych. Jak zauważa Habilitant, hydraty wyższych rzędów są często nieuporządkowane, co wiąże on z obecnością wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami gościa i gospodarza lub/i udziałem cząsteczek gościa w tworzeniu sieci gospodarza. Moc tych wiązań dr Łukasz Dobrzycki oceniał analizując widma ramanowskie i dzięki temu był w stanie zauważyć efekt przesłaniania ugrupowania  $\text{NH}_2$  przez fragment *tert*-butylowy. Część klatek przypomina swą budową gazowe klatraty (jak np. hydrat klatratowy tetrahydrofuranu, hydraty piperydyny wyższych rzędów czy niektóre hydraty *tert*-butyloaminy). Jednak Autor nie zalicza tych struktur do klasy hydratów klatratowych, a używa bardziej bezpiecznego terminu semi-klatraty. Tłumaczy to tworzeniem wiązań wodorowych między cząsteczkami gościa i gospodarza, nieobecnych w przypadku gazowych klatratów. Struktura wody obserwowana w części wysoce hydratowanych kryształów jest porównywana przez Autora do budowy lodu w niektórych jego odmianach polimorficznych. Habilitant zauważa również, że hydraty wyższych rzędów przypominają swą dynamiką zachowanie cząsteczek w roztworze. W ostatnio opublikowanym artykule proponuje podział hydratów na kosmotropy, w których struktura cząsteczek wody jest uporządkowana, oraz na chaotropy, charakteryzujące się nieporządkiem nie tylko atomów wodoru, ale i atomów tlenu z cząsteczek wody jak również nieporządkiem typu substytucyjnego.

Podsumowując, do najważniejszych osiągnięć dr. Łukasza Dobrzyckiego zaliczam implementację sprzętu do niskotemperaturowej krystalizacji *in situ*, na dyfraktometrze Brukera D8 Venture w macierzystej uczelni i wykorzystanie tej techniki do otrzymania dotychczas nieznanymi hydratów alkiloamin i ich analogów, przeprowadzenie pomiarów dyfrakcyjnych, rozwiązanie i wymodelowanie struktur krystalicznych oraz poglądową ilustrację otrzymanych wyników. Cykl sześciu artykułów odnoszących się do tych zagadnień (H1-H6) przyczynił się do znacznego pogłębienia wiedzy związanej z rolą cząsteczek wody jako bloków budulcowych w konstrukcji układów supramolekularnych.

Jak wynika z przedstawionej powyżej opinii, moja ocena wagi poszczególnych osiągnięć zawartych w cyklu 8 publikacji stanowiących podstawę do wszczęcia postępowania habilitacyjnego jest różna od tej jaka wynika z tytułu zaproponowanego przez Habilitanta, a mianowicie „*Badania strukturalne kryształów nieuporządkowanych ze szczególnym uwzględnieniem hydratów amin alifatycznych*”. Przede wszystkim badania strukturalne nie są osiągnięciem naukowym, mogą tylko do niego prowadzić. Po drugie w tytule akcent jest położony na zjawisko nieporządku w kryształach, a więc sugeruje, że będzie to osiągnięcie o charakterze metodycznym. W zamysłu Autora praca H8 (z 2010 roku) ma ilustrować idealnie uporządkowane struktury krystaliczne i tym samym stanowić punkt odniesienia dla pozostałych nieuporządkowanych struktur, ale uważam ten zabieg za karkołomny. Podobnie włączenie do cyklu prac powiązanych tematycznie publikacji traktującej o nieporządku w strukturach polimorficznych alizaryny (H7 z 2012 roku) nie wydaje się uzasadnione. Moim zdaniem, to artykuły H1 – H6, opublikowane w ostatnich pięciu latach, stanowią zwarty tematycznie cykl prac z obszaru chemii strukturalnej i inżynierii krystalicznej klatratów i hydratów. Osiągnięcie naukowe w nich zawarte można byłoby zatytułować *Konstrukcja motywów supramolekularnych z udziałem cząsteczek wody i amin alifatycznych oraz ich izoelektronowych analogów* lub też *Konstrukcja hydratów amin alifatycznych i ich hydroksylowych analogów*. Prace te stanowią ważny i oryginalny wkład do badań struktury krystalicznej związków, które w warunkach normalnych są cieczami i które posiadają zdolność do współkrystalizowania z cząsteczkami wody w zróżnicowanych proporcjach. Analiza porównawcza tych struktur przybliżyła nas do określenia okoliczności powstawania gazowych klatratów wody i podjęcia próby wykorzystania tego zjawiska w różnych gałęziach przemysłu. Poza aspektem użytkowym, ma to również znaczenie ekologiczne.

Jak można było oczekiwać, przeważająca część Autoreferatu poświęcona jest strukturze hydratów. We wstępie Autor zwięźle przedstawia ich charakterystykę strukturalną i kryteria podziału. Stosowane tutaj nazewnictwo jest dyskusyjne. I tak nazwa ‘klatraty

hydraty' jest kalką angielskiego wyrażenia 'klatrate hydrates', które dosłownie tłumaczy się na język polski jako 'hydraty klatratowe'. Osobiście zalecałabym stosowanie właśnie tego terminu, gdyż jednoznacznie wskazuje na tę grupę klatratów, które zostały utworzone z cząsteczek wody, stanowią więc specyficzny rodzaj hydratów. Ponadto, radziłabym zrezygnować z bardzo restrykcyjnego definiowania klatratów jako takich układów gość-gospodarz, w których nie występują wiązania wodorowe między cząsteczką hydratowaną a cząsteczkami wody. Ta historyczna definicja podana przez H. M. Powella i stosowana później przez G.A. Jeffrey'a nie znajduje odzwierciedlenia w nazewnictwie IUPAC, a w odniesieniu do badanej grupy związków tylko komplikuje narrację, ze względu na wysokie prawdopodobieństwo występowania wiązań wodorowych między cząsteczkami aminy a cząsteczkami wody. Odnosząc się do struktury chlorku 4,4'-bipiperydyniowego, w którego kryształach na jedną parę jonową przypada 0,12 cząsteczki wody Habilitant dowodzi, że model struktury nie uwzględniający obecności tych śladowych ilości wody jest błędny. Jest to stwierdzenie zbyt radykalne. Bazując wyłącznie na wynikach dyfrakcyjnych nie można w sposób odpowiedzialny rozstrzygnąć, czy obserwowana resztkowa gęstość elektronowa to artefakt czy też ślad obecności cząsteczek wody w lukach o podejrzenie małej objętości ( $18 \text{ \AA}^3$ ). Zazwyczaj autorzy publikacji z wielką ostrożnością interpretują podobne obserwacje podkreślając ograniczenia metod dyfrakcyjnych. Ponadto, za niewłaściwe uważam porównanie gęstości kryształów chlorowodoru 4,4'-bipiperydiny z jej aromatycznym analogiem ze względu na różny charakter chemiczny tych związków i związany z tym różny charakter oddziaływań w kryształach oraz zasadniczą różnicę w masie molowej. Na dodatek nie wiadomo czy w obliczeniach gęstości kryształu uwzględniona została obecność cząsteczek wody.

Do Autoreferatu wkradły się drobne przekłamania, które czuję się zobowiązana wypunktować. I tak:

- węglowodany zawierają węgiel i wodę w stosunku stechiometrycznym 1:1, a nie 2:1 jak twierdzi Autor,
- wskazując na formalną obecność wody w węglowodorach, Autor ma z pewnością na myśli węglowodany,
- zamienne używanie sformułowania cząsteczki i cząstki nie jest uprawnione,
- w przeciwieństwie do języka angielskiego, w języku polskim nie używa się określeń 'wodory' tylko 'atomy wodoru',

Ponadto apeluję, aby stosować polskie nazewnictwo zgodne z zaleceniami Komitetu

Krystalografii PAN zawartymi w słowniku terminów krystalograficznych umieszczonym na stronie Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego. I tak R-factor i R-index tłumaczy się jako ‘wskaźnik rozbieżności’, a nie ‘błąd udokładnienia struktury’ czy też ‘czynnik rozbieżności’.

#### 4. Ocena dorobku naukowego

Dokumentacja przedstawiona w załączniku nr 4 zawiera spis publikacji Habilitanta z wyszczególnionym wskaźnikiem cytowań dla czasopisma, w którym się ona ukazała i jego punktacją według MNiSW. Zabrakło informacji dotyczącej liczby cytowań dla każdej z prac, co, trzeba przyznać, nie jest formalnie wymagane przez Centralną Komisję. W załączniku nr 4 znajduje się również spis wystąpień na konferencjach i warsztatach naukowych oraz informacja o dorobku dydaktycznym i organizacyjnym. Dr Łukasz Dobrzycki zdobył wszechstronne wykształcenie krystalograficzne. W swoich badaniach strukturalnych stosował nie tylko rentgenografię monokryształów i proszków, ale też neutronografię oraz inne metody wspomagające takie jak spektroskopia ramanowska czy DSC. Dowiódł znajomości warsztatu naukowego dotyczącego analizy rozkładu gęstości elektronowej w kryształach i związanej z tym techniki udokładniania multipolowego. Wykazał się umiejętnością interpretacji skomplikowanych obrazów dyfrakcyjnych uzyskiwanych na kryształach będących zlepkiem wielu krystalitów. Zajmował się zróżnicowanymi tematycznie zagadnieniami, co między innymi znalazło odzwierciedlenie w tytułach jego prac dyplomowych, a co zaowocowało jego szeroką wiedzą chemiczną. Studia ukończył z wyróżnieniem, a za pracę doktorską zatytułowaną „*On Crystal Structures of Inorganic-Organic Hybrid Salts with Layered and Rod Architecture Type*” uzyskał zarówno wyróżnienie jak i Nagrodę im. Włodzimierza Kołosa (w 2009 r.). Ponadto w 2017 roku zdobył na Wydziale Chemii Nagrodę im. Wiktora Kemuli. Wyróżnione zostały również jego prezentacje posterowe na 20. Europejskim Sympozjum Krystalograficznym w Krakowie i na 57. Zjeździe PTChem w Częstochowie. Wiedzę i umiejętności zdobyte w okresie studiów uzupełnił podczas długoterminowego stażu podoktorskiego na Uniwersytecie w Essen oraz na kursie obsługi oprogramowania do udokładniania struktur modulowanych. Krótkoterminowe wyjazdy zagraniczne do Berlina (RFN), Charlottesville (USA) i Chilton (Wielka Brytania) dodatkowo wzbogaciły warsztat badawczy Kandydata oraz przyczyniły się do ugruntowania jego umiejętności eksperymentalnych.

Dorobek naukowy dr Łukasza Dobrzyckiego obejmuje 73 artykuły opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, w większości w czasopismach o bardzo

wysokim wskaźniku cytowań. Należą do nich między innymi *Energy & Environmental Science* (IF=30,067), *Angewandte Chemie* (IF=11,709), *Chemistry of Materials* (IF=9,890), *Acta Crystallographica Section B* (IF=6,467), *Chemistry-A European Journal* (IF=5,160), *Dalton Transactions* (IF=4,099), *Crystal Grow & Design* (IF=3,972), *CrystEngComm* (IF=3,879), *Inorganic Chemistry* (IF=4,700). Wysoka jak na liczbę publikowanych prac jest liczba cytowań, wynosząca 535, co oznacza średnio 7 cytowań na jedną publikację. Świadczy to o aktualności realizowanej tematyki i wysokim poziomie prac. Do dorobku naukowego dr. Łukasza Dobrzyckiego należą również prezentacje posterowe na 39 konferencjach krajowych i międzynarodowych oraz 3 komunikaty i 4 wykłady wygłoszone w odpowiedzi na zaproszenie organizatorów krajowych. Przed Habilitantem stoi teraz zadanie zdobycia większej rozpoznawalności międzynarodowej.

Do realizacji ambitnych planów naukowych przyczyniła się w niemałym stopniu umiejętność Habilitanta zdobywania funduszy na badania i wysoko specjalistyczną aparaturę. I tak, jako laureat programu KOLUMB Fundacji Nauki Polskiej dr Łukasz Dobrzycki miał nie tylko możliwość wyjazdu za granicę do wybranego przez siebie ośrodka naukowego, ale też uzyskał grant wspomagający ten program. Skorzystał również z możliwości zdobycia grantu FNP HOMING PLUS. Ponadto w 2011 r. był kierownikiem jednorocznego grantu Iuventus Plus, wykonawcą w grantie NCN w latach 2012-2017, a od 2017 pełni funkcję kierownika grantu NCN SONATA BIS 6. Doceniam umiejętności habilitanta w tym względzie i spodziewam się, że potrafi je wykorzystać w przyszłości do zdobywania grantów unijnych.

##### **5. Zaangażowanie dydaktyczne i organizacyjne.**

Dr Łukasz Dobrzycki zdobył doświadczenie dydaktyczne prowadząc zajęcia z krystalografii i rentgenografii strukturalnej w języku polskim i angielskim na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Był promotorem aż ośmiu prac magisterskich i opiekunem naukowym kolejnych trzech. Jest więc dobrze przygotowany do kierowania własnym zespołem. Jak każdy adiunkt w szkole wyższej jest zaangażowany do organizacji konferencji naukowych, jako popularyzator nauki w ramach różnego rodzaju wydarzeń promujących naukę i do prac organizacyjnych związanych z doskonaleniem warsztatu naukowego. Na tym ostatnim polu dr Łukasz Dobrzycki ma niekwestionowane osiągnięcia. To dzięki jego umiejętnościom i staraniom na Uniwersytecie Warszawskim jest zamontowane jedyne w kraju stanowisko do niskotemperaturowej krystalizacji *in situ*. Na co dzień jest zaangażowany w wykonywanie pomiarów serwisowych na rzecz Wydziałowego

## 6. Podsumowanie

Przedstawione przez dr. Łukasza Dobrzyckiego osiągnięcie naukowe jest unikatowe na polskim gruncie zarówno przez to, że zastosowana została nowatorska technika otrzymywania obiektów do badań jak i ze względu na przedmiot badań jakim są hydraty prostych związków organicznych o zróżnicowanym stopniu uwodnienia. Substancje te w warunkach normalnych są cieciami lub łatwo topliwymi ciałami stałymi, a więc związkami nie nadającymi się do badań standardowymi metodami dyfrakcyjnymi. Temat hydratów i klatratów tworzonych przez cząsteczki wody jest niezwykle aktualny, gdyż zrozumienie okoliczności ich powstawania może wpłynąć na rozwój wielu gałęzi przemysłu, w tym szczególnie przemysłu energetycznego oraz mieć poważne implikacje środowiskowe. Krytalografia takich związków jest trudna, a przez to niepopularna, gdyż wymaga nieprzeciętnej cierpliwości i pomysłowości tak na etapie prac doświadczalnych jak i na etapie udokładniania struktury, gdzie przychodzi zmagać się ze wszechobecnym nieporządkiem w kryształach przy ograniczonej liczbie zarejestrowanych wiązek dyfrakcyjnych. Dorobek naukowy Kandydata został znacznie powiększony od doktoratu i obejmuje swoim zasięgiem szeroki obszar wiedzy i różnorodne techniki badawcze. Dlatego też z pełnym przekonaniem stwierdzam, że zarówno dorobek naukowy jak i rozprawa habilitacyjna dr. Łukasza Dobrzyckiego spełniają wszelkie wymogi ujęte zarówno w art. 17 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późn. zm.) jak i w rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 1 września 2011 r, w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego (Dz.U. nr 196, poz. 1165) i na tej podstawie wnoszę o dopuszczenie dr. Łukasza Dobrzyckiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

