



**FACULTY OF
CHEMISTRY**

University of Lodz

Łódź, dnia 26/05/2022

prof. dr hab. Marcin Palusiak
Department of Physical Chemistry
Faculty of Chemistry, University of Lodz
Pomorska 163/165, 90-236 Lodz, Poland
mobile phone: +48 504984038
phone: +48 42 6355737
fax: +48 42 6355744
e-mail: marcin.palusiak@chemia.uni.lodz.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej autorstwa mgr. Pawła Sochy

zatytułowanej: *Chemia strukturalna soli hybrydowych oraz hydratów pochodnych
piperydyny.*

Praca doktorska mgr. Pawła Sochy została wykonana w Pracowni Chemii Teoretycznej i Strukturalnej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Promotorem pracy jest prof. dr hab. Michał Cyrański, a rolę promotora pomocniczego pełni dr hab. Łukasz Dobrzycki. Sprecyzowane we wstępie pracy doktorskiej zagadnienie badawcze dotyczy wpływu podstawników w pierścieniu piperydyny na struktury krystaliczne projektowanych układów soli hybrydowych i hydratów pochodnych piperydyny. Do rozwiązania problemu badawczego zastosowano szereg eksperymentalnych technik pomiarowych oraz zaawansowanych metod obliczeniowych. Podjęty przez doktoranta problem badawczy wpisuje się w szeroki nurt badań nad właściwościami fizycznymi i chemicznymi molekuł, jest ważny w sensie

poznawczym jak i w kontekście ewentualnego wykorzystania wyników w zastosowaniach aplikacyjnych. Uważam, że obrona tematyka badawcza jest ważna i aktualna, a przede wszystkim stanowi bardzo ciekawy wątek poznawczy.

Struktura pracy jest tradycyjna. Praca składa się z dwóch zasadniczych części; wprowadzenia (w tym części literaturowej) oraz części, w której Autor przedstawia wyniki badań własnych i dokonuje ich interpretacji.

We wstępie (Rozdziały od II do IV) Autor wprowadza czytającego w podstawowe zagadnienia związane z prowadzoną pracą badawczą. Szczególny nacisk położono na charakterystykę niekowalencyjnych oddziaływań specyficznych, w tym wiązań wodorowych, halogenowych, chalcogenowych, ale również tzw. oddziaływań stackingowych, które - mając na uwadze charakter badanych przez Autora związków chemicznych - nie powinny pełnić szczególnej roli w stabilizowaniu badanych struktur krystalicznych, jednak pełnią ważną rolę w dziedzinie szeroko pojętej inżynierii krystalicznej. Osobny rozdział poświęcono piperdyinie i jej pochodnych. Przeprowadzono dyskusję właściwości strukturalnych uwodnionych kryształów amin, poczynawszy od prostych hydratów aż do hydratów o dużej zawartości wody, w których cząsteczki tworzą własną architekturę (w tekście tzw. topologia 3D). Jest to bardzo wartościowe wprowadzenie w tematykę podjętych przez doktoranta badań. Podobnie oceniam rozdział poświęcony tak zwanym solom hybrydowym, czyli takim, w których można wyróżnić makrostrukturalne fragmenty organiczne i nieorganiczne. W tej części dysertacji jest też osobny rozdział poświęcony metodyce badań. Jest to ważny materiał dla potencjalnego czytelnika z uwagi na wyjątkowo szeroki zakres stosowanych metod badawczych oraz unikalność niektórych z nich.

Zasadniczą część dysertacji stanowią dwa kolejne rozdziały, tj. Rozdział V oraz Rozdział VI. Pierwszy z nich, to część zatytułowana "Wyniki". Jest to bardzo obszerne, bo ponad 130-o stronicowe przedstawienie wyników własnych Autora. Niezwykle rozmiar tej części pracy wynika z ogromu danych badawczych pozyskanych w toku

badani. Doliczyłem się 96 nowych struktur krystalicznych, a i tak liczba ta nie uwzględnia wszystkich badanych przez doktoranta struktur, pomija bowiem te już wcześniej wyznaczone i zdeponowane w CSD oraz struktur analizowanych np. w różnych temperaturach pomiaru (czyli praktycznie wszystkich). Ilość materiału pozyskanego w ramach pracy doktorskiej jest ogromna, z mojego doświadczenia wydaje mi się wręcz niespotykana. Dane badawcze podzielono na dwie główne części i w odniesieniu do tego podziału przeprowadzono dyskusję. Pierwszą część stanowi dyskusja właściwości strukturalnych kryształów piperydyny i jej 16 analogów (Rys. 18) oraz hydratów tych amin dla przypadków, w których hydraty takie udało się pozyskać. W każdym przypadku zarówno wyjściowe aminy jak i ich hydraty były badane (pomiar rentgenograficzny, spektroskopia Ramana) w różnych temperaturach. Dzięki temu możliwe było zaobserwowanie wszelkich charakterystycznych zjawisk fizycznych i chemicznych zależnych od czynnika temperaturowego. W uzasadnionych przypadkach przeprowadzono również pomiary metodą kalorymetrii skaningowej. Moją uwagę zwróciła krótka notka ze stron 101/102, w której Autor opisuje obecność niepożądanego pochodnej badanej aminy oraz przedstawia próbę wyjaśnienia tego faktu w oparciu o dostępną literaturę, poszukując przyczyny pojawienia się tego produktu ubocznego w padanych próbkach. W mojej opinii jest to dowód na niezwyklej dociekliwości i rzetelności badawczej Autora. Cechy niewątpliwie bardzo cenne w przypadku młodego badacza.

Warto podkreślić niezwykle ciekawą metodykę pozyskiwania próbek do badań. Część próbek została otrzymana metodą *in situ*, a więc poprzez przechłodzenie próbki, a następnie wygenerowanie warunków do utworzenia kryształów poprzez działanie laserem IR. Metoda niestandardowa i dająca możliwość pozyskiwania kryształów niedostępnych częściej stosowanymi metodami krystalizacji.

W drugiej części prezentacji wyników własnych Autor przedstawia rezultaty badań soli hybrydowych zawierających część nieorganiczną w postaci kationów wybranych metali przejściowych oraz anionów chlorkowych (w kilku przypadkach również bromkowych) oraz część organiczną zbudowaną z wybranych analogów piperydyny. Pozyskane dane strukturalne wydają mi się niezwykle atrakcyjne, również

z racji moich własnych zainteresowań naukowych, bowiem można w badanych strukturach odnaleźć całe spektrum różnych niekowalencyjnych oddziaływań specyficznych, w tym nie tylko wiązań wodorowych, ale również wiązań halogenowych i chalkogenowych, a także pokrewnych kontaktów, jak choćby te typu Br...S, raportowane np. na stronie 151/152.

W rozdziale VI zatytułowanym "Podsumowanie" Autor dokonuje faktycznej dyskusji wyników przedstawionych we wcześniejszym rozdziale, w niektórych miejscach uzupełniając materiał o nowe wyniki, jak choćby w przypadku dyskusji na temat inwersji grupy aminowej w badanych analogach piperidyny, gdzie dodatkowe istotne dane to rezultat przeprowadzonych symulacji kwantowo-chemicznych. Zresztą wyniki obliczeń teoretycznych, zarówno dla izolowanych układów modelowych jak i modeli periodycznych, pojawiają się w różnych miejscach pracy. Autor w sposób bardzo efektywny i racjonalny korzysta z metod teoretycznych, sięgając po to narzędzie zawsze, gdy jest to zasadne.

Podsumowując, przedłożona mi do oceny praca doktorska, to imponujący zbiór nowych danych strukturalnych poddanych bardzo wnikliwej analizie. Uzyskane wnioski stanowią cenny wkład w reprezentowaną dziedzinę. Już same dane strukturalne dla blisko setki nowych struktur krystalicznych, w większości uzyskanych raczej unikalną metodą krystalizacji in situ, stanowią unikalny wkład w tę dziedzinę. Cennym osiągnięciem badawczym Autora jest w mojej opinii wnikliwa analiza porównawcza przeprowadzona dla wszystkich struktur. Autor dowiódł, że kluczowym w zrozumieniu procesów powstawania kryształów wieloskładnikowych jest znajomość mechanizmu tworzenia się specyficznych oddziaływań międzycząsteczkowych. Nie mam wątpliwości, że dobór składników wykorzystanych do otrzymywania badanych materiałów krystalicznych oraz unikalnych metod ich otrzymywania był wynikiem przemyślanych wstępnych decyzji. A zatem praca badawcza mgr Pawła Sochy to zaiste inżynieria krystaliczna, w której cel, czyli zaplanowany do pozyskania materiał krystaliczny, otrzymuje się na drodze planowanej syntezy, i ten aspekt działalności

badawczej Autora postrzegam jako najważniejsze osiągnięcie naukowe. Co jest nie bez znaczenia formalnego, zebrany w formie dysertacji materiał naukowy stanowi potwierdzenie tego, że mgr Paweł Socha niewątpliwie prezentuje bardzo wysoką ogólną wiedzę teoretyczną w reprezentowanej dyscyplinie oraz wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Strona techniczna pracy w mojej ocenie jest bardzo dobra. Praca napisana jest w sposób staranny i przejrzysty. W mojej opinii drobne potknięcia stylistyczne czy edytorskie nie zasługują na ich wymienianie, bowiem nie mają wpływu na moją ocenę pracy. Odnośniki literaturowe w liczbie 184 zapewniają potencjalnemu czytelnikowi możliwość dotarcia do niezbędnych materiałów źródłowych.

Mam kilka uwag, z których część może stanowić punkt wyjścia do ewentualnej dyskusji podczas publicznej obrony:

Na stronie 46 Autor wspomina o kontaktach rzędu ponad 3Å pomiędzy atomami azotu w sąsiadujących cząsteczkach N-metylopiperydyny. Czy można powiedzieć coś więcej o naturze tych kontaktów w oparciu o zastosowane metody badawcze?

Rozdział V.1.5.3. - z przeprowadzonej w pracy dyskusji nie jest dla mnie jasne, dlaczego dla tetrahydratu wykonano pomiar jedynie w 230K (ale już nie w niższej).

W kontekście zastosowań aplikacyjnych (o których była mowa we wprowadzeniu) soli hybrydowych, czy w opinii Autora pracy istnieje możliwość tego typu wykorzystania soli (lub ogólniej substancji w stanie krystalicznym) uzyskanych metodą *in situ* w ramach której pozyskiwano część badanych próbek poza warunkami temperatury pokojowej?

Podsumowując: z przyjemnością stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska jest obrazem dokumentującym wysokie kompetencje Autora w dziedzinie szeroko pojętej chemii strukturalnej, a w szczególności inżynierii krystalicznej.

Zastosowanie w pracy różnych metod i technik, zarówno wywodzących się z eksperymentu, jak i badań teoretycznych, nadaje jej charakter interdyscyplinarny. Nie mam wątpliwości, że przedłożona do oceny rozprawa w pełni odpowiada warunkom określonym 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 późniejszymi zmianami). Dlatego bez wahania wnioskuję do Wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny "Nauki Chemiczne" Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie mgr. Pawła Sochy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Marcin Palusiak.



**FACULTY OF
CHEMISTRY**

University of Lodz

Łódź, dnia 26/05/2022

prof. dr hab. Marcin Palusiak
Department of Physical Chemistry
Faculty of Chemistry, University of Lodz
Pomorska 163/165, 90-236 Lodz, Poland
mobile phone: +48 504984038
phone: +48 42 6355737
fax: +48 42 6355744
e-mail: marcin.palusiak@chemia.uni.lodz.pl

Wniosek o wyróżnienie

rozprawy doktorskiej autorstwa mgr. Pawła Sochy

zatytułowanej: *Chemia strukturalna soli hybrydowych oraz hydratów pochodnych piperidyny.*

Mając na uwadze wysoki poziom merytoryczny pracy oraz jej dużą wartość poznawczą, wnoszę do Wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny "Nauki Chemiczne" Uniwersytetu Warszawskiego o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr. Pawła Sochy.

Przedłożona mi do oceny praca doktorska, to imponujący zbiór nowych danych strukturalnych poddanych bardzo wnikliwej analizie. Uzyskane wnioski stanowią cenny wkład w reprezentowaną dziedzinę. Już same dane strukturalne dla blisko setki nowych struktur krystalicznych, w większości uzyskanych raczej unikalną metodą krystalizacji in situ, stanowią bardzo cenny wkład w tę dziedzinę. Równie ważna w mojej opinii jest wnikliwa analiza porównawcza przeprowadzona dla wszystkich struktur. A dla tak dużej liczby struktur już samo ich racjonalne i efektywne

przedyskutowanie stanowi wyzwanie. Autor doskonale poradził sobie z tym problemem i dowiódł, że kluczowym w zrozumieniu procesów powstawania kryształów wieloskładnikowych jest znajomość mechanizmu tworzenia się specyficznych oddziaływań międzycząsteczkowych. Nie mam wątpliwości, że dobór składników chemicznych wykorzystanych do otrzymywania badanych materiałów krystalicznych oraz unikalnych metod ich otrzymywania był wynikiem przemyślanych wstępnych decyzji, sprecyzowanego planu. A zatem praca badawcza mgr Pawła Sochy to zaiste inżynieria krystaliczna, w której cel, czyli zaplanowany do pozyskania materiał krystaliczny, otrzymuje się na drodze planowanej syntezy, i ten aspekt działalności badawczej Autora postrzegam jako najważniejsze osiągnięcie naukowe. Dlatego wnioskuję do Wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny "Nauki Chemiczne" Uniwersytetu Warszawskiego jak w pierwszym zdaniu.



Marcin Palusiak.