



UNIwersytet
Opolski

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Tel. 77 452 71 00

chemia@uni.opole.pl

wch.uni.opole.pl

Dr hab. Krzysztof Ejsmont, prof. UO

Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej

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

Opole, 7 czerwca 2022

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra Pawła Sochy

„Chemia strukturalna soli hybrydowych oraz hydratów pochodnych piperydyny” - wykonanej pod kierunkiem prof. dra hab. Michała Ksawerego Cyrańskiego oraz dra hab. Łukasza Dobrzyńskiego w Pracowni Chemii Teoretycznej i Strukturalnej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Inżynieria krystaliczna to jedna z najbardziej dynamicznie rozwijających się gałęzi Krystalochemii. Przedmiotem jej badań jest poznanie charakteru i roli oddziaływań międzycząsteczkowych w kontekście ich wpływu na budowę wewnętrzną kryształu. Na bazie zgromadzonych zasobów usystematyzowanej wiedzy i obserwacji, inżynieria krystaliczna umożliwia projektowanie nowych materiałów o zadanych właściwościach ściśle dostosowanych do konkretnych potrzeb, oczekiwań i zastosowań. W oparciu o dane bazy naukowej Scopus (z dnia 31.05.2023) hasło „Crystal engineering” jako słowo kluczowe znajduje się w prawie 20 tys. artykułów naukowych z ostatnich czterech lat. Bardzo szeroki zakres możliwości oraz łatwość modyfikowania struktury badanych układów powoduje, że wśród związków chemicznych intensywnie eksploatowanych w inżynierii krystalicznej znajdują się hydraty oraz układy organiczno-nieorganiczne znane też jako sole hybrydowe. Badania nad tymi układami są niezwykle ważne z powodu możliwości zastosowania ich jako krystalicznych magazynów. Dlatego też chemia

strukturalna soli hybrydowych oraz krystalochemia hydratów zajmują czołową pozycję wśród wielu kierunków rozwoju inżynierii krystalicznej.

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska mgra Pawła Sochy podejmuje tematykę badań wpływu podstawników w pierścieniu piperydyny na struktury krystaliczne projektowanych układów soli hybrydowych i hydratów pochodnych piperydyny. Należy zatem stwierdzić, że wybór tematyki badawczej recenzowanej rozprawy doktorskiej jest w pełni uzasadniony i mieszczący się w głównym nurcie aktualnie uprawianych kierunków badań naukowych w dyscyplinie nauk chemicznych.

Recenzowana dysertacja posiada układ klasyczny i obejmuje 246 stron. Składa się na nią dziewięć rozdziałów: Założenia i cel pracy, Inżynieria krystaliczna, Piperydyna i jej pochodne, Zastosowane metody eksperymentalne, Wyniki, Podsumowanie, Wnioski, Dane eksperymentalne i Bibliografia zawierająca 184 cytowanych pozycji literaturowych. W treści pracy Autor zamieścił 211 rysunków oraz 58 tabel z czego 17 w rozdziale Dane eksperymentalne, stanowiącym suplement pracy.

Na początku pierwszego rozdziału pracy Autor zarysowuje rolę badań naukowych w rozwoju i postępie cywilizacyjnym oraz możliwości ich zastosowania w kontekście odpowiedzi zarówno na potrzeby jak i zagrożenia współczesnego świata. W kolejnej części tego rozdziału skupia się na omówieniu głównych kierunków i aspektów prac badawczych obejmujących inżynierię krystaliczną a w szczególności chemię strukturalną soli hybrydowych i hydratów, będącą obiektem zainteresowań naukowych Autora. Po tym wstępie sformułowany jest cel rozprawy doktorskiej mieszczący się w obszarze chemii strukturalnej skoncentrowany na badaniu wpływu podstawników w pierścieniu piperydyny na struktury krystaliczne projektowanych układów soli hybrydowych i hydratów pochodnych piperydyny. Autor zakłada, że poprzez charakterystykę i analizę różnych układów amin i soli nieorganicznych, a także amin i wody, wniesie wkład w zakresie zrozumienia istoty oddziaływań międzycząsteczkowych obecnych w kryształach tego typu materiałów. Dodatkowo zakłada, że rezultaty tych badań

będą pomocne w projektowaniu nowych materiałów na potrzeby nowoczesnych technologii.

Kolejne dwa rozdziały pracy mają charakter przeglądu literaturowego i zawierają omówienie najważniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych obecnych w kryształach, opis zjawiska polimorfizmu, analizę cech strukturalnych hydratów amin a w szczególności piperydyny oraz jej soli hybrydowych. Stwierdzam, iż ta część rozprawy w sposób bardzo ciekawy wprowadza w tematykę badawczą pracy wyszczególniając aktualny stan wiedzy, możliwości i kierunki rozwoju inżynierii krystalicznej.

W rozdziale - Zastosowane metody eksperymentalne - Autor zamieszcza opis stosowanych procedur eksperymentalnych używanych podczas realizacji prac badawczych. W przypadku amin i ich hydratów stosowano techniki krystalizacji *in situ* wspomaganą laserem IR. Uzyskane tą techniką kryształy poddawano eksperymentowi dyfrakcyjnemu w temperaturze krystalizacji, po czym rejestrowano widma Ramana wykrystalizowanej aminy bądź hydratu. Procedura pomiarowa była powtarzana w niższej temperaturze (100K lub 130K). W kolejnym etapie badane kryształy były podgrzewane w celu określenia ich temperatury topnienia a po roztopieniu rejestrowano ponownie widmo Ramana dla cieczy. W celu pełniejszej analizy strukturalnej, uwzględniając właściwości termodynamiczne, dla niektórych roztworów wodnych amin wykonano również pomiary z użyciem Skaningowej Kalorymetrii Różnicowej (DSC). Dodatkowo, wyniki eksperymentalne w przypadku kilku kryształów zostały wsparte obliczeniami teoretycznymi i analizą powierzchni Hirshfelda. W przypadku soli hybrydowych, ich kryształy otrzymywano wykorzystując metodę powolnego odparowywania rozpuszczalnika z wodnych roztworów kwasu halogenowego zawierającego aminę i odpowiadający halogenek metalu. Otrzymane tą drogą kryształy poddano eksperymentowi dyfrakcyjnemu w niskich temperaturach (100K lub 130K). Wybrane kryształy uzyskanych soli hybrydowych zostały zbadane również pod kątem ich właściwości luminescencyjnych. Według mojej opinii, dobór narzędzi badawczych jest właściwy i w pełni wystarczający. Chciałbym jedynie uzyskać krótkie wyjaśnienie dotyczące

kryterium wyboru temperatur 100K i/lub 130K do wykonywania pomiarów dyfrakcyjnych.

Realizacja celu pracy doktorskiej mgra Pawła Sochy zaowocowała określeniem struktur krystalicznych większości wybranych amin oraz ich hydratów o różnym stopniu złożoności, wynikającej ze zróżnicowanego stosunku stechiometrycznego amina:woda. Dodatkowo zostały przeanalizowane możliwości tworzenia struktur polimorficznych tychże układów. Rozszerzeniem tych badań było również przebadanie dziewięciu wybranych amin oraz niepodstawionej piperydyny pod kątem możliwości tworzenia układów hybrydowych z solami $PbCl_2$, $PbBr_2$, $CuCl_2$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$ i $HgCl_2$. Łącznie uzyskano sześćdziesiąt cztery struktury krystaliczne (dwanaście struktur krystalicznych amin, piętnaście hydratów amin i trzydzieści siedem soli hybrydowych).

W VII rozdziale pracy Autor sformułował 25 wniosków, przy czym każdy z nich jest efektem dużego nakładu pracy eksperymentalnej oraz wnikliwej i dogłębnej analizy uzyskanych wyników. Dzięki temu w recenzowanej pracy znalazło się wiele bardzo ważnych reguł i prawidłowości rządzących inżynierią krystaliczną hydratów i soli hybrydowych piperydyny i jej pochodnych, które mogą mieć fundamentalne znaczenie i zastosowanie w projektowaniu nowych materiałów. Poniżej wymienię w dużym skrócie najważniejsze sukcesy i osiągnięcia eksperymentalne zawarte w rozprawie doktorskiej mgra Pawła Sochy, należą do nich:

- (i) ustalenie korelacji pomiędzy strukturą piperydyny w kontekście ilości, rodzaju i położenia podstawników oraz obecności innych heteroatomów w pierścieniu a możliwościami tworzenia przez nią hydratów, ich strukturą i obecnością określonego typu oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w tych strukturach;
- (ii) zaobserwowanie przejścia fazowego w jednym z badanych kryształów będącego efektem zmiany konformacji znajdującej się w strukturze 4-chloropiperydyny;
- (iii) uzyskanie kryształów o strukturze klatratopodobnej, w których ze względu na istnienie wiązań wodorowych z siecią gospodarza, można stwierdzić

właściwości kosmotropowe występujących w strukturze pochodnych piperydyny;

- (iv) wskazanie na czynniki strukturalne pochodnych piperydyny powodujące trudności i zaburzające procesy krystalizacji jej hydratów;
- (v) otrzymanie struktur soli hybrydowych pochodnych piperydyny o różnorodnej architekturze pod względem polimeryzacji anionów nieorganicznych (0D, 1D, 2D i 3D) oraz ustalenie relacji pomiędzy strukturą a rodzajem soli nieorganicznej tworzącej podsieć anionową;
- (vi) przeprowadzenie prób krystalizacji znanych układów soli hybrydowych pochodnych piperydyny, co zaowocowało otrzymaniem ich nowych odmian polimorficznych, dodatkowo ustalenie jak dobór odpowiednich warunków krystalizacji wpływa na uzyskanie preferowanej odmiany polimorficznej;
- (vii) scharakteryzowanie występujących w strukturach badanych soli hybrydowych oddziaływań pomiędzy podsiecią kationową i anionową wraz z ustaleniem korelacji pomiędzy ich strukturą a rodzajem występujących pomiędzy nimi oddziaływań;
- (viii) zaobserwowanie i opis wielu ważnych właściwości fizycznych a w szczególności optycznych, które wydają się być niezwykle istotne z punktu widzenia zastosowań aplikacyjnych badanych soli hybrydowych pochodnych piperydyny.

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. Należy również podkreślić wysoki poziom i umiejętności edytorskie Autora recenzowanej rozprawy doktorskiej, w której doszukałem się jedynie kilku drobnych usterek językowych i stylistycznych, których nie będę tutaj wymieniał, gdyż mają one drugorzędne znaczenie i nie wpływają na moją wysoką ocenę całości pracy. Jednym z mankamentów recenzowanej dysertacji jest brak w niej informacji dotyczących dorobku i aktywności naukowej Autora, która zwyczajowo jest w nich zamieszczana. Zatem w oparciu o wspomnianą wcześniej bazę Scopus, na dorobek naukowy mgra

Pawła Sochy składa się 13 publikacji w czasopismach o bardzo wysokim współczynniku oddziaływania (IF) cytowanych 29 razy. Dorobek ten oceniam bardzo wysoko i uważam go w pełni za wystarczający do uzyskania stopnia doktora.

Dodatkowo nie załączono do pracy nośnika pamięci, na którym proponowałbym zamieścić VIII rozdział pracy oraz pliki w formacie *cif* struktur krystalicznych będących przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej. Odnoszę również wrażenie, że materiał zgromadzony w ramach recenzowanej rozprawy doktorskiej mógłby stanowić dwie oddzielne prace doktorskie, jedna dotycząca chemii strukturalnej hydratów a druga soli hybrydowych pochodnych piperydyny.

Podsumowując, należy stwierdzić, iż wyniki oraz wnioski zawarte w recenzowanej rozprawie doktorskiej wskazują, że postawione cele pracy zostały w pełni zrealizowane a mgr Paweł Socha wykazał się posiadaniem ogólnej wiedzy teoretycznej wymaganej od kandydatów ubiegających się o stopień doktora w dyscyplinie nauki chemiczne oraz bardzo dobrze opanował posługiwanie się nowoczesnymi technikami badawczymi i posiadał umiejętność sprawnego prowadzenia pracy naukowej wraz z wnikliwą analizą i interpretacją uzyskanych wyników.

Reasumując, mgr Paweł Socha przedstawił w swojej rozprawie doktorskiej wiele nowych i oryginalnych wyników badań, które pozwoliły na sformułowanie wartościowych wniosków. Rozprawa ta stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Wobec powyższego stwierdzam, że rozprawa doktorska mgra Pawła Sochy 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 Naukowej Dyscypliny „Nauki Chemiczne” Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie mgr Pawła Sochy 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 Pawła Sochy, uzasadnienie wniosku stanowi odrębny dokument.

Krzysztof Gijmont 6



UNIWERSYTET
OPOLSKI

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Tel. 77 452 71 00

chemia@uni.opole.pl

www.chemia.uni.opole.pl

Dr hab. Krzysztof Ejsmont, prof. UO

Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej

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

Opole, 7 czerwca 2022

UZASADNIENIE WNIOSKU O WYRÓŻNIENIE

rozprawy doktorskiej mgra Pawła Sochy

„Chemia strukturalna soli hybrydowych oraz hydratów pochodnych piperydyny”

wykonanej pod kierunkiem prof. dra hab. Michała Ksawerego Cyrańskiego oraz dra hab. Łukasza Dobrzyńskiego w Pracowni Chemii Teoretycznej i Strukturalnej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Inżynierię krystaliczną można zdecydowanie 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, by następnie bazując na zgromadzonych zasobach wiedzy, projektować nowe struktury krystaliczne materiałów o zadanych właściwościach fizycznych i chemicznych.

Rozprawa doktorska mgra Pawła Sochy bardzo ambitnie podejmuje tematykę badania wpływu modyfikacji molekularnej pierścienia piperydynowego na struktury krystaliczne projektowanych układów jej soli hybrydowych i hydratów. Należy zatem stwierdzić, że wybór tematyki badawczej wnioskowanej o wyróżnienie rozprawy doktorskiej świadczy o wszechstronnej wiedzy na temat głównych nurtów aktualnie uprawianych kierunków badań naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne.

Do najważniejszych sukcesów i osiągnięć eksperymentalnych niniejszej rozprawy doktorskiej zaliczyć należy otrzymanie i określenie struktur krystalicznych większości wybranych amin oraz ich hydratów o różnym stopniu złożoności, wynikającej ze zróżnicowanego stosunku stechiometrycznego amina:woda. Dodatkowo zostały

przeanalizowanie możliwości tworzenia struktur polimorficznych tychże układów. Rozszerzeniem tych badań było również przebadanie dziewięciu wybranych amin oraz niepodstawionej piperydyny pod kątem możliwości tworzenia soli hybrydowych. Łącznie uzyskano sześćdziesiąt cztery struktury krystaliczne kryształów. Na bazie tak obszernych uzyskanych zasobów eksperymentalnych Autor formułuje wiele ważnych wniosków, które w mojej opinii stanowią milowy krok w inżynierii krystalicznej hydratów oraz soli hybrydowych pochodnych piperydyny. Jako najważniejsze osiągnięcie naukowe wnioskowanej pracy doktorskiej mgra Pawła Sochy wskazuję ustalenie korelacji pomiędzy strukturą piperydyny w kontekście ilości, rodzaju i położenia podstawników oraz obecności innych heteroatomów w pierścieniu a możliwościami tworzenia przez nią szeregu hydratów i soli hybrydowych. Uzasadnieniem wagi naukowej tego osiągnięcia jest wzbogacenie repozytorium wiedzy i narzędzi z zakresu inżynierii krystalicznej pozwalających z dużym prawdopodobieństwem projektować struktury nowych materiałów odpowiadających na zapotrzebowanie i oczekiwania współczesnego świata. Osiągnięcie to było możliwe nie tylko dzięki zastosowaniu unikatowej techniki badawczej, ale również (i przede wszystkim) profesjonalnego wykorzystania jej możliwości. Otrzymanie danych do analiz było na granicy poznawczej dyscypliny. Jakość pracy daleko wykracza poza ramy oczekiwane od prac doktorskich. W mojej ocenie materiał zgromadzony w rozprawie doktorskiej i wykonane analizy mogłyby stanowić dwie oddzielne prace doktorskie - jedna dotycząca chemii strukturalnej hydratów a druga soli hybrydowych pochodnych piperydyny. Każda z nich zasługiwałaby na wyróżnienie.

Podsumowując, stwierdzam, iż praca doktorska mgra Pawła Sochy „*Chemia strukturalna soli hybrydowych oraz hydratów pochodnych piperydyny*” wykonana pod kierunkiem: prof. dra hab. Michała Ksawerego Cyrańskiego oraz dra hab. Łukasza Dobrzyckiego w pełni zasługuje na wyróżnienie przez Radę Naukową Dyscypliny „Nauki Chemiczne” Uniwersytetu Warszawskiego.

Krzysztof Ejmond