

Prof. dr hab. Leszek Z. Ciunik
Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel. 071 375 7239
e-mail: leszek.ciunik@chem.uni.wroc.pl

Wrocław, dnia 7 maja 2018 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra inż. Krzysztofa Koniecznego pt. *Zmiany strukturalne w kryształach powodowane przez reakcję Norrish-Yanga w warunkach wysokiego ciśnienia* wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej w Katedrze Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych pod kierunkiem prof. dr hab. Ilony Turowskiej-Tyrk.

Selektywne reakcje chemiczne o dużej wydajności w ciele stałym są prowadzone od lat w wielu laboratoriach na świecie. Reakjom tym towarzyszy najczęściej przemiana substratów prowadząca do destrukcji kryształów wyjściowych. Monitorowanie przebiegu reakcji wymaga jednak zachowania ich w stanie umożliwiającym prowadzenie badań metodami dyfrakcyjnymi, najlepiej w postaci monokryształów, dlatego przeprowadzenie i monitorowanie reakcji chemicznych typu *single-crystal-to single-crystal* jest możliwe tylko w wyspecjalizowanych grupach badawczych. Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska dotyczy wymienionych reakcji. Dodatkowym utrudnieniem eksperymentalnym postawionym przed Doktorantem było generowanie reakcji Norrish-Yanga w monokryształach poprzez zastosowanie wysokiego ciśnienia. Warto w tym miejscu zauważyć, że wysokociśnieniowe metody rentgenograficzne, ze względu na stopień trudności, stanowią zawsze bardzo duże wyzwanie eksperymentalne. Podejmują je tylko nieliczne laboratoria na świecie. Wyniki badań przebiegu reakcji *single-crystal-to-single-crystal* wygenerowanych metodami ciśnieniowymi opublikowała dotychczas tylko jedna grupa badawcza na świecie – pani prof. dr hab. Ilony Turowskiej-Tyrk wraz ze współpracownikami a rozprawa doktorska mgra Krzysztofa Koniecznego jest drugą z tej serii badań.

Aby poznać wpływ ciśnienia na przebieg reakcji w kryształach należało najpierw wykonać badania w warunkach pokojowych a następnie z użyciem kasety wysokociśnieniowej. Procedurę pomiarów monitorowania reakcji w monokryształach w warunkach atmosferycznych stosowano podobnie jak w innych badaniach w grupie Pani Profesor Ilony Turowskiej-Tyrk. Analizie poddano zmiany parametrów sieciowych kryształów, zmiany geometrii cząsteczek i oddziaływań międzycząsteczkowych, zmiany kształtu i wielkości wolnych przestrzeni w kryształach oraz zmiany zawartości substratu i produktu. W tym celu reakcję Norrish-Yanga aktywowano światłem lampy rtęciowej a następnie wykonywano odpowiednie pomiary dyfrakcyjne monokryształu by następnie udokładnić jego strukturę. Po wielokrotnie powtórzonym cyklu tych czynności można było osiągnąć maksymalny stopień przereagowania. Analogiczne badania prowadzono następnie w warunkach różnych ciśnień. Powyższa metodyka umożliwiła dokonanie oceny wpływu warunków wysokociśnieniowych na przebieg reakcji.

Przedstawiona do recenzji rozprawa ma układ klasyczny. Składają się na nią: **WPROWADZENIE** (0,5 str.), **PRZEGLĄD LITERATUROWY** (30 str.), **CELE PRACY** (2 str.), **CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA** (19 str.), **WYNIKI I DYSKUSJA** (92 str.), **PODSUMOWANIE I WNIOSKI** (3 str.), **BIBLIOGRAFIA** (8 str., 131 pozycji), **ZAŁĄCZNIKI** (59 str.), **DOROBEK NAUKOWY** (3 str.), **DODATEK** (7 str.), **STRESZCZENIE** (4 str. w języku polskim i angielskim), razem 229 stron. Dane strukturalne oraz tekst rozprawy nagrano na płycie CD i dołączono do jej książkowej wersji.

We **WPROWADZENIU** i **PRZEGLĄDZIE LITERATUROWYM** Doktorant przedstawił najważniejsze informacje dotyczące reakcji Norrish-Yanga, omówił wpływ czynników na przebieg

reakcji fotochemicznych w kryształach (w tym promieniowania, parametrów geometrycznych, budowy wnętrza reakcyjnej, oddziaływań międzycząsteczkowych, temperatury, efektu powierzchni, efektu skali i efektu podstawników), szczegółowo omówił przebieg reakcji Norrish-Yanga. Moją uwagę szczególnie zwrócił fragment dotyczący syntezy asymetrycznej świadczący o dobrym rozeznaniu Doktoranta w problemach krystalochemicznych. W dalszej części tego rozdziału omówiono metody badania ścieżki reakcji fotochemicznych w kryształach (w tym metody krystalograficzne oraz bardzo zwięzłe chromatograficzne, NMR oraz IR). Kolejne podrozdziały dotyczą kinetyki reakcji fotochemicznych w kryształach, analizy oddziaływań międzycząsteczkowych metodą powierzchni Hirshfelda i krystalograficznych badań wysokociśnieniowych.

Podczas czytania tego rozdziału nasunęły mi się uwagi dotyczące kilku fragmentów tekstu, który poniżej cytuję:

Str. 20: *Z kolei w sieci krystalicznej, (...) narzucona przez bliskie otoczenie geometria cząsteczek może wymuszać specyficzny przebieg reakcji. Nie jest to jednak jedyny warunek gwarantujący wysoką enancjoselektywność. Drugim z nich jest wykrystalizowanie związku w postaci chiralnego kryształu.*

Moim zdaniem w tym miejscu należałoby również rozważyć możliwość wykorzystania chromatografii enancjoselektywnej o czym Autor wspomina na str. 23.

Str. 21: *Analogiczne w pewnym stopniu podejście polega na analizie widm proszkowych dla różnych etapów naświetlania próbki...*

Autor niewłaściwie użył określenia *widma proszkowe*. Słowo widmo opisuje inne efekty fizyczne. W tym przypadku należało napisać *dyfraktogram proszkowy* co byłoby zgodne z opisem rys. 6 cytowanej publikacji Koshima i in., 2007.

Str. 22: *a) struktura taka charakteryzuje się 100% nieporządkiem typu substrat-produkt,...* Co Autor rozumie pod pojęciem 100% nieporządek typu substrat-produkt?

Str. 25 i 26: np. *Dla formy β otrzymano wartość $n < 1$, co sugerowało homogeniczny przebieg reakcji i spadającą szybkość procesu nukleacji.*

W tej części rozprawy Autor kilkakrotnie stosuje określenie *homogeniczny przebieg reakcji, przebieg homogeniczny z silnym ujemnym efektem autokatalitycznym, przebieg hybrydowy (homogeniczny i jednokierunkowy)*. Te pojęcia, podobnie jak przebiegi heterogeniczny oraz dwu- i trzykierunkowy dotyczą mechanizmów reakcji *single-crystal-to-single-crystal*. Bardzo proszę Doktoranta o szczegółowe fizyczne wyjaśnienie tych pojęć w trakcie publicznej rozprawy. To samo dotyczy wykresu Avramiego. Przy okazji chciałbym usłyszeć również jakie relacje są między wykresem Avramiego a Sharpa-Hancocka (czego niestety zabrakło we wstępie a wykres pojawił się na str. 91).

W rozdziale **CELE PRACY** precyzyjnie opisano zadania stojące przed Doktorantem tj. *monitorowanie i analiza zmian strukturalnych powodowanych w kryształach przez wysokie ciśnienie, reakcję fotochemiczną Norrish-Yanga, jak i przez oba te czynniki równocześnie.*

W **CZĘŚCI DOŚWIADCZLNEJ** opisano najważniejsze etapy eksperymentalne. Zbadano kryształy ośmiu soli:

- (1) kwasu 4-(2,4,6-triizopropylbenzoilo)benzoowego i (S)-(-)-1-fenyletanoaminy,
- (2) kwasu 4-(2,4,6-triizopropylbenzoilo)benzoowego i 1-fenylometanoaminy,
- (3) kwasu 4-(2,4,6-triizopropylbenzoilo)benzoowego i 1,3,5,7-tetraazatricyklo[3.3.1.1^{3,7}]dekanu (urotropiny),
- (4) kwasu 4-(2,4,6-triizopropylbenzoilo)benzoowego i metanoaminy,
- (5) kwasu 4-(2,4,6-triizopropylbenzoilo)benzoowego i propano-1-aminy,
- (6) kwasu 4-(2,4,6-triizopropylbenzoilo)benzoowego i propano-1,2-diaminy,
- (7) sodowa kwasu 4-(2,4,6-triizopropylbenzoilo)benzoowego,

(8) kwasu 6,6-dietylo-5-okso-5,6,7,8-tetrahydronaftaleno-2-karboksyowego i (1*S*)-1-(4-metylofenylo)etanoaminy.

Kryształy powyższych soli zostały otrzymane przez zmieszanie odpowiednich składników oraz ich krystalizację (1, 3, 4, 5, 6, 7), pozostałe były w posiadaniu zespołu badawczego (2, 8). Niestety Autor nie podał źródła składników soli 1, 3, 4, 5, 6, 7.

Pomiary dyfraktometryczne wykonywano częściowo w laboratorium własnym, częściowo na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Wartości ciśnienia w komorze wysokociśnieniowej dla większości kryształów wyznaczano na podstawie zmian parametrów sieci kwarcu, a w przypadku soli 1 (kryształy 2, 4 i 5) na podstawie zmian widma fluorescencji rubinu. Autor nie porównał tych metod w zakresie ich czułości i dokładności. Oczekuję komentarza w tej sprawie w trakcie obrony.

Pomiary dyfraktometryczne intensywności wykonywano wg następującej procedury: kryształ nr 1 mierzono w ciśnieniu atmosferycznym po kolejnych fazach naświetlania wynoszących dla soli 1: 0, 140, 270, 400, 530, 660, 790, 920, 1050, 1290, 1590, 1950 i 2550 min. Kryształ nr 2 poddany ciśnieniu 0,75 GPa naświetlano kolejno 0, 600 i 2640 min. Kryształ nr 3 w ciśnieniu 1,0 GPa naświetlano kolejno 0, 140, 270, 400, 580, 760, 940, 1120, 1300, 1660, 2400, 2850, 3250, 3650 i 4020 min. Po każdym naświetleniu kryształu wykonywano pomiar dyfraktometryczny. Kryształ nr 4 służył do wyznaczenia wartości parametrów komórki elementarnej w ciśnieniu 0,5; 1,0 i 1,25 GPa, a kryształ nr 5 w ciśnieniu 0,3 GPa. Ponadto wykonano w kilku przypadkach dodatkowe pomiary kontrolne. Po każdym pomiarze dyfraktometrycznym wyznaczano strukturę kryształu. Dokładność wyznaczenia struktur była zmienna, dostosowana do jakości zmierzonych danych. Podczas udokładniania struktur stosowano różnorodne metody nakładania więzów na pojedyncze grupy atomów. Kryształy pozostałych soli poddano badaniom wg analogicznej procedury. Oczywiście nie wszystkie wytrzymały narzucone im warunki zewnętrzne jak dla soli 1 i wcześniej traciły zdolności dyfrakcyjne jak np. kryształy soli 2 (zmierzono trzy kryształy w ciśnieniach 0,3; 0,9 i 1,9 GPa po kilku czasach naświetlania), soli 3 (zbadano tylko trzy kryształy – w ciśnieniu atmosferycznym i 0,2 GPa), soli 4 (pomiary wykonano w ciśnieniu atmosferycznym i 1,0 GPa przed naświetlaniem), soli 5 (pomiary w ciśnieniu atmosferycznym i 1,0 GPa), soli 6 (pomiary w ciśnieniu atmosferycznym i 1,3 GPa), soli 7 (wykonano tylko jeden pomiar w warunkach atmosferycznych, kryształ okazał się być wrażliwy na promieniowanie rentgenowskie) i soli 8 (wykonano pomiary w ciśnieniu 1,0 i 1,8 GPa przed i po naświetlaniu).

W rozdziale **WYNIKI I DYSKUSJA** szczegółowo omówiono wyniki analiz strukturalnych 60 struktur krystalicznych, w tym 26 wysokociśnieniowych. W przypadku soli 1 stwierdzono, że w reakcji Norrish-Yanga jednocześnie powstają dwa produkty enancjomeryczne oraz jeden w wyniku cyklizacji Yanga z pierścieniem 5-członowym. Określono kolejność ich powstawania oraz populacje w zależności od wywieranego ciśnienia. Stwierdzono, że w wysokim ciśnieniu reakcja fotochemiczna przebiega wolniej niż w ciśnieniu atmosferycznym. W kryształach soli 2 reakcja Norrish-Yanga zachodzi z udziałem jednej grupy *o*-izopropylowej co wynika z lepszej geometrii centrum reakcji. Wzrost ciśnienia, podobnie jak poprzednio, również spowodował spadek szybkości reakcji. Do analizy reakcji zastosowano opis termodynamiczny. Stwierdzono, że reakcja Norrish-Yanga przebiega w wysokim ciśnieniu z ujemnym efektem autokatalitycznym. W kryształach soli 3 również zachodzi reakcja Norrish-Yanga z udziałem jednej grupy *o*-izopropylidenu. Stwierdzono, że reakcja Norrish-Yanga przebiega w dwóch etapach. W pierwszym w sposób homogeniczny ze stałą szybkością, w drugim z ujemnym efektem autokatalitycznym powstałym w wyniku mniej korzystnych zmian geometrycznych. W przypadku soli 4 w wyniku reakcji Norrish-Yanga powstają kryształy centrosymetryczne a więc produkt reakcji jest racemiczny. Jako pierwszy i w większej ilości powstaje jeden enancjomer co stwarza dogodne warunki geometryczne dla utworzenia przeciwnego enancjomeru w tej samej ilości. W ciśnieniu 1,0 GPa w kryształach zachodzi przemiana fazowa i istnieją dwie cząsteczki znacznie różniące się geometrią oraz szybkością reakcji

fotocemicznej. W kryształach **5** reakcja Norrish-Yanga przebiega z udziałem dwóch grup *o*-izopropylidenowych. Tworzą się dwa produkty lecz jeden z nich dominuje. Jako przyczynę zróżnicowania ilościowego produktów uznano oddziaływania międzycząsteczkowe. W wysokim ciśnieniu oddziaływania różnicujące produkty są jeszcze silniejsze i mogą wpływać na ich proporcje. W przypadku kryształów soli **6** napotkano istotne trudności w analizie produktów reakcji fotocemicznej. Były one spowodowane zanikiem właściwości dyfrakcyjnych kryształów. Jedyne zaobserwowane zmiany sugerujące zmiany strukturalne spowodowane naświetlaniem i ciśnieniem 1,3 GPa to zmiany parametrów sieciowych. Autor sugeruje, że reakcja Norrish-Yanga zachodzi z udziałem grupy *o*-izopropylidenu tylko na podstawie parametrów geometrycznych centrów reakcji i analizy wolnych przestrzeni. Kryształy soli **7** są centrosymetryczne. W ich przypadku nie stwierdzono zachodzenia reakcji fotocemicznej czego potwierdzeniem są parametry geometryczne cząsteczki anionu. W kryształach soli **8** reakcja Norrish-Yanga przebiega z udziałem jednej z dwóch grup etylowych a reaktywny wodór γ jest atomem końcowym tej grupy. Wraz ze wzrostem ciśnienia zaobserwowano poprawę geometrii centrum reakcji ale również spowolnienie reakcji.

W kolejnym rozdziale **PODSUMOWANIE I WNIOSKI** dokonano końcowej analizy wyników. Do najważniejszych wniosków zaliczam stwierdzenie, że wzrost ciśnienia zmniejszający objętość wnęki reakcyjnej spowalnia badane reakcje fotocemiczne. Pozostałe wnioski sugerują, że przebieg reakcji Norrish-Yanga jest również zależny od indywidualnych cech krystalochemicznych badanych związków.

Podsumowując, uważam że Doktorant wykazał się pracowitością, rzetelnością naukową, poznał najtrudniejsze metody badawcze z zakresu krytalografii (pomiar ciśnieniowe, temperaturowe, obliczenia strukturalne), nauczył się eksperymentalnego doboru warunków pomiarowych, poznał literaturę naukową. Wyniki badań zostały opublikowane w ośmiu publikacjach: w *Acta Crystallographica C* (jedna praca), *Journal of Chemical Crystallography* (jedna praca), w *CrysEngComm* (cztery prace), *Journal of Photochemistry and Photobiology A – Chemistry* (jedna praca), *Crystal Growth & Design* (jedna praca) o sumarycznym współczynniku wpływu ok. 22.

Rozprawa doktorska została bardzo starannie zredagowana, napisana ładnym językiem bez błędów, wykresy i rysunki wykonano poprawnie, dobór literatury odpowiada potrzebom rozprawy.

Uważam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia wymogi zawarte w Ustawie z dnia 14 marca 2003 *O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz. U. z 2003 r., nr 65, poz. 595 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Krzysztofa Koniecznego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie proponuję Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej rozważenie wyróżnienia Doktoranta stosowną nagrodą.