



UNIwersytet  
Warszawski



Warszawa, dn. 28.05.2018

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Krzysztofa Koniecznego, zatytułowanej  
„Zmiany strukturalne w kryształach powodowane przez reakcję Norrish-Yanga  
w warunkach wysokiego ciśnienia”**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Krzysztofa Koniecznego jest wynikiem pracy wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem naukowym prof. dr. hab. Ilony Turowskiej-Tyrk oraz dr inż. Julii Bąkowicz, która pełniła rolę promotora pomocniczego.

Podstawową część rozprawy doktorskiej tworzy 9 rozdziałów. Rozpoczyna ją liczący 29 stron wstęp literaturowy. Następnie przedstawione są cele pracy, część doświadczalna prezentująca stosowaną metodologię oraz warunki przeprowadzonych eksperymentów, uzyskane wyniki oraz ich dyskusja, podsumowanie i wnioski, bibliografia licząca 132 pozycje literaturowe, załącznik prezentujący podstawowe dane eksperymentalne dla poszczególnych pomiarów oraz dorobek naukowy Autora, również streszczenie w języku polskim i angielskim. Całość liczy 229 stron. Do pracy dołączona jest płyta CD, która zawiera plik z pracą doktorską w formacie PDF oraz pliki CIF (Crystallographic Information File), zawierające informację strukturalną dotyczącą każdego z badanych związków. Pomimo, iż praca obfituje w obszerne badania strukturalne (o czym bardziej szczegółowo poniżej) Autor pod koniec swej rozprawy podarował czytelnikowi bonus w postaci dodatku. Jest to opis dwóch dalszych układów, których badania nie są objęte celem pracy, stanowią jednak interesującą kontynuację prowadzonych przez niego badań. To swego rodzaju „królik z kapelusza” dla najwytrwalszych i pasjonatów.

Część literaturowa poświęcona została zagadnieniom, które bardzo ściśle się wiążą z częścią badań własnych. Pierwszy fragment dotyczy opisu, charakterystyki i mechanizmu

Prof. dr hab. Michał K. Cyrański  
Pasteura 1  
02-093 Warszawa  
e-mail: mkc@chem.uw.edu.pl  
Tel: 22 55 26 360

reakcji Norrish-Yanga, reakcji fotochemicznej, która zachodzi w wyniku wzbudzenia za pomocą promieniowania z zakresu ultrafioletu i/lub światła widzialnego w związkach o określonej geometrii posiadających grupę karbonylową i wodór w odpowiedniej pozycji, prowadzącą do pierścienia czterocłonowego. W szczególnych przypadkach cyklizacja może prowadzić do powstania pierścienia pięciocłonowego – jest to wówczas reakcja fotocyklizacji Yanga, która może zachodzić konkurencyjnie w stosunku do reakcji Norrish-Yanga. Czynnikiem wpływającym na przebieg reakcji jest dużo i autor szczegółowo analizuje je w dalszej części rozprawy. Są to długość użytego promieniowania, parametry geometryczne centrum reakcji, wnęka reakcyjna, występujące oddziaływania międzycząsteczkowe (w szczególności wiązania wodorowe), efekt powierzchni i skali, również wpływ podstawnika i temperatura pomiaru. Kolejna część poświęcona jest reakcji Norrish-Yanga w kryształach w kontekście syntezy stereoselektywnej. Dalej w wielkim skrócie przedstawione są metody krystalograficzne, które używane są (również przez Autora) do analizy ścieżki reakcji w kryształach i w jeszcze większym skrócie inne metody analityczne takie jak spektroskopia NMR czy IR. Kolejne rozdziały poświęcone są badaniu kinetyki reakcji fotochemicznych w kryształach oraz analizie oddziaływań międzycząsteczkowych przy użyciu powierzchni Hirschfelda. Na koniec tej części opisane są możliwości i ograniczenia techniczne krystalograficznych badań wysokociśnieniowych, w szczególności w połączeniu badaniami fotochemicznymi. Uważam, że wstęp literaturowy jest przedstawiony w sposób profesjonalny, a cytowana literatura, choć z zakresu poruszanych zagadnień obszerna, została bardzo dobrze dobrana. Opisywane zagadnienia są dobrze zilustrowane, jednak w niektórych przypadkach brakowało mi przedstawienia graficznego wzorów niektórych opisywanych układów (np. na stronach 30-31 gdzie omawiane są ścieżki reakcji fotochemicznych w warunkach wysokiego ciśnienia, na przykładzie związków chemicznych analizowanych w grupie badawczej, w której doktorant realizował swoją pracę). Bardzo mi się podoba analiza parametrów geometrycznych centrum reakcji dokonana przez doktoranta na podstawie danych zdeponowanych w bazie danych strukturalnych CSD. Prowadzi ona do konkluzji, iż parametry te (w określonych zakresach) z wysokim prawdopodobieństwem umożliwiają zajście reakcji, jednak ze względu na złożoność warunków determinujących eksperyment w szczególności budowę kryształu jej nie gwarantują. Wydaje mi się, że bardzo cennym byłoby uwzględnienie w części literaturowej fragmentu związanego z badaniami dyfrakcyjnymi z użyciem materiału proszkowego. Ta technika również umożliwia śledzenie zmian strukturalnych a zarazem usuwa szereg ograniczeń związanych z koniecznością posiadania monokryształu/jego zniszczenia podczas

reakcji, choć również ma swoje mniej lub bardziej oczywiste ograniczenia. Inną techniką, która umożliwia śledzenie postępu reakcji jest spektroskopia Ramana (w pracy wspomniane jest zastosowanie spektroskopii IR). W żadnym stopniu nie jest to krytyka, ponieważ jak uprzednio wspomniałem, w tej części pracy uwzględnione zostały elementy ważne dla analizy części wkładu własnego, tym nie mniej zastosowanie tych technik może stanowić potencjalną wskazówkę dla dalszych badań.

Celem pracy było monitorowanie i analiza zmian strukturalnych w kryształach towarzyszących reakjom fotochemicznym Norrish-Yanga przebiegających w wyniku naświetlania w warunkach zróżnicowanego ciśnienia w kryształach ośmiu związków organicznych. Siedem z nich stanowiły sole kwasu 4-(2,4,6-triizopropylobenzoilo)benzoowego z następującymi aminami: (S)-(-)-1-fenylotanoaminą, 1-fenylometanoaminą, 1,3,5,7-tetraazatricyklo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dekanem (urotropiną), metanoaminą, propano-1-aminą, propano-1,2-diaminą i z wodorotlenkiem sodu. Ósmy związek stanowiła sól kwasu 6,6-dietylo-5-okso-5,6,7,8-tetrahydronaftaleno-2-karboksylowego i (1S)-1-(4-metylofenilo)etanoaminy. Wszystkie związki, poza solą sodową kwasu 4-(2,4,6-triizopropylobenzoilo)benzoowego) ulegały reakcji fotochemicznej. W przypadku soli kwasu 4-(2,4,6-triizopropylobenzoilo)benzoowego i (S)-(-)-1-fenylotanoaminy oprócz reakcji Norrish-Yanga zachodzi także cyklizacja Yanga prowadząca do powstania pierścienia 5-członowego. Muszę przyznać, iż tematyka pracy doktorskiej jest bardzo ambitna i to zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i potencjalnych zastosowań. Podstawowym narzędziem, z którego korzystał doktorant w swoich badaniach była rentgenowska analiza strukturalna. Z punktu widzenia eksperymentalnego wykonana praca (wyznaczono 60 struktur krystalicznych) była ogromna, w moim odczuciu daleko wykraczająca poza standardowe prace doktorskie. Jestem również pełen uznania dla kompletności analiz, biorąc pod uwagę występujące w kryształach efekty strukturalne, nieporządki związane ze współlistnieniem ze sobą substratów i produktów (43 struktury), których udokładnienie wymagało od doktoranta bardzo zaawansowanego warsztatu metodologicznego. Było to w wielu przypadkach szczególnie ambitne zadanie biorąc pod uwagę ograniczoną ilość danych eksperymentalnych, co wynikało z ograniczeń związanych z warunkami pomiarów wysokociśnieniowych (z wykorzystaniem celki wysokociśnieniowej typu Boehlera-Almaxa). **Nie mam wątpliwości, że pod względem eksperymentalnym doktorant wykonał badania będące na granicy możliwości poznania współczesnego człowieka.** Wpływ postępu reakcji i/lub przy wzrastającym ciśnieniu na strukturę kryształów doktorant dokonał analizując (i) zmiany parametrów i objętości komórki elementarnej, (ii) zmiany geometrii cząsteczek w sieci krystalicznej, w szczególności

w centrum reakcji, (iii) zmiany oddziaływań międzycząsteczkowych (w tym wiązań wodorowych), korzystając z analizy powierzchni Hirschfelda, zmiany kształtu i wielkości wnęki reakcyjnej. Na podstawie wartości czynnika obsadzenia doktorant monitorował również zawartość cząsteczek substratów/produktu w miarę postępu reakcji. Dodatkowym aspektem analizowanym w pracy była również kinetyka badanych reakcji fotochemicznych. Po każdym z rozdziałów szczegółowo analizujących dany układ następuje podsumowanie, które podobnie jak i poprzedzający go rozdział przygotowany jest w sposób niezwykle profesjonalny. Warto zauważyć, że pomimo dużego podobieństwa budowy chemicznej (sole kwasu 4-(2,4,6-triizopropylobenzoilo)benzoesowego)) w każdym przypadku reakcja zachodzi nieco inaczej, co jest uwarunkowane różnorodnością czynników mających wpływ na jej przebieg (geometria centrum reakcji, wolne przestrzenie, wnęka reakcyjna, oddziaływania międzycząsteczkowe, upakowanie etc) i ich dominacją. Istotnym jest, iż ciśnienie znacząco wpływa na kinetykę badanych reakcji fotochemicznych i na ich przebieg. Badania doktoranta wskazują na to, iż wysokie ciśnienie może zmieniać kierunek zmian strukturalnych towarzyszących reakcji fotochemicznej, zaś główną przyczyną spowolnienia reakcji w wysokim ciśnieniu jest zmniejszenie objętości wnęki reakcyjnej. Nie będę odnosił się do wniosków szczegółowych w przypadku poszczególnych układów, bo jest ich bardzo dużo jednak chciałbym zwrócić uwagę na kilka elementów. Szczególnie pozytywnie zrobiła na mnie analiza soli kwasu 4-(2,4,6-triizopropylobenzoilo)benzoesowego i (S)-(-)-1-fenylometanoaminy (układu nr 1), gdzie w wyniku reakcji fotochemicznej, tak jak już poprzednio napisałem, mogą powstawać trzy produkty reakcji. Wysokie ciśnienie wpływa na zmianę geometrii centrów reakcji, co zmienia preferencję tworzenia poszczególnych produktów; wpływa również na jej szybkość powodując spowolnienie, co wynika ze zmniejszenia wolnych przestrzeni w kryształach. Choć geometria centrum reakcji jest ważna, jak wynika z analizy przedstawionej we wstępie nie musi determinować przebiegu reakcji. Tak jest w przypadku związku 4 (sól kwasu 4-(2,4,6-triizopropylobenzoilo)benzoesowego i metanoaminy), gdzie reaktywność cząsteczek zracjonalizowana została w oparciu o analizę wolnych przestrzeni. Z kolei wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych takich jak wiązania wodorowe, czy C-H...pi jest bardzo znaczącym czynnikiem wpływającym na reaktywność w przypadku związków nr 2 (sól kwasu 4-(2,4,6-triizopropylobenzoilo)benzoesowego i 1-fenylometanoaminy) i 3 (sól kwasu 4-(2,4,6-triizopropylobenzoilo)benzoesowego i 1,3,5,7-tetraazatrycyklo[3.3.1.1.3,7]dekanu), w szczególności w odniesieniu do układów badanych pod zwiększonym ciśnieniem. Podobnie jest w przypadku związku 5 (sól kwasu 4-(2,4,6-triizopropylobenzoilo)benzoesowego i propano-1-aminy) gdzie różnice w zawartości

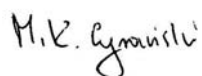
produktów nie wynikają z odpowiedniej geometrii centrum reakcji czy objętości wnęk reakcyjnych, a są zdeterminowane przez oddziaływania międzycząsteczkowe. W przypadku związku **6** (sól kwasu 4-(2,4,6-triizopropylbenzoilo)benzoesowego i propano-1,2-diaminy) ze względu na trudności eksperymentalne związane z produktem reakcji po naświetleniu wnioskowanie jest nieco utrudnione. W tym przypadku myślę, że zastosowanie innego podejścia niż dyfrakcyjne – np. wspomnianej uprzednio spektroskopii Ramana mogłoby znacząco wspomóc analizę strukturalną. Bierność układu **7** (sól sodowa kwasu 4-(2,4,6-triizopropylbenzoilo)benzoesowego) w reakcji fotochemicznej zracjonalizowana została przez doktoranta w oparciu o niekorzystną geometrię układu, małą objętość wolnych przestrzeni w kryształach w pobliżu centrów reakcji i oddziaływania międzycząsteczkowe. Interesującym jest również układ **8**, który jako jedyny w analizowanej serii nie jest solą kwasu 4-(2,4,6-triizopropylbenzoilo)benzoesowego. Badania w wysokim ciśnieniu przebiegają wolniej niż w ciśnieniu atmosferycznym (te ostatnie były przedmiotem wcześniejszych badań), co zostało zracjonalizowane poprzez zmniejszenie objętości wolnych przestrzeni w kryształach wraz ze wzrostem ciśnienia, ale również poprzez zmianę mocy oddziaływań międzycząsteczkowych, które stabilizują położenie reaktywnej grupy karbonylowej. W mojej ocenie są to wszystko bardzo ważne wyniki, wnoszące znaczący wkład dla poznania reakcji Norrish-Yanga i czynników jej determinujących. Zakres wykonanych badań, jak również znaczenie uzyskanych wniosków w mojej ocenie są na poziomie pracy habilitacyjnej, choć nie wszystkie wyniki zostały do tej pory opublikowane.

Rozprawa doktorska przygotowana została niezwykle starannie i to zarówno pod względem edytorskim jak i graficznym, co wystawia znakomite świadectwo osobowości doktoranta. Dodatkowo przedstawione analizy, choć z dużą ilością szczegółów są opisane znakomitym językiem naukowym. Zwyczajowo recenzenci w swych recenzjach starają się wytknąć drobne niezręczności. Zauważyłem, iż doktorant w spisie swych komunikatów konferencyjnych raz używa słowa „plakat” zaś innym razem „poster”. Na uwagę zasługuje również fakt, iż doktorant jest autorem 8 prac naukowych opublikowanych w dobrych/bardzo dobrych czasopiśmie oraz 4 prezentacji ustnych i 10 plakatowych na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

**Reasumując:** Stwierdzam, iż rozprawa doktorska mgr. inż. Krzysztofa Koniecznego zawiera istotne elementy nowości naukowej. Doktorant w sposób profesjonalny postawił problem badawczy, wykazał się biegłością w zakresie prezentowanej tematyki przedmiotu

i doskonałością warsztatu badawczego z krystalografii (uwzględniając krystalografię wysokociśnieniową) oraz fotochemii, analizy wyników i wzorowej prezentacji, dowodząc tym samym swej dojrzałości naukowej. Uzyskane wyniki stanowią znaczący wkład w rozwój chemii, zaś ich uzyskanie było na granicy możliwości poznania współczesnego człowieka. Dodatkowo staranność, z jaką została przygotowana rozprawa wystawia jednoznacznie pozytywne świadectwo dla osobowości Autora.

**Z całkowitym przekonaniem uważam, że praca doktorska mgr. inż. Krzysztofa Koniecznego z dużym naddatkiem spełnia wszelkie warunki formalne stawiane przez obowiązującą ustawę o stopniach i tytułach naukowych (art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003) i w związku z tym wnioskuję o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ze względu na bardzo wysoką wartość merytoryczną rozprawy, dojrzałość naukową tego niezwykle utalentowanego młodego badacza i jego dorobek naukowy, wnoszę również o rozważenie możliwości wyróżnienia pracy.**



Michał K. Cyrański