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 6 maja 2019 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra inż. Tomasza Galicy pt. *Wpływ ciśnienia na transformacje strukturalne powodowane przez fotodimeryzację [2+2] w kryształach* wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem prof. dr hab. Ilony Turowskiej-Tyrk.

Tradycyjne badania dyfrakcyjne monokryształów dostarczają informacji o ich budowie uśrednionej w przestrzeni i w czasie. Uzyskanie trójwymiarowego obrazu wnętrza kryształu jest możliwe po wykonaniu i matematycznej interpretacji od kilkuset do kilku tysięcy obrazów dyfrakcyjnych. W czasie ich rejestrowania kryształ nie może ulegać jakimkolwiek przemianom. Tymczasem w zespole pani prof. dr hab. Ilony Turowskiej-Tyrk metoda ta jest stosowana do monitorowania przebiegu reakcji chemicznych zachodzących w monokryształach. Mogłoby się zatem wydawać, że jest to zaprzeczenie wszystkich obowiązujących założeń metody dyfrakcji rentgenowskiej. Ale tak jest pozornie bowiem eksperymentatorzy dbają, by badane przez nich obiekty były zachowane w postaci monokryształów jak najdłużej, najlepiej do uzyskania 100% wydajności reakcji. Ale to nie wszystko. Zainicjowanie reakcji chemicznej jest możliwe poprzez dobór odpowiednich bodźców zewnętrznych działających na kryształ. Są nimi promieniowanie elektromagnetyczne o określonej długości fali oraz odpowiednia temperatura pomiaru. Zazwyczaj przedziały właściwej długości fali i temperatury są dosyć wąskie co oznacza wykonanie szeregu wstępnych pomiarów w celu doboru optymalnych parametrów pomiarowych. Jak by tego było za mało, Pani Profesor zdecydowała, że w trakcie zachodzących reakcji chemicznych na kryształy ma być wywierane duże ciśnienie hydrostatyczne. Tego typu badania mogą być wykonywane w bardzo wyspecjalizowanych grupach badawczych. Zespół prof. Ilony Turowskiej-Tyrk od kilku lat jako jedyny na świecie wykonuje opisane badania a obecna rozprawa jest trzecią kolejną, w której doktorant przedstawia wpływ ciśnienia na transformacje strukturalne w monokryształach powodowane zachodzącą reakcją chemiczną.

Przedstawiona do recenzji rozprawa ma układ klasyczny. Składają się na nią: **WSTĘP (**1,5 str.**), PRZEGLĄD LITERATURY PRZEDMIOTU** (30 str.), **CELE PRACY** (1 str.), **CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA** (18 str.), **WYNIKI ORAZ DYSKUSJA** (78 str.), **PODSUMOWANIE I WNIOSKI** (3 str.), **BIBLIOGRAFIA** (8 str., 147 pozycji), **ZAŁĄCZNIKI** (62 str.), **STRESZCZENIE** (4 str. w języku polskim i angielskim), **WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO** (3 str., 9 publikacji i 13 komunikatów konferencyjnych), razem 212 stron. Dane strukturalne oraz tekst rozprawy nagrano na płycie CD i dołączono do jej papierowej wersji.

We **WSTĘPIE** i **PRZEGLĄDZIE LITERATURY PRZEDMIOTU** Doktorant przedstawił najważniejsze informacje dotyczące procesów fotodimeryzacji [2+2], czynników wpływających na reakcje fotochemiczne w kryształach, metod monitorowania tych reakcji, krystalografii wysokociśnieniowej oraz dokonał przeglądu struktur kryształów posiadających geometrię sugerującą możliwość zachodzenia procesu fotodimeryzacji [2+2]. Wymieniając czynniki wpływające na fotodimeryzację opisał i scharakteryzował sposoby naświetlania kryształów. Nie wymienił jednak wszystkich skutecznych metod, np. dwufotonowego wzbudzenia, które może istotnie zwiększyć wydajność i homogeniczność przestrzenną fotoproduktów w krysztale oraz zwiększyć prawdopodobieństwo transformacji *single-crystal-to-single-crystal*. Z kolei opisując metody

krystalograficzne monitorowania reakcji nie uwzględnił tego, że w przypadku kryształów kwasu cynamonowego stopniowi zaawansowania reakcji fotodimeryzacji odpowiada wartość sieciowego kąta β (J.B. Benedict i P. Coppens, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 3116–3120).

O ile wcześniejsze ustępy rozprawy mają charakter literaturowy o tyle przegląd struktur kryształów Doktorant wykonał przy użyciu bazy CSD. I zrobił to pokazowo. Moim zdaniem ten fragment rozprawy powinien znajdować się w rozdziale 4 ponieważ jest integralnie związany z częścią doświadczalną. Wyszukiwanie kryształów, które mogą ulegać fotodimeryzacji [2+2] podzielono na pięć etapów. W pierwszym etapie znaleziono 2995 struktur spełniających kryteria. W kolejnych etapach redukowano ich liczbę zaostrzając wymagania (liczbę parametrów geometrycznych, które muszą być spełnione aby zaszła reakcja). W rezultacie znaleziono kilka struktur kwasu cynamonowego i jego pochodnych oraz amidu tego kwasu i jego pochodnych. Bazę CSD przeszukiwano również pod kątem znalezienia kokryształów, w których pierwszy składnik posiadałby potencjalnie reaktywne wiązanie podwójne, a drugi służył do preorientacji pierwszego komponentu, umożliwiającej reakcję fotodimeryzacji [2+2]. W rezultacie, w ramach rozprawy doktorskiej przeprowadzono badania kryształów następujących związków: kwasów 2,6-, 2,5- i 3,5-difluorocynamonowych, kwasu 4-chlorocynamonowego i jego amidu, deuterowanego (z wyjątkiem grupy karboksylowej) kwasu cynamonowego oraz kokryształu zbudowanego z 1,3-dihydroksy-4-chlorobenzenu i *trans*-1,2-bis(4-piridylo)etylenu. Wybór pochodnych kwasu α-*trans*-cynamonowego nie jest zaskoczeniem (takie badania sugerowano w pracy Enkelmann i inni, 1993) ponieważ sam kwas jest dosyć często badany pod kątem otrzymywania kwasu α-truksylowego w ciele stałym. Natomiast nie znalazłem w rozprawie wyjaśnienia zastosowania deuterowanego kwasu cynamonowego. Przecież do reakcji fotodimeryzacji w warunkach ciśnieniowych można było wykorzystać nie deuterowany związek.

Celem badań było zrozumienie zmian strukturalnych w sieci krystalicznej indukowanych przez reakcję fotodimeryzacji [2+2], wysokie ciśnienie oraz oba te czynniki działające jednocześnie. Jako cel badań Doktorant wymienił też monitorowanie zmian strukturalnych jednak moim zdaniem nie może to być cel ale środek do jego osiągnięcia. Tym bardziej, że metodą badawczą była rentgenowska analiza strukturalna monitorująca parametry komórki elementarnej, objętość wolnych przestrzeni między cząsteczkami, oddziaływania międzycząsteczkowe, zmiany położenia cząsteczek, ich geometrię oraz zawartość substratu i produktu w krysztale czyli stopień przereagowania. Jako dodatkowy cel badań Doktorant wymienia poszerzenie wiedzy na temat reakcji fotodimeryzacji [2+2].

Jak już napisałem wcześniej, realizacja powyższych celów stanowiła duże wyzwanie, szczególnie dla osoby rozpoczynającej badania naukowe. Wprawdzie metody badawcze dyfrakcji rentgenowskiej są bardzo dobrze znane ale największym wyzwaniem było połączenie ich z trudnymi do przewidzenia skutkami naprężeń jakim poddawano kryształy w komorze ciśnieniowej oraz w trakcie naświetlania ich promieniowaniem UV. Osiągnięcie powyższych celów wymagało wyznaczenia struktur krystalicznych przed reakcją oraz wielu struktur w miarę postępu fotodimeryzacji w różnych warunkach ciśnieniowych. Ponieważ w jej trakcie kryształy były zbudowane z wolno powstających produktów i jednocześnie ulegających reakcji substratów, każda analiza strukturalna wymagała wyznaczenia populacji (parametrów obsadzenia pozycji) nieuporządkowanych cząsteczek co umożliwiało określenie stopnia przereagowania. Konstruowane w ten sposób modele struktury wymagały większej liczby udokładnianych parametrów aniżeli struktury uporządkowane. W przypadku umieszczania kryształów w kasetach wysokociśnieniowych, dodatkowym czynnikiem utrudniającym była mniejsza niż zwykle kompletność zbioru mierzonych refleksów. Tak więc dwie przeciwstawne tendencje w analizie strukturalnej – zapotrzebowanie na

większą liczbę parametrów oraz zmniejszenie liczby danych pomiarowych mogły uniemożliwić proces udokładniania struktury. Rozwiązanie tych trudnych problemów było nie lada wyzwaniem. Przy okazji tych uwag nasuwa się pytanie, czy Doktorant zastanawiał się nad ograniczeniami metody badawczej wynikającymi ze współistnienia tych dwóch tendencji? Zjawisko nieuporządkowania w kryształach oraz prowadzenie badań w kasetach ciśnieniowych w istotny sposób ograniczają rozdzielczość metody. Jaka minimalna liczba niezależnych refleksów przypadająca na jeden udokładniany parametr struktury umożliwia określenie w miarę dokładnego parametru obsadzenia pozycji w procesie pełnomacierzowego udokładniania struktury? Upraszczając, jakie minimalne wymogi muszą być spełnione aby można było wykonać opisane badania?

W **CZĘŚCI EKSPERYMENTALNEJ** opisano badania rentgenowskie kryształów:

- kwasu 2,6-difluorocynamonowego (związek **1**) poddanych ciśnieniu 0,5 GPa (kryształ 1, naświetlany kolejno 0, 60 ,120 i 180 sek.), ciśnieniu 1,1 GPa (kryształ 2, naświetlany 0,30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 i 270 sek.), ciśnieniu 2,1 GPa (kryształ 3, naświetlany (20, 50, 90, 120, 180, i 270 sek.) oraz rozwiązanie ogółem 13 ich struktur (w pozostałych przypadkach jakość kryształów uniemożliwiała obliczenia krystalograficzne);
- kwasu 2,5-difluorocynamonowego (związek **2**) w ciśnieniu atmosferycznym, 0.3 i 0.9 GPa wielokrotnie naświetlane (po naświetlaniu i rekrystalizacji z toluenu otrzymano też dimer mierzony w ciśnieniu atmosferycznym);
- kwasu 3,5-difluorocynamonowego (związek **3**) - po naświetlaniu nie stwierdzono obecności produktu; po zmieleniu kryształów i ich naświetleniu i rekrystalizacji stwierdzono obecność dimeru;
- kwasu 4-chlorocynamonowego (związek **4**), który był badany w ciśnieniu atmosferycznym, 0.2 GPa, 0.5 GPa i 2 GPa (badano też kryształ dimeru otrzymany po naświetlaniu i rekrystalizacji proszku);
- amidu kwasu 4-chlorocynamonowego (związek **5**) badanego w ciśnieniu atmosferycznym 0.5, 1.5 i 2 GPa;
- deuterowanego (z wyjątkiem grupy karboksylowej) kwasu cynamonowego (związek **6**) w ciśnieniu atmosferycznym i 1.5 GPa;
- kokryształów 1,3-dihydroksy-4-chlorobenzenu i *trans*-1,2-bis(4-piridylo)etylenu (związki **7a** i **7b**) w ciśnieniu atmosferycznym i 1.7 GPa.

W rozdziale **WYNIKI ORAZ DYSKUSJA** przedstawiono wyniki badań wszystkich siedmiu związków wg jednego wspólnego schematu: najpierw opis struktur kryształów oraz analiza wpływu wysokiego ciśnienia na ich sieć krystaliczną, następnie opis zmian strukturalnych zachodzących pod wpływem reakcji fotochemicznej i w końcu ocena reaktywności związków w procesie fotodimeryzacji. Ogółem wyznaczono 64 struktury krystaliczne z czego połowa przypadków dotyczyła struktur nieuporządkowanych ze względu na jednoczesną obecność w kryształach substratów i produktów reakcji fotodimeryzacji. We wszystkich przypadkach wzrost ciśnienia powodował zmniejszenie wymiarów komórek elementarnych prowadzące do obniżenia objętości wolnych przestrzeni oraz zmiany odległości międzycząsteczkowych. Reakcja fotodimeryzacji [2+2] również powodowała zmiany parametrów komórki elementarnej oraz odległości międzycząsteczkowych. W przypadku związków **1**, **2** i **6** kierunek tych zmian wytłumaczono na podstawie analizy rotacji cząsteczek. Dla związków **1**, **2**, **4-7** stwierdzono, że objętość komórki elementarnej związków posiadających dużą ilość wolnych przestrzeni zmieniała się wraz z postępem reakcji w mniejszym stopniu niż dla związków o małej ilości wolnych przestrzeni. Jak można się było domyślać, szybkość fotodimeryzacji wzrastała wraz ze wzrostem ciśnienia, któremu poddawano kryształy. Porównując reaktywność związków stwierdzono, że najniższa była dla

związku **3**. Jako przyczyny wskazano wielkość wolnych przestrzeni, niedopasowanie do nich kształtu cząsteczek produktu oraz efekty elektronowe podstawników. Czy zatem wzrost ciśnienia zawsze będzie powodować przyspieszenie fotodimeryzacji? Czy wniosek ten ma charakter ogólny czy dotyczy tylko tych konkretnych kryształów?

Moim zdaniem ważnym wnioskiem było stwierdzenie, że wysokie ciśnienie wywierane na kryształy w trakcie fotodimeryzacji niwelowało zmiany strukturalne powodowane przez zachodzącą reakcję.

Jednym z celów badań wymienionych w rozdziale 3 było poszerzenie wiedzy na temat fotodimeryzacji [2+2]. Bardzo proszę aby w trakcie publicznej obrony Doktorant przedstawił najistotniejsze nowości wynikające z Jego rozprawy.

W trakcie badań nie wszystkie kryształy wytrzymywały nakładany na nie reżim pomiarowy. Wiele z nich popękało w trakcie zwiększania ciśnienia czy w trakcie przebiegu fotodimeryzacji. Jednak zbiór uzyskanych wyników pozwalał na wyciągnięcie logicznych wniosków oraz ich uzasadnienie.

Czytając opis wyników badań związku **6** (deuterowanego kwasu cynamonowego) nie rozumiem trudności z uzyskaniem lepszej wydajności fotodimeryzacji pod ciśnieniem 0,1 MPa. Tymczasem są dostępne opisy badań w których uzyskano stopień przereagowania nawet 100% (np. Enkelmann i inni, 1993). Czy jest to skutek wyboru źródła światła, wyboru deuterowanego kwasu czy przyczyna jest inna?

Moim zdaniem Doktorant wykazał się pracowitością, poznał najtrudniejsze metody badawcze z zakresu krystalografii, jest bardzo sprawnym eksperymentatorem jak również bardzo wnikliwym interpretatorem uzyskanych wyników. Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska jest opracowana i napisana perfekcyjnie a ewentualne usterki językowe nie warte wspomnienia. Wyniki badań przedstawione w rozprawie doktorskiej zostały opublikowane w trzech artykułach naukowych: w *CrystEngComm*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A – Chemistry* oraz *Crystal Growth & Design*. Ogółem Doktorant jest współautorem 9. artykułów opublikowanych w czasopismach o sumarycznym współczynniku wpływu 35,6.

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 mgra inż. Tomasza Galicę do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie proponuję Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej rozważenie wyróżnienia Doktoranta stosowną nagrodą.