



UNIwersytet
Warszawski



Warszawa, dn. 24.05.2019

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Tomasza Galicy, zatytułowanej
„Wpływ ciśnienia na transformacje strukturalne powodowane
przez fotodimeryzację [2+2] w kryształach”**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Tomasza Galicy jest wynikiem pracy wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem naukowym prof. dr. hab. Ilony Turowskiej-Tyrk.

Podstawową część rozprawy doktorskiej tworzy 8 rozdziałów. Rozpoczyna ją liczący 32 strony wstęp literaturowy. Następnie przedstawione są cele pracy, część eksperymentalna prezentująca stosowaną metodologię oraz warunki przeprowadzonych eksperymentów, uzyskane wyniki oraz ich dyskusja, podsumowanie i wnioski, bibliografia licząca 149 pozycji literaturowych, załącznik prezentujący podstawowe dane eksperymentalne dla poszczególnych pomiarów, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz wykaz dorobku naukowego P.T. Autora, Całość liczy 212 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. Praca jest napisana w sposób zwięzły, choć obfituje w bogaty materiał eksperymentalny. Na wstępie pragnę zaznaczyć, iż zapoznanie się z nią sprawiło mi wielką przyjemność intelektualną, a jej analiza poszerzyła moją wiedzę na temat reakcji fotodimeryzacji, jej złożoności oraz czynników wpływających na jej przebieg. To z całą pewnością ważna tematyka, służąca nie tylko celom poznawczym ale również mająca potencjalnie daleko idące implikacje w chemii organicznej, farmacji, chemii materiałowej i dziedzinach pokrewnych. Ponieważ procesy technologiczne związane są ze zróżnicowanymi warunkami fizykochemicznymi, badania w warunkach podwyższonego ciśnienia mogą mieć również znaczenie dla zastosowań w przemyśle.

Część literaturowa poświęcona została zagadnieniom, które bardzo ściśle wiążą się 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 fotodimeryzacji [2+2], która zachodzi w wyniku wzbudzenia za pomocą promieniowania, najczęściej z zakresu ultrafioletu, w układach zawierających odpowiednio usytuowane względem siebie wiązania podwójne C=C, prowadzącej do powstania pierścienia cyklobutanowego. Czynnikiem wpływającym na przebieg reakcji jest dużo i autor szczegółowo analizuje je w dalszej części rozprawy. Są to długość użytego promieniowania, odpowiedni sposób naświetlania kryształów, temperatura, ciśnienie, parametry geometryczne centrum reakcji, wnęka reakcyjna i wolne przestrzenie, efekt skali i powierzchni, występujące oddziaływania międzycząsteczkowe (w szczególności wiązania wodorowe), efekt podstawnikowy i architektura sieci krystalicznej. Kolejne rozdziały poświęcone są metodyce monitorowania przebiegu reakcji w kryształach oraz podstawowym informacjom dotyczącym krystalografii wysokociśnieniowej. Finalny rozdział tej części poświęcony został analizie zasobów strukturalnych krystalograficznej bazy danych Cambridge Structural Database, CSD pod kątem zmienności parametrów geometrycznych charakteryzujących centrum reakcji, które zapewniają największe prawdopodobieństwo zajścia reakcji fotoaddycji [2+2]. Uważam, że wstęp literaturowy jest przedstawiony w sposób profesjonalny, zaś cytowana literatura, choć z zakresu poruszanych zagadnień obszerna, została bardzo dobrze dobrana. Ze względu na duże znaczenie reakcji cyklizacji w chemii organicznej wydaje się jednak, że rozdział ten mógłby być ewentualnie uzupełniony o przedstawienie jej mechanizmu na gruncie teorii orbitali molekularnych, również poprzez alternatywny, w stosunku do reakcji fotochemicznej, mechanizm aktywacji na drodze termicznej. W części badań własnych, w przypadku dwóch układów (kwasu 2,6-difluorocynamonowego (**1**) oraz amidu kwasu 4-chlorocynamonowego (**5**)) wykonana została przez doktoranta analiza ścisłości kryształów za pomocą równania Bircha-Murnaghana. Uważam, że umieszczenie odpowiedniego opisu tego równania w części literaturowej i jego analiza, byłyby miłym ukłonem pod adresem czytelnika rozprawy. Opisywane zagadnienia są dobrze zilustrowane, jednak w bardzo nielicznych przypadkach brakowało mi przedstawienia graficznego wzorów niektórych opisywanych układów - w szczególności w opisie wpływu wysokiego ciśnienia na przebieg i szybkość reakcji na przykładzie uprzednio przebadanych związków chemicznych w grupie badawczej, w której doktorant realizował swoją pracę doktorską (strony 23-24).

Celem prezentowanej pracy było monitorowanie i zrozumienie zmian strukturalnych w sieci krystalicznej 7 układów chemicznych (kwas 2,6-difluorocynamonowy (**1**), kwas 2,5-difluorocynamonowy (**2**), kwas 3,5-difluorocynamonowy (**3**), kwas 4-chlorocynamonowy (**4**), amid kwasu 4-chlorocynamonowego (**5**), kwas (2*E*)-3-(²H₅)fenyl(²H₂)prop-2-enowy (**6**) oraz kompleks 1,3-dihydroksy-4-chlorobenzenu i *trans*-1,2-bis(4-piridilo)etenu (**7**)) indukowanych przez reakcję fotodimeryzacji, wysokie ciśnienie jak również przez oba te czynniki jednocześnie. Metodę badawczą jakiej używał doktorant stanowiła rentgenowska analiza

strukturalna na monokryształe. Łącznie wyznaczonych zostało 64 struktur krystalicznych, z czego 36 zmierzonych było w warunkach wysokiego ciśnienia, natomiast 38 odnosiło się do kryształów charakteryzujących się nieporządkiem ze względu na częściowe przereagowanie reagentów i obecność zarówno substratu jak i produktu w komórce elementarnej. Wymagało to od doktoranta bardzo dużej biegłości zarówno w odniesieniu do metodyki jak i warsztatu pracy. Monitorowanymi zmianami były: parametry komórki elementarnej, objętość wolnych przestrzeni pomiędzy cząsteczkami, oddziaływania międzycząsteczkowe i ich geometria, zmiana położenia cząsteczek, ich kształt, geometria oraz zawartość substratu i produktu w wyniku reakcji. Analizowana była również szybkość reakcji w warunkach zróżnicowanego ciśnienia, gdzie pewne utrudnienie stanowi wielkość analizowanych obiektów (kryształów) w kolejnych pomiarach. W mojej ocenie analiza tego typu mogłaby być dokonana poprzez śledzenie zmian w materiale proszkowym. Byłoby to cennym uzupełnieniem wykonanych badań. Dodatkowo mogłyby być one uzupełnione w oparciu o analizy przeprowadzone w różnych temperaturach. Alternatywnie w stosunku do dyfrakcji można by skorzystać z metod spektroskopowych takich jak np. spektroskopia Ramana, o której doktorant wspomina w części literaturowej. Ponieważ wykonane badania zwykle wytyczają kolejne problemy i ścieżki naukowe, przedstawione sugestie nie będące w żadnym wypadku krytyką, mogłyby być wzięte pod uwagę w przyszłości. Doktorant niezwykle skrupulatnie zrealizował wszystkie postawione przed sobą cele. Zracjonalizował przebieg poszczególnych reakcji łącznie z przypadkami, gdzie na skutek naprężeń wewnętrznych kryształy ulegały zniszczeniu. W wyniku analiz stwierdził on, iż podwyższenie ciśnienia prowadziło we wszystkich przypadkach do zmniejszenia objętości komórki elementarnej, czemu towarzyszyło zmniejszenie wolnych przestrzeni oraz zmiana odległości międzycząsteczkowych. W przypadku reakcji fotodimeryzacji [2+2] obserwowany efekt jest odwrotny: objętość komórki elementarnej ulega zwiększeniu. Zwiększenie ciśnienia skutkuje również zwiększeniem szybkości reakcji we wszystkich analizowanych przypadkach. Dla większości układów doktorant stwierdził istnienie zależności pomiędzy objętością wolnych przestrzeni oraz zmianą objętości komórki elementarnej podczas reakcji fotochemicznej. Objętość komórki elementarnej związków posiadających dużą ilość wolnych przestrzeni zmieniała się wraz z postępowaniem reakcji w mniejszym stopniu niż dla związków o małej ilości wolnych przestrzeni. Doktorant poddał szczegółowej analizie reaktywność analogów izomerów strukturalnych dwufluoropodstawionych kwasów cynamonowych (kwas 2,6-difluorocynamonowy (1), 2,5-difluorocynamonowy (2) oraz 3,5-difluorocynamonowy (3)), racjonalizując kierunek zmian poprzez wartości międzycząsteczkowych parametrów geometrycznych, wielkość wolnych przestrzeni, niedopasowanie do nich kształtu cząsteczek produktu oraz efekty elektronowe podstawników. Z pozostałych analiz, w szczególności

bardzo podobała mi się ta, która była wykonana dla kokryształu utworzonego przez 1,3-dihydroksy-4-chlorobenzen i *trans*-1,2-bis(4-piridilo)eten (**7**), gdzie jeden z układów jest nieaktywny (1,3-dihydroksy-4-chlorobenzen) w procesie fotodimeryzacji ale umożliwia optymalne usytuowanie fragmentów drugiego z nich (*trans*-1,2-bis(4-piridilo)etenu), który tej reakcji ulega. To piękny przykład zastosowania inżynierii krystalicznej w celu otrzymania układu o pożądanej architekturze i właściwościach. To również niezwykle interesujący przypadek, gdyż ze względu na parametry geometryczne reakcja może przebiegać w dwojaki sposób, jednak w warunkach eksperymentalnych realizowany jest tylko jeden z wariantów. Ponadto niezwykle interesującym jest fakt, iż po liniowym powolnym przyroście produktu w wyniku naświetlania w pewnym momencie następuje gwałtowny wzrost jego zawartości w kryształach. Jak zaznaczyłem we wstępie, rozprawa doktorska bardzo mi się podoba, jednak pewien niedosyt pozostał mi po zapoznaniu się z wynikami badań przeprowadzonych dla kwasu (2*E*)-3-(4-chlorofenyl)prop-2-enowego (**4**), który może krystalizować w formie dwóch odmian polimorficznych: jednoskośnej i trójskośnej. Jedynie ta druga (choć o niższej symetrii i mniej korzystna w warunkach wysokiego ciśnienia) została przebadana przez doktoranta. Przedstawionym powodem był brak dostępności kryształów polimorfu jednoskośnego. Jak podaje Glusker i inni w cytowanej pracy *J. Chem. Soc. Perkin Trans* (**1975**, 68-74) tę odmianę polimorficzną można jednak stosunkowo łatwo uzyskać poprzez rekrytalizację związku z acetonu. Szkoda, że doktorant nie wykonał analizy dla tego układu, ponieważ dałoby mu to możliwość wykonania analiz porównawczych wpływu upakowania na reaktywność w warunkach fotodimeryzacji. Na marginesie zauważyłem, że praca dotycząca tego związku nie została jak do tej pory opublikowana, być może więc badania nad polimorfem jednoskośnym są kontynuowane a nie zostały włączone do rozprawy ze względu na jej obszerność. Drugim układem, co do którego oczekiwałbym bardziej szczegółowej analizy to kwas cynamonowy którego deuterowany analog - kwas (2*E*)-3-(²H₅)fenyl(²H₂)prop-2-enowy (**6**) jest dyskutowany w pracy doktorskiej. W pracy podane są różnice dotyczące właściwości kryształów deuterowanego i niedeuterowanego w ciśnieniu atmosferycznym, nie ma jednak dalej idących analiz porównawczych. Kryształ związku deuterowanego ulegał zniszczeniu w ciśnieniu 1.5 GPa po dość krótkim (15 minutowym) czasie naświetlania. Biorąc pod uwagę, iż jest to układ modelowy mam pytanie czy podjęto próby monitorowania reakcji fotodimeryzacji w innych ciśnieniach.

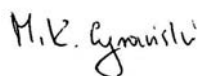
Rozprawa doktorska przygotowana została niezwykle starannie i to zarówno pod względem edytorskim jak i graficznym, co wystawia bardzo dobre świadectwo osobowości doktoranta. Dodatkowo przedstawione analizy, choć z dużą ilością szczegółów są opisane znakomitym, choć jak na wstępie zaznaczyłem, zwięzłym językiem naukowym. Zwyczajowo recenzenci w swych recenzjach starają się znaleźć w tekście drobne niezręczności. Takich

w pracy jest jednak bardzo niewiele i w najmniejszym stopniu nie umniejszają one wysokiej wartości recenzowanej przeze mnie dysertacji. Na stronie 28 w podpisie rysunku 2.13 niepotrzebnie zostało dodane ostatnie zdanie. Drobną nieścisłość można znaleźć na stronie 39 - dotyczy ona czasów naświetlania oraz wyznaczenia struktury dla kryształu związku 1. Doktorant podaje, iż naświetlany był 20, 50, 90, 120, 180 oraz 270 sekund, zaś struktura była wyznaczona m.in. po 0 sekundach naświetlania, którego przypadku doktorant nie wymienił. Literówka pojawia się również w opisie Tabeli 5.3 na stronie 58. Dodatkowo również niewłaściwy opis umieszczony został pod rysunkiem 5.22 na stronie 77.

Na uwagę i wyróżnienie zasługuje fakt, iż doktorant jest autorem 9 prac naukowych opublikowanych w dobrych/bardzo dobrych czasopismach (w czterech z nich jest on pierwszym autorem) oraz 4 prezentacji ustnych i 9 plakatowych na konferencjach, w tym na Europejskiej Konferencji Krystalograficznej w Oviedo w Hiszpanii w 2018 roku.

Reasumując: Stwierdzam, iż rozprawa doktorska mgr. inż. Tomasza Galicy zawiera istotne elementy nowości naukowej. Doktorant w sposób profesjonalny postawił problem badawczy, wykazał się dużą biegłością w zakresie prezentowanej tematyki przedmiotu oraz doskonałością warsztatu badawczego z krystalografii, uwzględniając krystalografię wysokociśnieniową oraz fotochemię, analizy wyników i wzorowej ich prezentacji, dowodząc tym samym swej dojrzałości naukowej. Uważam, że uzyskane przez niego wyniki stanowią znaczący wkład w rozwój chemii i są inspirujące do podjęcia dalszych badań. **Na wyróżnienie zasługuje zarówno skala trudności podjętych zadań, ich zakres jak również profesjonalizm ich realizacji.** Staranność z jaką została przygotowana rozprawa wystawia jednoznacznie pozytywne świadectwo dla osobowości Jej Autora.

Jestem całkowicie przekonany, iż praca doktorska mgr. inż. Tomasza Galicy z dużym naddatkiem spełnia wszelkie warunki formalne stawiane przez ustawę o stopniach i tytułach naukowych określone w 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, obszerny zakres podjętych badań i duży stopień trudności (wiele struktur stanowiło układy nieuporządkowane), dojrzałość naukową i dorobek naukowy doktoranta wnoszę również o rozważenie możliwości wyróżnienia pracy doktorskiej.



Michał K. Cyrański