



UNIWERSYTET
OPOLSKI

Instytut Chemii

ul. Oleska 48, 45-052 Opole

tel. +48 77 452 71 00

fax +48 77 452 71 01

chemia@uni.opole.pl

www.chemia.uni.opole.pl

Opole, 17 czerwca 2022 r.

Dr hab. Maciej Bujak, prof. UO
Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej
mbujak@uni.opole.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Piotra Rejnhardta

Rada Naukowa Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu, decyzją z dnia 18 marca 2022 r., powołała mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr. inż. Piotra Rejnhardta. Następnie prof. dr hab. Andrzej Jezowski, Dyrektor Instytutu, pismem z dnia 30 maja 2022 r. zwrócił się z prośbą o przygotowanie recenzji zawierającej ocenę, czy praca spełnia warunki wymagane stosownymi przepisami prawa. Podstawę sporządzenia niniejszej recenzji stanowi otrzymana listownie, w dniu 2 czerwca 2022 r., dokumentacja.

Pan mgr. inż. Piotr Rejnhardt przygotował, w Oddziale Badań Strukturalnych Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu, rozprawę doktorską, którą opatrzył tytułem: *Wpływ temperatury i wysokiego ciśnienia na strukturę soli homologów L-argininy oraz 1H-pirazolo-1-karboksyamidyny*. Opiekę naukową nad Doktorantem sprawował dr hab. inż. Marek Daszkiewicz. Nie ma wątpliwości, iż podjęta w ramach dysertacji tematyka jest ważna i zasadna, między innymi poprzez fundamentalne znaczenie w aspekcie wyjaśnienia i zrozumienia relacji pomiędzy budową wewnętrzną, a właściwościami materiałów, ale także poprzez znaczący potencjał aplikacyjny. Należy również pamiętać, iż badania temperaturowe i wysokociśnieniowe pozwalają na pełniejsze spojrzenie na zagadnienia dotyczące kryształów i ich struktury, niejednokrotnie prowadząc do wykrycia oraz opisu zupełnie nowych i rzadkich zjawisk.

Praca doktorska, licząca blisko sto pięćdziesiąt stron, została opracowana w tradycyjnym układzie dla rozpraw obejmujących zakresem dziedzinę nauk ścisłych i przyrodniczych. Autor w logiczny sposób podzielił treść pracy na poszczególne rozdziały i podrozdziały. Po spisie treści i krótkim ogólnym wstępie mgr inż. Rejnhardt przechodzi do części literaturowej, która stanowi teoretyczną podbudowę do zagadnień poruszanych w dalszej części rozprawy. Doktorant przedstawia istotne elementy dotyczące budowy, właściwości i znaczenia substancji, które zostały wybrane jako zasadnicze komponenty układów badawczych. Dodatkowo podane są informacje na temat głównej metody badawczej, którą jest rentgenowska analiza strukturalna monokryształów, w szczególności w kontekście pomiarów temperaturowych oraz wysokociśnieniowych. Autor, w rozdziale tym, przybliży również tematykę związaną z ujemną rozszerzalnością termiczną oraz ujemną ściśliwością materiałów, a także generacją drugiej harmonicznej światła. W następnym rozdziale Doktorat precyzuje cele rozprawy, trzy główne zadania, których podjął się przeprowadzając prace badawcze objęte tematyką dysertacji. Kolejny rozdział to część eksperymentalna opisująca stronę techniczną przeprowadzonych syntez i krystalizacji, łącznie z informacjami na temat stosowanej aparatury oraz wykorzystanych metod i technik badawczych. Dyskusja wyników, będąca główną i najdłuższą częścią pracy, to szczegółowy opis uzyskanych rezultatów popartych odpowiednimi schematami, rysunkami i tabelami, wraz z ich omówieniem na tle aktualnych doniesień literaturowych. Pracę zamyka syntetyczne podsumowanie w postaci wniosków, łącznie z bardzo rzeczowym podkreśleniem najbardziej doniosłych osiągnięć opisanych w rozprawie, oraz obejmujący sto czterdzieści cztery pozycje spis cytowanej literatury, a także suplement zawierający uzupełniające tabele i rysunki. Ponadto, do rozprawy, została dołączona płyta kompaktowa z wersją elektroniczną plików w formacie CIF (Crystallographic Information File) zawierających dane krystalograficzne na temat wyznaczonych struktur kryształów.

Lektura rozprawy wskazuje, iż głównym ogólnym celem badawczym mgr inż. Rejnhardta było poszukiwanie nowych materiałów, które można otrzymać w stosunkowo prosty sposób oraz, co bardzo istotne z podstawowego charakteru przeprowadzonych badań, zrozumienie zależności pomiędzy strukturą badanych substancji, a ich interesującymi właściwościami fizykochemicznymi. Dodatkowo Doktorant wyznaczył sobie ambitny cel określenia zmian strukturalnych otrzymanych materiałów, które zachodzą w warunkach kontrolowanych parametrów temperatury i ciśnienia. Do osiągnięcia założonych celów, po przeprowadzeniu analizy literatury przedmiotu, Autor rozprawy wybrał trzy bardzo obiecujące substancje organiczne: kwas (*S*)-2-amino-3-guanidynopropanowy, kwas (*S*)-2-amino-4-guanidynobutanowy, będące homologami *L*-argininy, oraz 1*H*-pirazolo-1-karboksyamidynę. Substancje te stanowiły

podstawowe elementy składowe układów, które powstały w wyniku połączenia z zestawem kwasów, głównie nieorganicznych. W wyniku przeprowadzonych, w przewodzie jednoetapowych, prac syntetycznych poprzez powolne odparowanie rozpuszczalnika w warunkach otoczenia Doktorant otrzymał dwadzieścia jeden kryształów nowych związków chemicznych. Sądzę, iż obserwacje wynikające z zestawienia w Tabeli IV-1, w połączeniu z opisanymi właściwościami fizykochemicznymi, mogą posłużyć jako podpowiedź sugerując, które z syntez i krystalizacji warto przeprowadzić w celu otrzymania podobnych interesujących układów.

Do realizacji celu związanego z charakterystyką oraz ze zrozumieniem zależności pomiędzy strukturą, a właściwościami fizykochemicznymi otrzymanych substancji mgr inż. Rejnhardt wykorzystał adekwatnie dobrane metody chemii strukturalnej, które umiejętnie połączył z obliczeniami kwantowo-chemicznymi. Wśród wykonanych pomiarów wiodącą rolę pełnią badania z zastosowaniem rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów, a także pomiary spektroskopowe widm w zakresie podczerwieni i Ramana, pomiary różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz pomiary generacji drugiej harmonicznej światła. Aby uzyskać pełny obraz zachodzących procesów Doktorant wykonał szereg pomiarów, łącznie z ich interpretacją, w zmiennych warunkach temperatury i ciśnienia oraz dokonał szczegółowej analizy i opisu architektury sieci wiązań wodorowych. Przeprowadzone systematyczne, szczegółowe i wnikliwe badania pozwoliły na sformułowanie istotnych zależności, które występują w grupie analizowanych substancji. Dotyczą one między innymi tendencji związanych z tworzeniem się i hierarchią wiązań wodorowych, co ma zasadnicze znaczenie w przypadku występowania w elementach budulcowych kryształów jednostek z więcej niż jedną, odpowiedzialną za tego rodzaju oddziaływanie, grupą funkcyjną. Bardzo istotne, szczególnie z aplikacyjnego punktu widzenia, są również badania porównawcze dotyczące wpływu, na wybrane kryształy, zmiennych zewnętrznych warunków termodynamicznych. Jednak najbardziej doniosłe wyniki badań koncentrują się wokół zagadnień związanych z generacją drugiej harmonicznej światła, a przede wszystkim rozszerzalnością termiczną i ściśliwością kryształów. Doktorant wykazał, iż niecentrosymetryczne kryształy soli 5 oraz jej deuterowanego analogu, oznaczonego w pracy cyfrą 6, cechuje wyjątkowa ujemna jednokierunkowa (liniowa) rozszerzalność termiczna, a także ujemna dwukierunkowa (powierzchniowa) ściśliwość. Jest to osobliwe zjawisko, szczególnie w przypadku kryształów organicznych charakteryzujących się występowaniem stosunkowo dobrze rozwiniętych, o trójwymiarowej topologii, sieci wiązań wodorowych. Co więcej, w przypadku obu związków mgr inż. Rejnhardt stwierdził również występowanie, zależnych od ciśnienia zewnętrznego, znacznych wartości intensywności generacji drugiej harmonicznej światła.

Strona merytoryczna rozprawy reprezentuje wysoki poziom. Mimo to praca zawiera kilka wątków, głównie o charakterze dyskusyjnym, które powinny zostać wyjaśnione. Przedstawiam je, w kolejności występowania w tekście pracy, poniżej:

- (1) W jaki sposób sprawdzono, iż zastosowany jako medium przenoszący ciśnienie olej silikonowy zachowuje się hydrostatycznie co najmniej do 4 GPa? (strona 30)
- (2) Jakie kryteria zastosowano klasyfikując kontakty międzyatomowe jako wiązania wodorowe? (na przykład na stronie 38 i 39)
- (3) Czym była podyktowana minimalna i maksymalna wartość ciśnienia jakie uzyskano podczas pomiarów wysokociśnieniowych – rentgenowska analiza strukturalna oraz generacja drugiej harmonicznej światła? (na przykład na stronach 67-69 oraz 73)
- (4) W jaki sposób ustalono model nieporządku grup $-CF_3$ w kryształach soli 17? Jaki jest to rodzaj nieporządku? (strona 110)

Dysertacja została, zasadniczo, napisana poprawnym językiem i właściwie zredagowana. Jest jednak zrozumiałe, że w tego rodzaju opracowaniach pojawiają się niezręczności, błędy pisarskie i redakcyjne. Powinność recenzenta nakłada na mnie obowiązek zwrócenia uwagi na część z nich:

- (1) Przyjęte oznaczenia 1-21 opisanych w pracy kryształów substancji chemicznych lub skróty ich nazw powinny być konsekwentnie stosowane w całej dysertacji.
- (2) Pisząc o związkach chemicznych lub jonach należy pamiętać o używaniu ich nazw zgodnie z obowiązującą nomenklaturą, dotyczy to także, podawanej w nawiasie, informacji na temat wartościowości niemetalu (na przykład na stronie 9 i 12).
- (3) Krystalografia nie jest metodą, lecz działem nauki (strona 13).
- (4) Bibliografia powinna być sporządzona w sposób jednolity i kompletny uwzględniając między innymi dane na temat wszystkich autorów publikacji oraz tytuły (skróty tytułów) czasopism (na przykład pozycje literaturowe: 3, 7 i 12).

W pracy można również znaleźć niefortunne określenia i sformułowania, na przykład:

- (1) *używanych w produkcji elektroniki, na przykład silikonu* (strona 18),
- (2) *atomy wodoru zostały wstawione z geometrii cząsteczki* (strona 30),
- (3) *jest prawdopodobnie schowane pod tym masywnym pasmem* (strona 45),
- (4) *na zdjęciach rentgenowskich wykonanych za pomocą licznika CCD* (strona 112).

Powyższe uwagi są natury technicznej i oczywiście nie mają bezpośredniego związku z wartością merytoryczną prezentowanych wyników oraz nie pozostają w sprzeczności ze znaczącym wkładem pracy mgr. inż. Rejnhardta włożonym w ich uzyskanie.

Niewątpliwie dzięki przeprowadzonym, przez Doktoranta, szczegółowym badaniom wiedza na temat materiałów, w głównej mierze tych, które są zaliczane do soli została poszerzona. Jak wskazuje Autor rozprawy ma to istotne znaczenie w kontekście projektowania i zastosowania nowych materiałów charakteryzujących się specyficznymi właściwościami. Doktorant wykazał się godnym podkreślenia zaangażowaniem i starannością w przeprowadzaniu kolejnych etapów związanych z pełną realizacją celów pracy doktorskiej, włączając w to przygotowanie stanowiska do pracochłonnych wysokociśnieniowych badań strukturalnych kryształów. Ponadto opisane oryginalne wyniki wskazują na samodzielność podbudowaną solidnie wiedzą, sprawność w stosowaniu metod i technik wykorzystywanych przez chemię strukturalną, a także, co bardzo ważne w pracy naukowej, umiejętność obserwacji oraz trafność w doborze i określaniu zadań badawczych. Podkreślić również należy, iż rozpoznawalna część opisanych w dysertacji wyników badań została już z sukcesem, w minionym roku, opublikowana w liczących się czasopismach z zakresu chemii strukturalnej: *Structural Chemistry*, *Journal of Molecular Structure* oraz *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. Dotyczy to kryształów soli odpowiednio oznaczonych w pracy doktorskiej: 11, 12, 14-16; 1, 3, 4 oraz 13. We wszystkich publikacjach Doktorant jest pierwszym autorem, a w jednej z nich pełni, wspólnie z dr. hab. inż. Daszkiewiczem, obowiązki autora korespondencyjnego. Artykuły te charakteryzują średnie wartości wskaźnika impact factor oraz liczby punktów wynoszące odpowiednio około dwa oraz dziewięćdziesiąt. Niedosyt budzi brak publikacji opisujących pozostałe wyniki badań, szczególnie tych dotyczących kryształów soli 5 i 6. Dodatkowo warto nadmienić, iż oprócz wymienionych powyżej trzech publikacji Doktorant jest pierwszym współautorem w dwóch innych artykułach, które ukazały się w czasopismach indeksowanych w Web of Science Core Collection (podane powyżej czasopismo *Journal of Molecular Structure* oraz *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*). Chociaż artykuły te nie obejmują bezpośrednio swoim zakresem tematyki recenzowanej pracy doktorskiej świadczą o aktywności oraz o szerszych, niż opisane w dysertacji, zainteresowaniach mgr. inż. Rejnhardta, dowodząc pośrednio osiągniętej dojrzałości naukowej.

Podsumowując, pragnę z przekonaniem stwierdzić, iż przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Piotra Rejnhardta pod tytułem: *Wpływ temperatury i wysokiego ciśnienia na strukturę soli homologów L-argininy oraz 1H-pirazolo-1-karboksyamidyny* spełnia wymagania określone przepisami zawartymi w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789) oraz w rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie

szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. z 2018 r., poz. 261). Wniosuję, tym samym, o przyjęcie rozprawy doktorskiej oraz o dopuszczenie mgr. inż. Piotra Rejnhardta do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

Równocześnie doceniając walory dysertacji – nowatorski, w macierzystej placówce Doktoranta, charakter badań, poziom naukowy uzyskanych wyników i ich interpretację, opublikowanie wyraźnej części rezultatów badań, a przede wszystkim istotne elementy nowości – wnoszę do Wysokiej Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o wyróżnienie opiniowanej rozprawy doktorskiej.

Marek Kyjs