



prof. UAM dr hab. Marcin Podsiadło

Poznań, dn. 29.07.2022

Recenzja rozprawy doktorskiej Piotra Rejnhardta pt. *Wpływ temperatury i wysokiego ciśnienia na strukturę soli homologów L-argininy oraz 1H-pirazolo-1-karboksyamidyny* wykonanej pod kierunkiem dr. hab. inż. Marka Daszkiewicza w Oddziale Badań Strukturalnych Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu

Recenzowana rozprawa doktorska zawiera strukturalne dane eksperymentalne uzyskane głównie metodami dyfrakcji rentgenowskiej w warunkach zmiennej temperatury i ciśnienia dla soli homologów L-argininy i 1H-pirazolo-1-karboksyamidyny. Związki te mogą brać czynny udział w reakcji amidynowania odpowiednio jako produkty lub substraty. Praca zawiera obszerny materiał doświadczalny i wszechstronną dyskusję wyników.

Rozprawę doktorską stanowi 149 stronicowe opracowanie w języku polskim do którego została dołączona płyta CD zawierająca pliki CIF omawianych w rozprawie struktur krystalicznych. Dysertacja ma układ tradycyjny zawierający *Wstęp*, *Część literaturową*, *Cele pracy*, *Część eksperymentalną*, *Dyskusję wyników*, *Wnioski*, *Bibliografię* oraz *Suplement*. *Część literaturowa*, *eksperymentalna* i *Dyskusja wyników* są podzielone na szereg podrozdziałów.

We *Wstępie* (pierwszy rozdział pracy) autor wskazuje na wspólny mianownik badanych związków, jakim jest reakcja amidynowania. Doktorant na niecałej stronie tekstu krótko charakteryzuje tę reakcję podkreślając jej znaczenie w wielu gałęziach przemysłu. Na kolejnej stronie rozpoczyna się drugi rozdział nazwany *Częścią literaturową*, w którym autor opisuje w dwóch podrozdziałach właściwości L-argininy i jej pochodnych oraz właściwości soli 1H-pirazolo-1-karboksyamidyny wskazując ich ogólne znaczenie. Następnie pojawia się podrozdział zawierający podstawowe informacje o pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej w zmiennej temperaturze i ciśnieniu w połączeniu z opisem teoretycznym zjawisk ujemnej rozszerzalności termicznej oraz ujemnej jednokierunkowej i dwukierunkowej ścisłości. Drugi rozdział pracy zakończony jest podrozdziałem o generacji drugiej harmonicznej światła. W trzecim rozdziale autor wymienia trzy *Cele pracy*: (i) otrzymanie nowych materiałów o



potencjalnych interesujących właściwościach nieliniowych; (ii) określenie korelacji właściwości fizykochemicznych ze strukturą otrzymanych soli oraz (iii) poszukiwanie nowych materiałów charakteryzujących się ujemną rozszerzalnością termiczną lub ujemną ściśliwością. Dwa pierwsze cele są w mojej opinii czytelnie postawionymi zadaniami, których motywację autor rozwinął w tekście poniżej wymienionych celów. Mam wrażenie, że cel numer trzy powstał dopiero po odkryciu w jednej z badanej soli niezwykle rzadkiego zjawiska, jakim jest ujemna dwukierunkowa ściśliwość. W kolejnym rozdziale doktorant opisał *Część eksperymentalną* swojej pracy, podkreślając otrzymanie monokryształów i wyznaczenie nieznanych dotąd struktur krystalicznych i molekularnych aż 21 nowych związków chemicznych. Kolejne podrozdziały zawierają dokładny opis otrzymanych kryształów, stanowiąc w mojej opinii niezwykle cenny materiał. W drugiej części rozdziału autor opisuje stosowaną metodykę badań strukturalnych, pomiarów spektroskopowych, pomiarów generacji drugiej harmonicznej światła, pomiarów różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz obliczeń kwantowo-chemicznych. Następnie doktorant przechodzi do najobszerniejszego rozdziału stanowiącego *Dyskusję otrzymanych wyników*. Został on podzielony na dwie główne części w których autor opisuje struktury molekularne oraz krystaliczne otrzymanych homologów L-argininy i 1H-pirazolo-1-karboksyamidyny. W przypadku każdego związku zbadana została architektura wiązań wodorowych oraz wykonano analizę widm otrzymanych metodami spektroskopowymi. W przypadku badań w zmiennych warunkach temperatury i ciśnienia doktorant przedstawił wnikliwą analizę zmian parametrów sieciowych oraz zmian odległości międzyatomowych. Autor w swojej pracy zaobserwował trzy przemiany fazowe dla trzech związków – dwie w wysokim ciśnieniu oraz jedną w niskiej temperaturze. Doktorant wyjaśnił ich mechanizm oraz wyznaczył warunki termodynamiczne tych przemian. Szósty rozdział stanowi opis *Wniosków* autora, który wskazał w nim swoje największe osiągnięcia w ramach doktoratu. Ostatnie dwa rozdziały to *Bibliografia* zawierająca 144 pozycje oraz *Suplement* zawierający głównie tabele danych krystalograficznych badanych związków oraz niezawarte w rozprawie widma otrzymane metodami spektroskopowymi.

Wspólnym mianownikiem recenzowanej rozprawy doktorskiej jest, jak pisze autor, reakcja amidynowania. Poznanie i pełne zrozumienie mechanizmu tej reakcji, ze względu na



jej zastosowania, jest niezwykle pożądane. Doktorant zaznacza, że zdaje sobie sprawę, iż badania strukturalne osobno produktów i substratów reakcji amidynowania może jedynie pomóc w takich rozważaniach oraz że celem pracy nie jest wyjaśnianie tego mechanizmu. Doktorant wykonał syntezę lub rekrytalizację 21 nowych związków chemicznych o nieznannej dotąd strukturze krystalicznej. Związki te zostały gruntownie scharakteryzowane głównie metodami dyfrakcyjnymi oraz spektroskopowymi. Na szczególną uwagę zasługuje fakt podjęcia badań w wysokim ciśnieniu. Opanowanie tej techniki nie jest trywialne dla badań dyfrakcyjnych. Praca wykonana przez doktoranta w tym zakresie na pewno zwiększyła możliwości badawcze Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Podkreślić należy wysoką jakość prezentowanych rysunków, wykresów i schematów. Uważam jednak, że zaznaczenie linii trendu dla punktów na wykresach zależności np. parametrów sieciowych czy odległości międzycząsteczkowych w funkcji ciśnienia czy temperatury znacznie ułatwiłoby ich analizę. Jestem pod wrażeniem dokładnie wykonanej analizy geometrii i architektury wiązań wodorowych przy pomocy teorii grafów przez doktoranta, szczególnie wzięwszy pod uwagę stopień skomplikowania sieci wiązań wodorowych w badanych kryształach. Dzięki analizie widm w podczerwieni i Ramana połączonej z obliczeniami teoretycznymi autor zauważa korelacje i dokonuje trafnej szacunkowej oceny hierarchii sił spójności w kryształach. Dla struktur otrzymanych w zmiennej temperaturze i ciśnieniu autor obliczył współczynniki rozszerzalności termicznej oraz ściśliwości i skorelował otrzymane wyniki ze zmianami strukturalnymi w odniesieniu do oddziaływań międzycząsteczkowych.

W trakcie lektury tekstu nasunęło mi się kilka pytań i wątpliwości. Doktorant napisał, że dla wszystkich pomiarów w wysokim ciśnieniu użył medium hydrostatyczne w postaci oleju silikonowego PDMS. Czy w trakcie eksperymentu nie pojawił się pomysł przeprowadzenia rekrytalizacji badanych substancji w komorze ciśnieniowej? Badania związków w wysokim ciśnieniu kończyły się na ciśnieniu od około 1 GPa do aż 4 GPa. Co decydowało o maksymalnym ciśnieniu w którym wykonywany był pomiar dla danego związku? Autor na stronie 30 napisał, że „dla niektórych atomów w modelach wysokociśnieniowych użyto funkcji ISOR”. Jak często była stosowana ta funkcja i jakie były jej parametry? Z czego wynikała konieczność



zastosowania funkcji ISOR? Czy w modelach strukturalnych były używane też jakieś inne więzy? Zaintrygowało mnie stwierdzenie autora, iż jednym z zadań była naprawa niesprawnego dyfraktometru monokrystalicznego i przystosowanie go do badań wysokociśnieniowych oraz utworzenie stanowiska do pomiaru ciśnienia. Po wykonaniu tego zadania, doktorant uznał to za jedno z dwóch najważniejszych osiągnięć doktoratu. Chciałbym usłyszeć kilka słów na temat tego procesu i trudności z jakimi mierzył się doktorant. Autor jako drugie największe swoje osiągnięcie uważa odkrycie ujemnej dwukierunkowej ściśliwości dla monochloru kwasu (S)-2-amino-3-guanidynopropionowego i jego deuterowanej pochodnej. Autor twierdzi, że po raz pierwszy opisał to zjawisko dla struktury z „dobrze rozwiniętą trójwymiarową siecią wiązań wodorowych”. Ze względu na małą liczbę znanych struktur z posiadających tę własność chciałbym zobaczyć krótką charakterystykę występujących w nich „mniej skomplikowanych sieci wiązań wodorowych”. Oczywiście otwartym pozostaje pytanie czy zjawisko NAC jest rzadkie ze względu na ciągle jeszcze stosunkowo małą liczbę wykonywanych pomiarów i wyznaczonych struktur w wysokim ciśnieniu? W wysokociśnieniowych badaniach monochloru kwasu (S)-2-amino-3-guanidynopropionowego i jego deuterowanej pochodnej autor umieścił kryształy w komorze ciśnieniowej w trzech różnych orientacjach celem obserwacji zmiany morfologii w przemianie fazowej. Chciałbym również usłyszeć kilka słów na temat tego eksperymentu. Mogę jedynie dodać, że umieszczanie kryształów w różnej orientacji w komorze ciśnieniowej w przeszłości było już wielokrotnie stosowane przez naukowców. Głównym celem takich eksperymentów było uzyskanie większej kompletności wysokociśnieniowych danych strukturalnych co oczywiście ma niebagatelne znaczenie w niskosymetrycznych układach. Mam też jedno pytanie szczegółowe dotyczące rysunku V-23 (część a) o przyczynę dużych błędów wyznaczonych objętości komórki elementarnej obserwowanych powyżej 2.5 GPa.

W rozprawie znalazło się kilka błędów, drobnych błędów językowych oraz niefortunnych stwierdzeń takich jak:

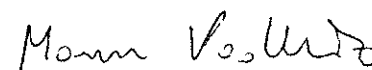
- a) strona 9: cząsteczka argininy zawiera 4 atomy azotu, a nie 5 jak pisze autor;
- b) strona 13: „dyfrakcyjne pomiary **w zależności** od temperatury oraz wysokiego ciśnienia”;



- c) strona 16: „atrakcyjność dyfrakcji rentgenowskiej w funkcji wysokiego ciśnienia oparta jest na znacznym zmniejszeniu objętości komórki elementarnej”;
- d) strona 30: „atomy wodoru **zostały wstawione** z geometrii cząsteczki”;
- e) strona 30: „wewnątrz komory **zamontowane** były monokryształy mierzonych związków”;
- f) strona 61: „oba związki **posiadają** wysokociśnieniową przemianę”, „związki organiczne które **posiadają** ujemną dwukierunkową ściśliwość”;
- g) strona 115: „**bardzo dokładny temperaturowy pomiar dyfrakcyjny** pokazał...”
- h) pozycja 12 w bibliografii nie posiada roku wydania oraz numerów stron, pozycja 47 nie posiada numeru artykułu, a pozycja 117 nie posiada numeru woluminu i stron.

Powyższe uwagi nie wpływają negatywnie na pozytywny odbiór całej dysertacji jaką przedstawił doktorant. Wyniki uzyskane w ramach realizacji badań opisanych w rozprawie uważam za interesujące. Pod względem naukowym stanowią bardzo wartościowy materiał, mogący być podstawą do napisania paru ciekawych artykułów naukowych. Na szczególne uznanie zasługuje fakt, iż doktorant uzyskał wyniki swoich badań wysokociśnieniowych w okresie 1.5 roku (od 1 września 2020). W całym tym okresie świat mierzył się z pandemią COVID-19, co niewątpliwie utrudniało pracę doktorantowi.

Stwierdzam, że praca doktorska Piotra Rejnhardta pt. *Wpływ temperatury i wysokiego ciśnienia na strukturę soli homologów L-argininy oraz 1H-pirazolo-1-karboksyamidyny* spełnia kryteria określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017, poz. 1789) oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2018, poz. 261) oraz spełnia też wymogi zwyczajowe stawiane pracom doktorskim. Stawiam więc wniosek o jej przyjęcie i dopuszczenie jej autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


prof. UAM dr hab. Marcin Podsiadło