

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

Wydział Chemii

Plac Marii Curie-Skłodowskiej 3

20-031 Lublin

Tel. (81)5375502 e-mail: anna.kozioł@umcs.lublin.pl



Prof. dr hab. Anna E. Kozioł

Lublin, dnia 22.01.2021

RECENZJA

osiągnięcia habilitacyjnego, dorobku naukowego, organizacyjnego i dydaktycznego dr Marleny GRYL

w związku z postępowaniem o nadanie stopnia naukowego
doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie
nauki chemiczne

Podstawą wykonania niniejszej recenzji jest pismo Dziekana Wydziału Chemii UJ prof. dr. hab. Wojciecha Macyka (z dnia 10 grudnia 2020 r.) informujące o fakcie powołania mnie przez Radę Dyscypliny Nauk Chemicznych UJ do roli rezenzenta w w/w sprawie.

Ogólna ocena wniosku

Dokumentacja, którą otrzymałam zawiera wniosek Habilitantki, autoreferat wraz z kopiami publikacji i oświadczeniami współautorów o ich udziale w tych pracach, a także informacje o innych osiągnięciach naukowych, w tym spis wszystkich publikacji i komunikatów prezentowanych na konferencjach naukowych. Podana jest ocena parametryczna dorobku naukowego. Załączone są dane charakteryzujące działalność badawczą na stażach zagranicznych, w grantach, a także lista działań dydaktycznych. Głównym dokumentem jest autoreferat (17 stron) scalający i podsumowujący badania zawarte w 12 publikacjach, które są podstawą wniosku.

Ocena aktywności naukowej i dorobku naukowego

Dr Marlena Gryl uzyskała stopień magistra chemii w roku 2007 na Wydziale Chemii UJ w Krakowie. W latach 2007–2011 była doktorantką na tymże Wydziale. Badania naukowe, zarówno w ramach pracy magisterskiej jak i doktorskiej, wykonywała pod kierunkiem prof. dr. hab. Katarzyny Stadnickiej jako promotorki. Tematyka badawcza przy kolejnych stopniach naukowych była konsekwentną kontynuacją i poszerzaniem wcześniejszych prac: od problematyki „Inżynieria krystaliczna faz polarnych zawierających kwas barbiturowy” (praca magisterska) po „Crystal Engineering of Materials with Prospective Non-linear Optical Properties” (rozprawa doktorska). Na podstawie wcześniej wymienionej

rozprawy doktorskiej uzyskała stopień naukowy doktora nauk chemicznych (w zakresie chemii) w roku 2011 r. W tym samym roku została zatrudniona na etacie asystenta w Zakładzie Krystalochemii i Krystalofizyki w Zespole Inżynierii Krystalicznej i Analizy Strukturalnej Wydziału Chemii UJ, a po trzech latach awansowała na stanowisko adiunkta w tymże Zakładzie.

Zagadnienia, którymi zajmowała się Habilitantka w swoich pracach związane są z projektowaniem, syntezą i badaniami nowych faz stałych; ogólnie można je zaklasyfikować do fizykochemicznych badań krystalicznych materiałów o specyficznych właściwościach. Nowo otrzymanymi materiałami były zarówno fazy organiczne jednoskładnikowe jak i kompleksy molekularne. Natomiast prace zespołów, z którymi współpracowała dr Marlena Gryl koncentrowały się na badaniach strukturalnych nowych związków (potwierdzenie budowy, np. publikacje P2, P3, P5, P12, P27, P29) oraz korelacji pomiędzy strukturą molekularną/krystaliczną a własnościami optycznymi (publikacje P7, P9, P11, P14, P16, P18, P19, P22). Te badania, nie wchodzące w zakres osiągnięcia habilitacyjnego, prowadzono w zespołach wieloautorskich i wykorzystywano kilka metod, a wśród wiodących metod były: rentgenowska analiza strukturalna monokryształów (w zakresach eksperymentalnym i teoretycznym), chemia kwantowa, pomiary własności optycznych, spektroskopia UV-Vis, dyfrakcja rentgenowska na proszkach. Przy czym dr Marlena Gryl jawi się w tych pracach jako specjalistka od różnych metod analitycznych i bierze udział w całościowej interpretacji zależności pomiędzy strukturą a właściwościami ciała stałego.

Wyniki badań, mających istotne znaczenie dla wiedzy o nowych materiałach, zostały opublikowane w renomowanych czasopismach, m. in. w: *Acta Crystallogr. Part B*, *Acta Crystallogr. Part C*, *Acta Crystallogr. Part E*, *IUCrJ*, *Chem. Eur. J.*, *CrystEngComm*, *J. Phys. Chem. A*, *J. Phys. Chem. C*, *Crystal Growth & Design*, *J. Mol. Struct.*, *Inorganic Chemistry*, *Polyhedron*, *Tetrahedron*, *Dyes and Pigments*, *Supramol. Chem.* Wszystkie wymienione czasopisma mają przypisany Impact Factor, a ma on wartość od 6.732 do 0.347.

W bazie CSD (grudzień 2020) zawarte są dane strukturalne dla 64 opublikowanych przez Nią struktur kryształów.

Całkowita liczba wszystkich publikacji dr Marleny Gryl wynosi 29, co daje sumaryczny IF wg roku wydania powyższych publikacji – 103.517; liczba cytowań według bazy Web of Science – 269 (wg Scopus 242), oraz Indeks Hirscha H = 11 (wg Scopus 10). Przy czym liczba publikacji przed uzyskaniem stopnia doktora to 4, po – 26. Ponadto Jej osobisty udział w krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych zaowocował 15 komunikatami ustnymi (w tym 10 na zaproszenie) oraz 40 prezentacjami posterowymi. Habilitantka była również zapraszana, jako specjalistka od materiałów funkcjonalnych, do wygłoszenia referatów na uniwersytetach za granicą (Charles University – Praga, University of Namur – Belgia, Aarhus University – Dania i University of Bern – Szwajcaria).

Ocena osiągnięć naukowych zgłoszonych jako podstawa do przewodu habilitacyjnego

Dr Marlena Gryl prezentuje, jako podstawę wniosku o stopień, osiągnięcie naukowe zatytułowane „*Inżynieria krystaliczna wydajnych materiałów optycznych z wykorzystaniem metod krystalografii kwantowej oraz metod projektowania in silico*”.

Na ten dorobek habilitacyjny składa się 12 wybranych przez Nią prac publikowanych w latach 2013–2020. W 11 publikacjach dr Marlena Gryl jest autorem korespondencyjnym. Habilitantka deklaruje swój udział w tych publikacjach na 50 do 100%; jedna praca jest jednoautorska [H4] i jedna jest rozdziałem w monografii [H12]. Artykuły ukazały się w czasopismach: *CrystEngComm* [H1, H2, H5], *Acta Crystallogr. B* [H4, H6], *J. Phys. Chem. C* [H3], *IUCr* [H7], *Acta Crystallogr. C* [H8], *Chem. Eur. J* [H9], *Crystal Growth & Design* [H10], *J. Phys. Chem. A* [H11]. Obliczony dla tych prac sumaryczny IF wynosi 43.047, przy dotychczasowej liczbie cytowań 75.

Po tym opisie scjentometrycznym dorobku dr Marleny Gryl, należy przejść do oceny merytorycznej. Celem rozprawy habilitacyjnej było otrzymanie faz krystalicznych o strukturach polarnych i chiralnych, które mogą wykazywać m.in. własności piezoelektryczne, piroelektryczne, ferroelektryczne a szczególnie liniowe i nieliniowe efekty optyczne. Z tego względu pożądane były skuteczne syntezy nowych materiałów optycznych, posiadające jednocześnie dużą odporność mechaniczną i optyczną.

Aby osiągnąć ten cel, czyli materiały o zaprogramowanych właściwościach, dr Marlena Gryl opracowała algorytm badań, którego kroki były następujące:

- *Koncepcja* – wybór cząsteczek organicznych zapewniających skuteczny rozkład donorów i akceptorów w oddziaływaniach międzycząsteczkowych; miały one skutkować dobrymi właściwościami elektronowymi przy tworzeniu krystalicznych struktur polarnych/chiralnych.
- *Inżynieria krystaliczna* (CSDMaterials – projektowanie *in silico*) – pogłębiona analiza danych strukturalnych z bazy CSD, która zawiera informacje eksperymentalne o zbadanych dotąd kryształach.
- *Dobór cząsteczek* zawierających syntony zdolne do tworzenia układów dwuskładnikowych (kokryształów, organicznych kompleksów molekularnych) – Habilitantka wybrała cząsteczki kilku związków wykazujących aktywność farmakologiczną (API) i były to: kwas barbiturowy i pochodne (kwas 5,5-dietylbarbiturowy, kwas 5-izonitrozobarbiturowy), lidokaina, melamina, tyramina, kwas cyjanurowy, izoniazyd, mocznik, sulfanilamid, kwas sulfamowy, kwas szczawiowy, 2-amino-5-nitropirydyna, 6-amino-2-okso-2,3-dihydropirydyna, pochodna triazaacefenantrylenu (TAAP).
- *Synteza* zaplanowanych faz krystalicznych poprzez współkrystalizację z roztworu, po uprzednim dopracowaniu warunków (powolne odparowanie rozpuszczalnika, nawarstwianie, dyfuzja par antyrozpuszczalnika), z wykorzystaniem metod mechanochemicznych, a także krystalizację pod działaniem ultradźwięków i promieniowania mikrofalowego.
- *Charakterystyka* otrzymanych faz krystalicznych przy pomocy dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach, mikroskopii polaryzacyjnej oraz spektroskopii UV-Vis.

- *Selekcja materiałów niecentrosymetrycznych* do dalszej analizy oraz kryształów o spodziewanych spektakularnych efektach optycznych (np. duża dwójłomność czy efekty chromowe).
- *Badania eksperymentalne* rozkładu gęstości elektronowej dla materiałów o wyróżniających się właściwościach fizycznych (formalizm multipolowy) oraz obliczenia periodyczne według procedur programu Crystal14/17.
- *Obliczenia teoretyczne* własności optycznych (w oparciu o dane strukturalne): dyspersji współczynników załamania światła oraz dwójłomności liniowej, wyznaczenie składowych tensora podatności nieliniowej oraz określenie zdolności do dopasowania fazowego. Dla kryształów wykazujących efekty chromowe – wykonanie obliczeń polaryzowalności atomowych oraz polaryzowalności wiązań.

Jako główne osiągnięcia naukowe uzyskane w ramach prowadzonych badań Habilitantka wymienia:

- Wykorzystanie metod inżynierii krystalicznej (w tym krystalografii kwantowej i metod projektowania *in silico*) do otrzymania wieloskładnikowych organicznych materiałów o właściwościach optycznych, które zostały ukierunkowane przez zastosowanie ko-formerów wzmacniających asymetrię struktury faz stałych. Natomiast połączenie badań rozkładu gęstości elektronowej (analiza momentów dipolowych, siły oddziaływań) oraz pomiarów eksperymentalnych (badania optyczne) umożliwiło określenie korelacji struktura – własność fizyczna.

- Zaprojektowanie i otrzymanie nowych kokryształów w odmianach polimorficznych. Trzy formy polimorficzne tworzy zarówno 2-amino-5-nitropirydyna z barbitalem jak i kwas 5-izonitrozobarbiturowy (wiolurowy) z tyraminą. Kryształy fazy polarnej (*Fdd2*) pierwszego z kompleksów wykazują bardzo dużą dwójłomność i są 40× lepszym generatorem drugiej harmonicznej niż używany jako standard diwodorofosforan potasu (KDP). Natomiast drugi układ wykazuje spektakularne efekty chromowe, zależne od struktury, co pozwoliło dr Marlenie Gryl na pogłębioną analizę tych zależności.

- Opatentowanie metody otrzymywania kokryształów barbitalu i 2-amino-5-nitropirydyny.

- Otrzymanie oraz badania struktury i właściwości fizycznych kokryształów zawierających cząsteczkę sulfanilamidu oraz faz krystalicznych solwatów zawierających aniony barbitalanowe i kationy tyraminy, które wykazały istotne efekty SHG w pierwszym przypadku oraz rzadkie efekty strukturalne, w drugim przypadku.

- Kolejne dwie prace wniosły nowe istotne informacje metodyczno-interpretacyjne, które Habilitantka przedstawia następująco, cytując:

1. *Badania optyczne nowych polarnych kokryształów izoniazydu i kwasu cyjanurowego o dużej wydajności SHG i znacznej dwójłomności liniowej. Obalenie mitu nieomyślności metody określania dopasowania fazowego w oparciu o zależność sygnału od wielkości kryształitów (H10).*
2. *Wyjaśnienie wpływu agregacji w ciele stałym i charakteru samych bloków budulcowych na anizotropię właściwości optycznych, w szczególności na anizotropię absorpcji i fluorescencji dla kryształów TAAP (H11).*

- Wyjaśnienie znikomej wydajności SHG w krystalicznym kompleksie z jonami miedzi – faza polarna (*Fdd2*) zawierająca trisakwabis(barbiturato- κO^4)miedź(II) – otrzymanym w poszukiwaniu materiałów optycznych o wzmocnionych właściwościach mechanicznych.
- Opisanie w pracy przeglądowej (**H12**) opracowanego innowacyjnego podejścia w projektowaniu wydajnych materiałów optycznych
 - Próba sformułowania nowej, spójnej i uniwersalnej nomenklatury dla materiałów wieloskładnikowych (**H6**).

Należy podkreślić, że tematyka i metodyka badań dr Marleny Gryl są zauważone i docenione przez zespoły zajmujące się tworzeniem nowych materiałów. Świadczą o tym zaproszenia do opublikowania Jej prac w wiodących czasopismach i zaproszenia do wygłoszenia referatów konferencyjnych i wydziałowych na uniwersytetach za granicą.

Pomiary właściwości optycznych (współczynników załamania światła, dwójłomności liniowej oraz widm UV-Vis) Habilitanka wykonała w laboratorium macierzystego Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Natomiast materiały o przewidywanej wysokiej wydajności SHG były krystalizowane po zoptymalizowaniu procesu w taki sposób, aby otrzymać krystality różnej wielkości, a następnie pomiary drugiej harmonicznej zostały wykonane we współpracy z grupą prof. Ivana Němeca, na Uniwersytecie Karola w Pradze.

Analizując materiały przygotowane przez dr Marlenę Gryl, zwróciłam uwagę na oświadczenie o udziale prof. dr hab. Katarzyny Stadnickiej w pracach **H1-H3**, **H5-H10**. W moim odczuciu świadczy ono zarówno o umiejętności współpracy Habilitantki w zespole badawczym, jak i o samokrytycznym podejściu do uzyskanych wyników, zdolności do dyskusji naukowej, co pozwala na uniknięcie wielu błędów.

Ocena innej działalności

Habilitantka przygotowała około 60 recenzji artykułów nadesłanych do międzynarodowych czasopism naukowych.

Istotne jest też uczestnictwo dr Marleny Gryl w latach 2009 – 2020 jako wykonawcy i kierownika w 8 projektach badawczych finansowanych przez NCN i inne instytucje.

Mając na uwadze zatrudnienie Habilitantki na uczelni na etacie adiunkta, należy również docenić Jej dorobek dydaktyczny. Sam wykaz (patrz poniżej) z bazy *USOS* zajęć prowadzonych przez Nią w bieżącym roku akademickim (2020/21) budzi podziw oraz pytanie – kiedy można jeszcze prowadzić zaawansowane badania?

Koordynowane przedmioty

20/21L - Frontiers in Crystal Engineering WCh-CF-K01-19

20/21L - Krystalografia i rentgenografia WFAIS.IF-IM058.0

20/21L - Metody inżynierii krystalicznej w projektowaniu materiałów o znaczeniu biologicznym WCh-MM-FA04-19

20/21L - Właściwości faz krystalicznych WCh-CL-B304-12

Prowadzone przedmioty

20/21Z - Chemia ogólna i nieorganiczna dla I roku biochemii WBT-BCH512: Ćwicz. (grupa 1), Ćwicz. (grupa 2), Ćwicz. (grupa 3)

20/21Z - Analiza struktury biocząsteczek WCh-ML-O212-19: Konw. (grupa 1), Konw. (grupa 2), Konw. (grupa 3)

20/21Z - Analiza strukturalna z krystalochemią WCh-CM-O104-19: Konw. (grupa 1), Konw. (grupa 2), Konw. (grupa 5)

20/21Z - Rentgenografia strukturalna biocząsteczek WCh-ML-B01-18: Lab. (grupa 1), Lab. (grupa 2)

20/21L - Frontiers in Crystal Engineering WCh-CF-K01-19: Sem. (grupa 1), Wykład (grupa 1)
20/21L - Chemia nieorganiczna i strukturalna - laboratorium otwarte WCh-CL-B303-12: Lab. (grupa 1), Lab. (grupa 2)
20/21L - Właściwości faz krystalicznych WCh-CL-B304-12: Sem. (grupa 1), Sem. (grupa 2), Wykład (grupa 1)
20/21L - Pracownia specjalizacyjna panelu Chemia nowych materiałów molekularnych WCh-CM-CE101-19: Lab. (grupa 1)
20/21L - Rentgenowska analiza strukturalna monokryształów WCh-CM-CE103-19: Lab. (grupa 1)
20/21L - Krystalografia i rentgenografia WFAIS.IF-IM058.0: Ćwicz. (grupa 1), Wykład (grupa 1)

Zapewne w poprzednich latach liczba prowadzonych przez Nią wykładów, ćwiczeń i konwersatoriów była podobna, a do tego dochodzi też przygotowanie programu niektórych przedmiotów, opracowanie i przygotowanie materiałów dla studentów.

Dr Marlena Gryl wymienia także jako pracę naukowo-dydaktyczną promotorstwo trzech prac licencjackich, dwóch magisterskich, opiekę naukową nad studentami oraz promotorstwo pomocnicze dwóch doktoratów. W ramach popularyzacji nauki i promocji Wydziału Chemii UJ Habilitantka przygotowała kilka wykładów i referatów.

Dr Marlena Gryl współpracuje naukowo z kilkunastoma pracownikami spoza Wydziału oraz zatrudnionymi na innych uczelniach, niż wcześniej wymieniony Uniwersytet Karola; są to ośrodki znajdujące się we Włoszech, Belgii i Meksyku. Habilitantka zdobywała nowe doświadczenia badawcze na krótkich stażach zagranicznych, warsztatach i kursach specjalistycznych.

Posumowanie opinii

Dr Marlena Gryl we wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne przedstawiła jako osiągnięcie cykl 12 wybranych publikacji. Cykl ten opatrzyła tytułem *„Inżynieria krystaliczna wydajnych materiałów optycznych z wykorzystaniem metod krystalografii kwantowej oraz metod projektowania in silico”*.

Jej całościowy dorobek naukowy to 30 publikacji, w tym 26 po uzyskaniu stopnia doktora. Artykuły z zakresu własnych badań eksperymentalnych są w zasadzie monotematyczne, jeśli chodzi o metodykę i badane grupy związków. Wszystkie są opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Prace pod względem rzetelności metodyki badań i aktualnej wagi omawianych problemów należy ocenić jako innowacyjne i bardzo dobre. Ponadto prace te świadczą o umiejętności współpracy Habilitantki w dużych zespołach badawczych.

Podsumowując opinię – zbiór prac i dokumentów przedstawiony mi do oceny spełnia wymagania stawiane przez Art. 219 *Prawa o szkolnictwie wyższym i nauce* (jednolity tekst ustawy Dz.U. z dnia 20 stycznia 2020 r. Poz. 85).

Rekomenduję dopuszczenie dr Marleny Gryl do dalszych etapów postępowania w procedurze o nadanie stopnia doktora habilitowanego.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie tego cyklu prac stosowną nagrodą, o ile przepisy i zwyczaje Uniwersytetu Jagiellońskiego przewidują przyznawanie takiego wyróżnienia.

/Anna E. Kozioł/