

Prof. dr hab. Andrzej Kuczumow

Recenzja rozprawy habilitacyjnej oraz dorobku dr Marleny Gryl

„Inżynieria krystaliczna wydajnych materiałów optycznych

z wykorzystaniem metod krystalografii kwantowej oraz metod projektowania *in silico*”

Dr Marena Gryl przedstawiła do oceny rozprawę habilitacyjną w formie zbioru 12 wybranych pozycji, zatytułowaną „Inżynieria krystaliczna wydajnych materiałów optycznych z wykorzystaniem metod krystalografii kwantowej oraz metod projektowania *in silico*”. Tych 12 pozycji to 11 artykułów w czasopismach o obiegu światowym i 1 rozdział w monografii wydanej przez De Gruyter’a. Czasopisma mają impact factor z roku publikacji w zakresie 0.93 – 6.732, średnio bliżej tej górnej granicy. To nie jest całość Jej dorobku po obronie pracy doktorskiej w 2011 r., ale Habilitantka wybrała te pozycje, w których powstaniu uczestniczyła w co najmniej 50%. Fakt ten został potwierdzony przez innych współautorów. Rozprawa w formie tzw. zszywki jest przedstawiona w języku angielskim, uzupełniona o materiały w języku polskim. W mojej recenzji będę się posługiwał oznaczeniami prac wprowadzonymi przez Autorkę. Postaram się początkowo rozważyć treści zawarte w poszczególnych pracach, ze względu na różnice między nimi i przejść do syntezy dorobku.

Osiągnięcia naukowe

W publikacji oznaczonej [H1] Autorka zwróciła uwagę na możliwości barbituranu lidokainy jako potencjalnego generatora drugich harmonik. Obok Jej rozważań strukturalnych (tutaj piękne ukazanie symetrii asocjatorów lidokainy na Rys.2), najbardziej zajmującym wynikiem jest określenie wydajności generowania drugiej harmoniczej w zależności od mocy energii emitowanej przez laser. Barbiturany były wybrane ze względu na znaczącą dwójłomność kryształów. Podobnie, zbadane były kokryształy melaminy i barbitalu [H2, H3], gdzie pierwszy związek posiada struktury polarne, a drugi formy polimorficzne. Struktura I, pięknie ukazana na Rys.1 w [H2] jest całkiem wydajnym generatorem drugich harmonik w

porównaniu z generatorami nieorganicznymi. Bardziej dogłębnie struktura elektronowa kokryształów ale także ich składowych – barbitalu i melaminy była określana w pozycji [H3]. W szczególności, analiza topologiczna eksperymentalnych i teoretycznych rozkładów gęstości elektronowej pozwoliła określić zróżnicowanie wiązań wodorowych pomiędzy składowymi kokryształu, w tym rolę mocnego wiązania N-H...N. Najbardziej istotnym wynikiem tej pracy było właśnie zainspirowanie się rolą tego szczególnego wiązania w zestawieniu z wynikiem dotyczącym asocjatu barbitalu i 2-amino-5-nitropirymidyny. Znajomość struktury omówionych związków skłoniła Autorkę do syntezy kokryształu barbitalu i 2-amino-5-nitropirydyny [H9]. Wynik jest bardzo dobry. Związek ten charakteryzuje się bardzo dobrą charakterystyką generowania drugiej harmonicznej, ponad 40 razy większą od standardu – KDP i nadzwyczajną dwójłomnością, 2.7 razy większą od tej obserwowanej w kalcycie. Przy tym jest to produkt stabilny jeśli chodzi o właściwości optyczne i mechaniczne. Ta synteza jest przedmiotem postępowania patentowego.

Kontynuacją badań z pozycji [H9] była praca opisana w pozycji [H8]. Tutaj opisano syntezę i badania barbitalanu tyraminy. Interesująca praca, daleko jednak odbiegająca rezultatami od wyników poprzednio wymienionej publikacji. Praca posiada dużo "smaczków" krystalograficznych, jak wyszczególnienie interesujących motywów geometrycznych, pięknych kanałów strukturalnych w pseudomorfe heksagonalnym, jak piękne ukazanie i dyskusja wiązań wodorowych typu N-H...O, O-H...O, C-H...O. Tym niemniej widać, że chyba intuicja nie przełożyła się tu na wynik praktyczny i związki te nie mają w mojej opinii większych perspektyw praktycznych.

Jakby podsumowaniem zastosowania aktywnych substancji farmaceutycznych w kryształach wieloskładnikowych, produkowanych dla uzyskania materiałów dla optyki nieliniowej jest praca [H4], napisana na zamówienie redakcji czasopisma „Structural Science. Crystal Engineering Materials”. Trzeba przyznać, że ta publikacja jest najlepiej napisana, np. autorka po raz pierwszy dogłębnie przedstawia podstawy zastosowania aktywnych substancji farmaceutycznych do produkcji substancji o nieliniowych właściwościach optycznych oraz będących generatorami drugiej harmonicznej. Także interpretacja tzw. fingerprint plots jest tutaj klarowna, tak samo dobrze opisane są profile Laplace'a. Przedstawiono tutaj 4 połączenia oparte na ogólnie pojętym układzie barbituranowym: barbituran lidokainy; trisakwabis(barbiturato κ O⁴)miedź(II); kokryształ mocznik-kwas barbiturowy; związek addycyjny melaminy z barbitem. Pracę tę można uznać raczej za pewne żonglowanie biegłością w stosowaniu procedur krystalografii kwantowej niż osiągnięcie bardzo

interesujących związków z punktu widzenia potrzeb optyki nieliniowej czy generatorów drugiej harmonicznej.

Pewne zafiksowanie Autorki na pochodnych barbituranowych wykazała Ona w pozycji [H7], w której skupiła się na solach kwasu wiołurowego (5-izonitrosobarbiturowego) z tyraminą. Tym razem badane były koloracje w ciele stałym oraz w roztworach. Odkrycia dają możliwość sterowania zabarwieniem, co jest niezwykle interesujące z punktu widzenia absorpcji a nawet magazynowania energii promienistej, a także wielu innych zastosowań praktycznych. Obliczenia gęstości elektronowej i polaryzowalności wiązań pozwoliły zwrócić uwagę na zmiany gęstości elektronowej w obrębie grupy oksymowej w kwasie wiołurowym wynikające z deprotonacji. Szczególną rolę odgrywa tutaj atom O5. O ile wnioski wynikające z publikacji są jasne, to napisana jest ona dość mętnie i trzeba się bardzo zmuszać przez stosy danych cząstkowych.

Innym aktywnym farmakologicznie związkiem przebadanym w aspekcie wieloskładnikowych materiałów optycznych był sulfanilamid [H5]. Utworzono kryształy sulfaminianu sulfanilamidu i 2-okso-2-((4-sulfamoilofenylo)amino)octanu (sulfoxamidanu) sulfanilamidu, ten ostatni w wyniku dwustopniowej reakcji sulfamilamidu z kwasem szczawiowym. Swoją rolę w tych połączeniach odgrywają mocno spolaryzowane wiązania S-N a szczególnie S-O. W pracy należy wyróżnić też solidną analizę wiązań wodorowych z zaznaczeniem transferów protonu dla różnych kombinacji składowych. Sulfoksamid sulfanilamidu wykazuje bardzo znaczącą dwójłomność optyczną, co daje kolorację interferencyjną w świetle spolaryzowanym dla cienkich płytek tego materiału. Tak jak w pracy [H9], jeden z produktów publikacji [H5] rokuje nadzieje na zastosowania praktyczne.

Ostatnim związkiem aktywnym farmakologicznie zastosowanym do syntez przez Autorkę był izoniazyd, skojarzony z kwasem cyjanurowym [H10]. Uzyskana faza krystaliczna charakteryzuje się dużą dwójłomnością, a także zdolnością generacji drugiej harmonicznej porównywalną z wzorcem KH_2PO_4 . Ostatni wynik odbiega drastycznie od wskazań teoretycznych, co Autorka uzasadnia wkładem od przypadkowo zorientowanych iglastych molekuł w sproszkowanej próbce. Wyniki badań dla rozseparowanych granulometrycznie frakcji nie przyniosły poprawy rezultatu.

Publikacja [H11] bada wpływ agregacji na anizotropię optyczną kryształów 5,6,10b-triazaacefenantrylenu – TAAP. W strukturze kryształów występują bardzo stabilne dimery. Absorpcja i fluorescencja wzmacniają się wzdłuż kierunku prostopadłego do oddziaływań $\pi-\pi$.

Ustalono, że wiązania wodorowe i inne słabe oddziaływania wewnątrz molekularne stabilizowały konformację cząsteczek a oddziaływania dyspersyjne były odpowiedzialne za agregację cząsteczek. Badano tutaj również aromatyczność związku i tu chciałoby się odwołać do poglądowego Rys.2, pokazującego gęstości prądu wywołanego magnetycznie na konturze TAAP. Z analizy wynika, że benzenowe i ich pochodne pierścienie są wyraźnie aromatyczne, podczas gdy pierścienie heterocykliczne zawierające atomy azotu są π deficytowe. Skoro jesteśmy przy Rys.2, to trzeba tu dodać, że praca ta zdecydowanie wyróżnia się jakością rysunków w porównaniu z publikacjami omówionymi dotąd. Ale dziwię się Autorce, że rysunki 1a,b oraz 3a,b są podwracane; powinny być wszystkie tak przestrzennie zorientowane jak Rys.1a. To samo można powiedzieć o Rys.2, a także o Rys.5a, który jest jeszcze inaczej ułożony. Wracając do meritum, ustalono też energie oddziaływań w dimerach. Praca jest chyba najbardziej rozbudowana od strony teoretycznej. Ogólnie, uzyskany związek wykazuje silne ugięcie i wysoką dwójłomność.

Znaczącą pozycję w dorobku Habilitantki stanowi napisany przez Nią (wspólnie z Anną Krawczuk) rozdział 3 w monografii „Multi-Component Crystals: Synthesis, Concepts, Function”, wyd. przez Tukerman-Schpector J., De Gruyter 2018. W jakimś sensie rozdział ten jest rozbudowanym wstępem teoretycznym wszystkich innych prac, a przy tym lepiej napisanym. Dotyczy metod inżynierii krystalicznej zastosowanej w celu zaprojektowania i syntezy materiałów wieloskładnikowych. Poprzez znalezienie miejsc donorowych i akceptorowych dla wiązania wodorowego umożliwia określenie prawdopodobnych lokacji tych wiązań pomiędzy grupami funkcjonalnymi. Metoda dopasowania molekularnego daje możliwość oceny czy wielkość, kształt, polarność składowych rokują nadzieję na udane połączenie. Mapy fingerprintów umożliwiają ocenę udziału różnych rodzajów wiązań w połączeniu złożonym. Obszerne fragmenty dotyczą badań rozkładów gęstości elektronowej oraz gęstości energii. Praca jest podsumowaniem podejścia Autorki do syntezy związków wieloskładnikowych o zadanych właściwościach, głównie optycznych. Już pierwszy Rys.3.1 prezentuje wszystkie kroki, jakie należy podjąć dla udanej syntezy.

Niejako n marginesie zasadniczych prac Autorki przedstawiła Ona z Prof. Stadnicką i Dr Koziółem pozycję [H6] dotyczącą nomenklatury kryształów wieloskładnikowych. Praca ta była chyba rezultatem jakiejś irytacji Autorów obecną, nie zawsze precyzyjną nomenklaturą dotyczącą kokryształów i innych materiałów wieloskładnikowych. Poglądowy Rys.1 z tej publikacji prezentuje, jak wyróżnia się komponenty kationowe, inne, anionowe i rozpuszczalniki oraz w dodatkowych nawiasach współczynniki stechiometryczne i ewentualne

ładunki. Klasyfikacja rości sobie pretensje do bycia uniwersalną. Autorzy przetestowali ją przede wszystkim na kokryształach zawierających cytozynę. Jeżeli ta klasyfikacja się sprawdzi, będzie wartościowym wkładem do nomenklatury chemicznej.

Zamierzeniem Autorki było uzyskanie poprzez syntezę nowych materiałów krystalicznych o nieliniowych właściwościach optycznych, zbudowanych z segmentów, które to segmenty wnoszą specyficzne właściwości elektronowe. Ostatecznym celem było wzmocnienie tych właściwości. Za materiały budulcowe miały posłużyć te wybrane związki organiczne, u których efekty nieliniowe są silne i miały być stabilizowane innymi związkami o odpowiedniej aranżacji miejsc donorowo-akceptorowych, zapewniającymi orientację i stabilizację przestrzenną w sieci. Związki te powinny posiadać symetrie nie centrowo-symetryczne. Materiały te po zaprojektowaniu otrzymywano metodami współkrystalizacji. Cały system projektowania materiałów o odpowiednich właściwościach fizycznych, niecentrosymetrycznych, obliczania gęstości elektronowej, korelowania gęstości elektronowej z właściwościami optycznymi został w sumie bardzo wyraźnie przedstawiony w omówionych 12 pozycjach literaturowych.

Jeżeli chodzi o ocenę pracy, to, oprócz zaznaczenia na początku, że pracę habilitacyjną oceniam pozytywnie, muszę powiedzieć, że moje odczucia są ambiwalentne. Jak rozumiem, ostatecznym celem tej pracy było znalezienie nowych materiałów optycznych o bardzo dobrych, wręcz lepszych w stosunku do istniejących właściwościach, w szczególności o doskonałej zdolności emisji drugiej harmonicznej, dobrych własnościach mechanicznych i stabilnych. Taki wynik został osiągnięty w pozycji [H9] dla kokryształu barbitalu i 2-amino-5-nitropyridyny (emisja drugiej harmonicznej, dwójłomność) i w pozycji [H5] dla kryształów sulfoxamidanu sulfanilamidu (dwójłomność). Wszystkie inne wypracowane osiągnięcia nie są imponujące od strony praktycznej. Ktoś może jednak powiedzieć, że znalezienie kilku substancji o potencjalnie wielkich zastosowaniach technologicznych jest też wielkim osiągnięciem i mimo uruchomienia całego aparatu teoretycznego dla wycelowania w ten jeden upragniony związek, zdarzają się liczne nietrafienia [H10].

Zupełnie inne wrażenie mam, kiedy rozważam osiągnięcia Autorki od strony metodologicznej. Jej wręcz wirtuozeria w operowaniu technikami krytalografii kwantowej jest imponująca. Gdyby jeszcze strona praktyczna temu dorównała. Proszę zauważyć, że po szumnym przygotowaniu teoretycznym następuje zawsze praktyczna synteza związków. Jest to często bardzo prościutka synteza, typu połączenia dwóch składowych w stosunku 1:1, w

której nie widać wdrożenia żadnych wskazówek teoretycznych. Wydaje się, że przeważa tu prosta intuicja. Na dodatek, w wielu przeprowadzonych syntezach i przewiduje się i otrzymuje obecność więcej niż jednej odmiany krystalograficznej. Czy przewiduje się:

- Metody specyficznej syntezy prowadzącej do otrzymania tylko jednej z faz?
- Metody separacji bardziej pożądanego produktu?

W opisanych publikacjach tego nie zauważyłem. Możliwość takiej specyficznej syntezy jest dopuszczana w rozdziale [H12], przy rozważaniu gęstości energii potencjalnej, ale nie zastosowana w praktyce. Zaś możliwość separacji wykryłem tylko w publikacji [H10] i dotyczy to tylko granulometrycznej separacji kryształów.

Chciałbym tu Autorce wskazać na słowa cesarza Józefa II, który pytany o jego odczucia co do muzyki Mozarta powiedział: „Za dużo nut”. Co do Mozarta nie miał racji, ale to pasuje do proporcji między rozbudowanymi obliczeniami teoretycznymi i skromnymi syntezami w pracy Pani Doktor Gryl. Proszę jednak nie uważać tych słów za negowanie dorobku naukowego Habilitantki. Jest on bardzo dobry.

Muszę tutaj bardzo mocno podkreślić, że Pani dr Gryl wykazała w swoich publikacjach bardzo dobrą znajomość chemii, fizyki z optyką, geometrii i metod numerycznych. To jest idealny model wykształcenia chemika i chyba niezbędne w krystalografii.

Jednym z uchybień pracy, drobnym, ale uciążliwym jest to, że kopie prac są ustawione w zszywce po kolei, ale bez wykazu prac na początku. Każdorazowo, chcąc znaleźć pozycję, np. [H8], należy iść do początku, odkładać na bok każdą publikację i znaleźć ósmą pozycję. Poza tym nie mogę narzekać na przedstawienie dorobku, jest jasne i precyzyjne.

Dodatkowa aktywność naukowa

Wg danych z części III „Dorobek publikacyjny wraz z analizą bibliometryczną” Pani Doktor jest autorką wielu innych dokonań, co przedstawiła m.in. w „Spisie wszystkich publikacji”. Spis ten obejmuje 25 publikacje i jest trochę mylący, ponieważ Pani Doktor wstawiła tu też te już raz przedstawione jako dorobek do rozprawy habilitacyjnej. O wiele bardziej poglądowo byłoby je ująć jako pozostałe pozycje, czyli 13 jednostek. W tych pracach Pani Doktor nie jest autorem wiodącym, co nie umniejsza Jej dorobku, za to świadczy o wielkiej aktywności naukowej w okresie 8-9 lat od uzyskania stopnia doktora. Poprzednio chwaliłem poziom czasopism wykorzystanych dla wydawania prac ujętych w habilitacji. Tak samo jest z

pracami dodatkowymi, pojawiają się one w takich czasopismach jak Crystal Growth and Design, Acta Crystallographica, IUCrJ, Chemistry – A European Journal, Inorganic Chemistry, Journal of Physical Chemistry C, Dyes and Pigments, CrystEngComm oraz innych. W wielu spośród tych dodatkowych prac Autorka porusza kwestie naukowe zbliżone do tych opisanych w rozprawie. Ale w pozycjach P22, P20, P18, P14, P11 mamy skupienie się na materiałach całkowicie lub częściowo nieorganicznych, co też jest bardzo ciekawe.

Najważniejszą kwestią jest rzucająca się w oczy sprawa, że w sposób nieformalny stworzyła sobie zespół naukowy, którym czasem wydaje się nawet kierować, tak wynika to przynajmniej z rozkładu autorów w publikacjach i grantach. Zespół ten jest uzupełniony o osoby, które Pani Doktor zaanonsowała jako współpracowników, są tam też osoby zagraniczne. To rokuje bardzo dobrze co do przyszłej kariery Habilitantki.

Autorka zgłosiła patent P421574, w skali międzynarodowej PCT/PL2018/050020, ściśle zresztą powiązany z osiągnięciami opisanymi w publikacji [H9]. Odbyła wiele szkoleń oraz krótkoterminowych pobyków stażowych, z czego warto wymienić uczestnictwo w sławnej Erice School of Crystallography w 2015, gdzie zresztą otrzymała wyróżnienie dla najbardziej aktywnego uczestnika Szkoły. Aktywnie uczestniczyła w konferencjach naukowych w Polsce i zagranicą, jest to 55 wystąpień. Na tle tej dużej aktywności uderza jednak brak dłuższego pobytu w jakimś prestiżowym ośrodku, a to bardzo by się mogło przyczynić do poszerzenia dość jednostronnej tematyki badawczej Autorki.

Pani doktor zebrała do 2020 roku 103,5 punktu impact factor za 29 publikacji. Były one cytowane 269 razy. Sama recenzowała ponad 60 artykułów dla różnych, zawsze bardzo dobrych czasopism, w tym dla Nature. To świadczy o rozpoznaniu Jej samej w świecie naukowym.

Ażeby uprawiać naukę, w tym tak zinstrumentalizowaną i skomputeryzowaną jak krystalografia, należy mieć wg wskazówek Napoleona, pieniądze, pieniądze, pieniądze. Autorka zastosowała się do tej maksymy i zdobyła 8 grantów, w tym grant promotorski, Preludium 15, Sonata 8, Sonata 8bis.

.Inne osiągnięcia

Pani Dr Gryl jako adiunkt jest zaangażowana w dydaktykę. Prowadzi wykłady, laboratoria, konwersatoria z tematyki bardzo zbieżnej z ogólną tematyką Jej rozprawy habilitacyjnej, czyli z krystalografii, rentgenografii, inżynierii krystalicznej, analizy

strukturalnej. Dodatkowo, prowadzi laboratoria z chemii ogólnej i nieorganicznej. Na wyższym poziomie, nadzorowała 3 prace licencjackie, była promotorem 2 prac magisterskich i jest obecnie promotorem pomocniczym dwóch rozpraw doktorskich. Co warto podkreślić to fakt, że prace te są w dużym stopniu kontynuacją, gdyż Habilitantka w jednym przypadku opiekuje się jedną z obecnych doktorantek już na trzech stopniach kariery, a drugą na dwóch. Co pośrednio dobrze świadczy o Jej wiedzy, postawie i charakterze, gdyż w innym przypadku doktorantki dawno by zrezygnowały ze współpracy. W jakimś stopniu Habilitantka kopiuje w ten sposób swoją własną drogę naukową, gdyż Jej praca magisterska i doktorska były kierowane przez Prof. Katarzynę Stadnicką.

Z działań o charakterze organizacyjno-administracyjnym należy wymienić udział Pani Doktor w przygotowaniu projektów nowych pracowni badawczych oraz udział w przygotowaniu wniosku aparaturowego. Na tym polu udział Habilitantki jest umiarkowany.

Konkluzja

Uważam, że Pani Doktor Marlena Gryl jest dojrzałym naukowcem i dorobiła się własnej i oryginalnej tematyki badawczej oraz doskonale opanowanego warsztatu. Dorobek Pani Doktor jest bardzo wartościowy, a w przypadku publikacji [H9] wybitny. Nawet jeżeli wyodrębnimy tylko prace zawarte w rozprawie habilitacyjnej, to spełniają one wszystkie kryteria potrzebne do pozytywnego rozpatrzenia tego dorobku, mając na uwadze Ustawę "Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce" (Dz.U. 2020 poz. 85). W świetle powyższego, stawiam wniosek o nadanie Pani Doktor Marlenie Gryl stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne.


Prof. dr hab. Andrzej Kuczumow