



UNIwersyTET
WARszawSKI

Wydział Chemii



Warszawa, 24.06.2019 r.

Prof. dr hab. Marek Orlik
Pracownia Elektroanalizy Chemicznej
Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Ul. Pasteura 1
02-093 Warszawa

RECENZJA

osiągnięcia naukowego:

„Badania strukturalne kryształów nieuporządkowanych ze szczególnym uwzględnieniem hydratów amin alifatycznych”

oraz całokształtu dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego

Pana dr. Łukasza Dobrzyckiego

w związku z postępowaniem w sprawie nadania stopnia naukowego doktora habilitowanego

Poniższą recenzję sporządziłem na podstawie decyzji Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów Naukowych z dnia 9 maja 2019 roku o powołaniu komisji w celu przeprowadzenia postępowania habilitacyjnego Pana dr. Łukasza Dobrzyckiego, wszczętego na podstawie uchwały Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego z dnia 17 kwietnia 2019 r. Otrzymałem przygotowany przez Habilitanta w formie elektronicznej komplet wymaganych materiałów, w tym: dane kontaktowe, kopię dyplomu uzyskania stopnia doktora, autoreferat w wersji polsko- i anglojęzycznej, wykaz opublikowanych prac naukowych i wystąpień konferencyjnych, wraz z informacją o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki, a także kopie publikacji składających się na deklarowane osiągnięcie naukowe i oświadczenia ich współautorów. Ocenę materiałów przeprowadziłem zgodnie z „Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuk” (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789), odnośnymi rozporządzeniami Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego: z 1.09.2011 r. - w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego, z 19.01.2018 r. – w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora, a także zgodnie ze wskazanym w oficjalnym piśmie Centralnej Komisji z dnia 6 września 2018 roku Komunikatem dotyczącym toku postępowania habilitacyjnego. Stwierdzam, że przekazane mi materiały spełniają wymogi formalne w/w przepisów.

Ogólna ocena dorobku naukowego Habilitanta

Droga naukowa Pana Dr. Łukasza Dobrzyckiego jest ściśle związana z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Studia magisterskie Pan Łukasz Dobrzycki ukończył w roku 2001, prezentując pracę magisterską „Struktura syntetycznych granatów glinowo-ityrowych podstawianych jonami Er i Yb”, wykonaną pod kierunkiem prof. dr. hab. Krzysztofa Woźniaka, który był także promotorem Jego pracy doktorskiej „On Crystal Structures of Inorganic-Organic Hybrid Salts with

Layered and Rod Architecture Type”, obronionej w roku 2009. W tym czasie, po upływie studiów doktoranckich, w latach 2005-2009 był zatrudniony na stanowisku samodzielnego pracownika naukowo-technicznego. Godny podkreślenia jest 15-miesięczny staż podoktorski, odbyty od sierpnia 2009 do października 2010 r na Wydziale Chemii Uniwersytetu Duisburg-Essen, w grupie prof. R. Boesego, finansowany ze środków przyznanych przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej. Po powrocie Pan dr Dobrzycki kontynuował staż podoktorski w macierzystej uczelni, w grupie dr hab. Michała Cyrańskiego, aby od marca 2011 roku rozpocząć pracę na stanowisku adiunkta, na którym pozostaje do dziś. Pan dr Dobrzycki kierował dotychczas 3 grantami - w ramach Programu Iuventus Plus (I 2011 – XII 2011) - w ramach programu Homing Plus Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (VII 2012 – IX 2014) oraz trwającym obecnie projektem badawczym ramach programu SONATA BIS 6 Narodowego Centrum Nauki (VII 2017 – Vi 2022). Tytuł tego ostatniego projektu „Inżyniera krystaliczna alkoholi i amin” wykazuje istotny związek z tematyką badań opisanych we wniosku habilitacyjnym.

Zestawiony w tym wniosku dorobek publikacyjny Pana dr. Dobrzyckiego obejmuje 73 publikacje w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, w tym 53 po uzyskaniu stopnia naukowego doktora. 8 publikacji z tego dorobku zostało przez Habilitanta zadeklarowanych jako osiągnięcie naukowe będące podstawą złożenia wniosku habilitacyjnego. Niezbędne z mocy ustawy podanie wskaźników scjentometrycznych pokazuje sumaryczny IF tych prac jako równy 224, indeks Hirscha 13, a całkowitą liczbę cytowań 573 (w tym 535 bez autocytowań) – na podstawie bazy *Web of Science*.

Pan dr Dobrzycki był także współautorem lub autorem 46 wystąpień konferencyjnych, w postaci wykładów, komunikatów i posterów. Wśród tych 46 prezentacji 41 to komunikaty i postery, a 5 to wykłady deklarowane jako wygłoszone na zaproszenie. Z kolei z łącznie 41 komunikatów i posterów, 21 przypada na konferencje zagraniczne, w tym 19 to postery, a 2 to wykłady na zaproszenie. Dane te wynikają z deklaracji Habilitanta i nie są udokumentowane kopiami zaproszeń. Ze sposobu, w jaki zredagowane jest podane zestawienie tych wystąpień, nie wynika także jednoznacznie (np. przez podkreślenie nazwiska), który ze współautorów był osobą je prezentującą, ale Habilitant podaje w tytule zestawienia, iż dotyczy ono Jego „aktywnego udziału”. Oczywiście jest wyłączne autorstwo wykładu „*Headache of hydrogen position determination by diffraction techniques*”, wygłoszonego przez Pana dr. Dobrzyckiego na RTN Hydrogen Meeting'09.

Podane wyżej liczby publikacji, wystąpień konferencyjnych i wskaźniki scjentometryczne same w sobie są bardzo wysokie w odniesieniu do osoby legitymującej się stopniem naukowym doktora, wymagają też jednak analizy osobistego wkładu Habilitanta do ich powstania.

Dla dopełnienia charakterystyki merytorycznej Habilitanta należy dodać uzyskanie przez Niego: dyplomu ukończenia studiów z wyróżnieniem, wyróżnienia rozprawy doktorskiej, Nagrody im. Włodzimierza Kołosa za najlepszą pracę doktorską wykonaną w Wydziale Chemii UW oraz nie mniej prestiżowej Nagrody Naukowej Wydziału Chemii UW im. Wiktora Kemuli.

Analiza osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę wniosku habilitacyjnego

Treścią cyklu publikacji prezentowanych jako podstawa wniosku habilitacyjnego są struktury grupy kryształów o charakterze hydratów, stanowiące, jak można sądzić, element zakrojonych na większą skalę badań tego typu połączeń. Metody eksperymentalne stosowane przez Habilitanta w badaniach strukturalnych obejmowały wysokorozdzielcze pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz dyfrakcji neutronów. Określane w ten sposób struktury kryształów podlegały udokładnianiu. Należy zwrócić uwagę, że część kryształów stanowiła nietrywny obiekt badań – po pierwsze, ze względu na trudności eksperymentalne z ich otrzymaniem w postaci trwałej, odpowiedniej dla wykonania wiarygodnych pomiarów oraz po drugie - ze względu na pewien stopień nieuporządkowania ich struktur.

Proponowany podział hydratów. Opis badań nad strukturą konkretnych hydratów poprzedzony jest w „Autoreferacie” zaproponowanym przez Habilitanta ich podziałem na 6 grup. W

tym formalizmie **Grupa I** obejmuje związki, w których woda jest integralnym, formalnie tylko rozróżnialnym elementem struktury związku, który mógł powstać, np. jako kwas tlenowy w wyniku reakcji bezwodnika z wodą, albo z którego wodę można uzyskać przez dehydratację (alkohole, węglowodany). Choć formalizm ten można uznać za dyskusyjny, jest on logiczną częścią całościowego systemu klasyfikacji hydratów. W **Grupie II** Habilitant lokuje hydraty rozumiane jako związki kompleksowe z cząsteczkami wody pełniącymi rolę ligandów powiązanych z jonem centralnym metalu przejściowego. Do tej grupy zaliczane są również produkty twardnienia mokrej zaprawy cementowej, chociaż wydaje mi się, że proces ten, formalnie będący hydratacją, jako prowadzący do powstawania kryształów $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, jest w szczególności odmienny od schematu wiązania cząsteczek wody przez pojedynczy jon, np. Co^{2+} , który nie musi być elementem fazy krystalicznej, lecz może istnieć w postaci $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ także w roztworze wodnym. W **podgrupie IIA** Habilitant wyróżnia jon, a raczej grupę jonów $[\text{H}_{2n+1}\text{O}_n]^+$ (notacja recenzenta) opisujących proton hydratowany przez cząsteczki wody. W tym miejscu opracowania oczekiwałbym analogicznego komentarza na temat sytuacji jonów OH^- w roztworach wodnych, które można rozważać także jako klastr cząsteczek wody o ładunku wynikającym z utraty jednego protonu. Zdaję sobie sprawę, że informacje na ten temat są mniej liczne i chyba także mniej wiarygodne niż dla hydratowanego jonu H^+ , ale tworzenie przez OH^- silnego akceptora wiązań wodorowych z cząsteczkami wody, klastrów $[\text{H}_3\text{O}_2]$, wydaje mi się potwierdzone, przynajmniej w fazach krystalicznych. **Grupa III** obejmuje hydraty z wodą związaną za pomocą wiązań wodorowych. Oznacza to, iż w hydratách tej grupy cząsteczki wody mogą poprzez takie wiązania spajać strukturę kryształu, częściowo pozostając poza wewnętrzną sferą koordynacyjną jonu centralnego. Dotyczy to również hydratów związków organicznych, w tym m. in. ważnych biologicznie makromolekuł, które mogą wtedy wykazywać istotny stopień strukturalnego nieuporządkowania. Istotna jest tu rosnąca ze stopniem hydratacji możliwość powstawania sieci cząsteczek wody, utrzymywanej przez wiązania wodorowe. Można zadać pytanie, czy sugerowana przeze mnie wyżej struktura hydratowanego jonu OH^- nie powinna kwalifikować jej do Grupy III.

W interpretacji Habilitanta **Grupa IV** obejmuje hydraty rozumiane jako woda w fazie stałej. Jest w tej propozycji również pewien dyskusyjny (z punktu widzenia recenzenta) formalizm, ale informacje o możliwych polimorficznych odmianach lodu i ich nieuporządkowanej strukturze stanowią pożyteczny wstęp do **Grupy V**, obejmującej hydraty rozumiane jako klatraty, czyli układy typu „gość-gospodarz”, w których odpowiednia polimorficzna odmiana lodu zamyka w swojej strukturze hydrofobowe cząsteczki „obcych” związków. Oczywiście jest wskazanie na klatraty metanu, stabilne tylko pod wysokim ciśnieniem, panującym w głębinach oceanicznych, mogące jednak powstawać także w warunkach przemysłowego tłoczenia wilgotnego gazu pod wysokim ciśnieniem. Istotny udział struktur typu 5^{12} (dwunastu pięciokątów) w klatratách-hydratach przywodzi na myśl uniwersalne matematyczne twierdzenie Eulera o strukturach zamkniętych sfer, odnoszących się także do stabilnych cząsteczek fullerenów. Stosunkowo obszerna objętość opisu tej grupy, wskazującego złożoność natury wiązań w obrębie klatratów-hydratów zamykających różne cząsteczki lub jony, stanowi przesłankę do istoty rozwiązywanych przez Habilitanta w jego pracy.

Ostatnia - **Grupa VI**, zestawia hydraty utworzone przez wodę „bardzo słabo związaną”, która zapewne z tego powodu „nie pełni strukturalnie istotnej roli”, co w interpretacji Habilitanta może mieć miejsce w przypadku adsorpcji wody w porach układów typu MOF (*Metal Organic Framework*). Nieco jednak brakuje mi tu jednoznacznego zdefiniowania pojęcia „bardzo słabego wiązania” poprzez podanie choćby granicznej (maksymalnej) jego energii (przynajmniej rzędu wielkości). Wydaje mi się ponadto, że kwestia energii adsorpcji wody jest w tym przypadku względna – nie wpłynie ona bowiem na strukturę materiału, jeśli energia decydujących o jego strukturze wiązań jest znacznie większa od energii adsorpcji cząsteczek wody.

Podsumowując, uważam powyższy podział za w pewnym stopniu dyskusyjny, ale oczywiście Habilitant miał prawo przedstawić swoją wizję tej klasyfikacji i niewątpliwie jest ona pożyteczna dla pokazania na jej tle układów badanych przez Habilitanta. Są to bowiem hydraty **Grup III i V**,

dotyczące związków organicznych. W tym miejscu nadmieniam, że od sformułowania „związków organicznych o niewielkich rozmiarach” wolałbym bardziej ściśle: „związków organicznych o cząsteczkach niewielkich rozmiarów”. Konkretnie są to: tert-butyloamina, tetrahydrofuran, pirolidyna, tert-butanol, cyklobutyloamina i piperydyna, dla których istotne jest określenie czy tworzą one typowe układy typu gość-gospodarz (Grupa V), czy też istotne będą również oddziaływania o naturze wiązań wodorowych (Grupa III). Pogłębiona analiza ma pokazać czy ma na to wpływ zmiana grupy funkcyjnej (-NH₂ na -OH) lub rzędowości grupy aminowej, a także – dla porównania - jak przedstawiają się struktury samych związków organicznych bez udziału wody. Należy podkreślić poważny problem, z jakim mierzył się Habilitant w swojej pracy, dotyczący nieporządku w ułożeniu hydrofobowych fragmentów cząsteczek, wymagającego przyjęcia odpowiedniego modelu tego nieporządku dla poprawy jakości danych strukturalnych. W tym celu wyniki dla badanych układów porównywane są z nieuporządkowanymi strukturami polimorfów alizaryny i hydratu chlorku 4,4'-bipiperydyniowego oraz z idealnymi strukturami polimorficznych form z chlorkowymi połączeniami DMANH⁺ i H₅O₂⁺.

Publikacje stanowiące podstawę wniosku habilitacyjnego zostały oznaczone zgodnie z kolejnością ich publikowania jako **H1** – **H8**. Kolejność ich omawiania w Autoreferacie nie jest jednak chronologiczna, lecz następująca: H7, H3, H6, H8, H5, H2, H4, H1, co w opinii Habilitanta pozwala Mu na spójne i merytorycznie właściwie zhierarchizowane przedstawienie swoich osiągnięć.

Analiza treści publikacji. Wieloautorska praca oznaczona symbolem **H7** dotyczy dwóch polimorficznych odmian alizaryny, z których jedna jest nowo odkrytą formą, otrzymaną przez powolną krystalizację z roztworu w toluenie. W odniesieniu do znanego wcześniej polimorfu alizaryny osiągnięto znaczne udokładnienie struktury. Opracowane zostały modele nieporządku oraz bliźniaczenia w obu polimorfach. Współautorzy tej wymagającej współpracy specjalistów różnych dziedzin pracy oceniają swój wkład na łącznie 75%, na który składają się badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach alizaryny, rejestracje oraz opracowanie widm ramanowskich i absorpcyjnych w podczerwieni, obliczenia kwantowo-chemiczne i ich interpretacja. Formalnie zatem pozostały wkład 25% należy do Pana dr. Dobrzyckiego, który deklaruje analizę danych rentgenowskich i udokładnienie struktur krystalicznych obu polimorfów, a także – co bardzo ważne - jest zarazem *autorem korespondencyjnym*. Należy też zauważyć, że praca ta została opublikowana w 2012 roku, a zatem pochodzi z początkowego okresu pracy po uzyskaniu przez Habilitanta stopnia doktora. Od strony metodologicznej zwraca uwagę wykorzystanie stosunkowo nowatorskiego narzędzia – konstrukcji powierzchni Hirschfelda – do określania subtelných różnic strukturalnych między dwoma polimorfami alizaryny, wynikających z międzycząsteczkowych oddziaływań H⁺...O. Nie jest to zatem jeszcze praca poświęcona hydratam-klatratom.

Problematyka hydratu ma miejsce w **pracy H3**, opublikowanej w 2016 roku, a poświęconej strukturze krystalicznej 0.12 hydratu dichlorku 4,4'-bipiperydyniowego. Choć jest to stosunkowo krótka praca, stanowi ona istotny element w dorobku Habilitanta także dlatego, że jedynym jej współautorem jest student (P. Socha). Od strony ściśle merytorycznej na podkreślenie zasługuje wykazanie, że kryształ badanego związku – nieuporządkowanego i niestechiometrycznego hydratu - należy do w/w Grupy III, tzn. obejmującej hydraty tworzone z istotnym udziałem wiązań wodorowych. Interesującym elementem jest zaproponowanie ułożenia cząsteczki wody w strukturze swoistego „odwrotnego klatratu”, tzn. cząsteczki wody zamkniętej w lukach sieci krystalicznej.

Chronologicznie najwcześniej - w roku 2010 - ukazała się publikacja **H8**, będąca dziełem 4 współautorów. Dotyczy ona 2 polimorficznych, tym razem modelowo uporządkowanych form hydratów chlorków 1,8-bis(dimetyloamino)naftalenu, badanych metodą dyfrakcji neutronów.

Zastosowany w tym przypadku model multipolowy pozwolił na otrzymanie rozkładu gęstości elektronowej w tych kryształach. Oceniający swój udział na 10-15% prof. dr hab. Krzysztof Woźniak deklaruje inicjowanie badań, współuczestniczenie w dyskusji wyników oraz w przygotowywaniu publikacji. Prowadzone w zagranicznym ośrodku badania dyfrakcji neutronowej usprawiedliwiają zapewne istotny udział w publikacji Dr. Matthiasa J. Gutmanna, który to udział nie został jednak ujęty w procentach. Z kolei pierwsza autorka pracy, obecnie w stopniu doktora, Anna M. Hoser, deklaruje m. in. przeprowadzenie udokładnienia multipolowego, analizy rozkładów gęstości elektronowych, wykonanie obliczeń teoretycznych, analizy powierzchni Hirschfelda, a więc udział także istotny, choć również nie ujęty w postaci procentowej. Tak ogólnie zredagowane oświadczenia części współautorów nie pomagają w ocenie wkładu Pana dr. Dobrzyckiego, który sam ocenia go na poziomie 25%, na co składa się otrzymanie przez Niego polimorfów do badań strukturalnych, uczestniczenie w pomiarach dyfrakcji neutronów i prowadzenie wysokorozdzielczych pomiarów gęstości elektronowej. Ponownie jednak należy wskazać, że praca ta odpowiada początkowemu okresowi działalności naukowej po uzyskaniu przez Habilitanta stopnia doktora i dlatego Jego umiarkowany udział w powstaniu tej pracy jest zrozumiały.

Publikacja H6, która ukazała się w roku 2015 w *Angewandte Chemie – International Edition*, dotyczy klatratów w zamrożonym stanie tert-butyloaminy o ogólnym wzorze $tBA \cdot nH_2O$. Należy tu podkreślić trudności eksperymentalne z otrzymaniem trwałych kryształów tej substancji, pokonane z użyciem opracowanej w laboratorium prof. Rolanda Boesego metody topienia strefowego, pozwalającej na przeprowadzenie krystalizacji bezpośrednio na goniometrze dyfraktometru. Pomiary tą techniką zostały przeprowadzone przez Habilitanta w ramach jego stażu doktorskiego w grupie prof. Boesego i wdrożone później w macierzystym Wydziale Chemii UW. Badania pozwoliły na określenie struktur krystalicznych tert-butyloaminy oraz jej hydratów o różnej zawartości, podzielonych na 2 grupy: (1) o $n = (\frac{1}{4}, 1)$ wykazujących sieci wiązań wodorowych oraz o $n > 1$, o strukturze strukturach trójwymiarowych klatratów z okludowanymi wewnątrz cząsteczkami TBA. Struktury te, otrzymywane w wyniku stopniowego rozcieńczania tBA wodą, interpretowane są jako zamrożone stadia hydratacji. Czterech (poza Habilitantem) współautorów tej pracy ponownie określa swój udział w sposób nieprecyzyjny. Habilitant ocenia swój wkład na 70%, na które składają się: „krystalizacja pięciu hydratów, określenie ich struktury krystalicznej oraz udokładnienie struktur wszystkich związków opisanych w pracy”. Innymi słowy, 30% wkładu przypada na 4 osoby, czyli średnio zaledwie 7,5% na każdego pozostałego współautora. Jednak o znaczącej roli Pana dr. Dobrzyckiego w powstaniu tej publikacji świadczy to, iż jest On nie tylko jej pierwszym, ale także *korespondencyjnym* (obok Prof. R. Boesego) współautorem.

W publikacji **H5** z 2015 roku opisane są wyniki badań strukturalnych pirolidyny i jej hydratów w niskich temperaturach, zapewniających stały stan skupienia, a kontrastujące z charakterystyką jej analogu - tetrahydrofuranu (THF), tworzącego trwałe klatraty-hydraty. Badania form polimorficznych niskotemperaturowego (LT) i wysokotemperaturowego (HT) heksahydratu pirolidyny zostały uzupełnione o śledzenie dynamiki cząsteczek w tych kryształach dzięki sprzężeniu dyfraktometru ze spektrometrem Ramana. Widma Ramana ukazały zmiany w strukturze podczas przejść fazowych, następujących zarówno w fazie stałej, jak i podczas jej topnienia, pozwalając także na określenie temperatur przemian fazowych. Heksahydrat pirolidyny został zakwalifikowany do „semiklatratów”, w których cząsteczka „gościa” jest wbudowana w strukturę tworzoną przez cząsteczki wody. Uważam te wyniki za jedne z najciekawszych osiągnięć Habilitanta i współautorów pracy H5. Analiza deklaracji ich wkładu jest jednak ponownie utrudniona z powodu ogólnikowych po części stwierdzeń. Deklaracja niemieckiego współautora jest raczej ogólną, lecz zarazem bardzo pozytywną opinią o Panu dr. Dobrzyckim. Z deklaracji kolejnego współautora dowiadujemy się o „uczestniczeniu w dyskusji i naniesieniu poprawek na manuskrypt

publikacji”. Habilitant jest jednak ponownie pierwszym i *korespondencyjnym* Autorem tej publikacji, co podkreśla jego zasadniczą rolę w realizacji opisanego w niej projektu.

Publikacja **H2**, opublikowana *samodzielnie* przez Autora w 2018 roku, stanowi oczywiście z samego tego powodu istotny wkład do Jego dorobku habilitacyjnego. Od strony merytorycznej zawiera ona porównawcze (w stosunku do strukturalnego analogu: tert-butyloaminy) studia nad hydratami tert-butanolu. Istotna dla wykrycia nowej struktury hydratu była modyfikacja przebiegu eksperymentu, polegająca na takim przyspieszeniu przesuwania wiązki lasera wzdłuż kapilary, aby proces krystalizacji nie przekraczał 2 minut. Powstająca oligokrystaliczna faza była jednak na tyle złożona, że identyfikacja nowego (w przeciwieństwie do znanego hydratu należącego do grupy IV) hydratu tert-butanolu stała się poważnym wyzwaniem. Okazał się on deka-hydratem, w którym cząsteczki wody tworzą trójwymiarową sieć, pewnego rodzaju kanał, w którym lokują się molekuly alkoholu powiązane silnymi wiązaniami wodorowymi z udziałem grup OH. Interesująca jest także dodatkowa analiza przechodzącej przez maksimum zależności gęstości kryształów od liczby cząsteczek wody przypadających na jedną cząsteczkę organiczną, opisana za pomocą czteroparametrowej funkcji, stanowiącej zmodyfikowane równanie potencjału Morse’a. Zależność ta została wyjaśniona jako wynik zmiany ułożenia cząsteczek wody ze wzrostem jej zawartości, przechodzącej od izolowanych cząsteczek do ich trójwymiarowej sieci.

W wieloautorskiej **publikacji H4** opublikowanej w 2016 r., opisane są badania hydratów cyklobutyloaminy, w tym - czterech nowo odkrytych, w których istotną rolę odgrywają wiązania wodorowe. Wykazano, iż hydraty te można podzielić na dwie różne grupy. Hydraty o względnie niskiej zawartości wody (hemi- i monohydrat) wykazują ściśle zdefiniowaną stechiometrię i uporządkowanie strukturalne, podczas gdy hydraty o wysokiej zawartości wody ($6\frac{3}{2}$, $7\frac{1}{2}$ i $9\frac{1}{2}$) wykazują znaczący stopień nieuporządkowania. Struktury te zostały dokładnie przeanalizowane. Praca ta ukazuje także problemy natury eksperymentalnej, wynikające z trudności otrzymania i stabilności kryształów, jak również złożoność samej analizy strukturalnej w odniesieniu do układu, w którym mogą powstawać mieszane lub współistniejące fazy. Deklaracje udziałów współautorów są i w tym przypadku częściowo niesatysfakcjonujące (poza oczywistym i nie wpływającym na ocenę Habilitanta deklaracji udziału studentki-magistrantki w krystalizacji *in situ* i pomiarach dyfrakcyjnych badanych kryształów). Deklaracja prof. R. Boesego jest jednak ponownie zbyt ogólna, aby mogła być uważana za ściśle określenie własnego wkładu. Prof. dr hab. M. Cyrański deklaruje ogólnie udział w dyskusjach wyników i przygotowywaniu publikacji. Habilitant jest jednak ponownie pierwszym i *korespondencyjnym* autorem tej zespołowej pracy, wykonanej w ramach grantu FNP, co oznacza, że wkład Pana dr. Dobrzyckiego do powstania tej ciekawej pracy jest bardzo istotny. Sam Habilitant ocenia swój wkład na 80%, na co składa się „określenie problemu badawczego, nadzorowanie krystalizacji i pomiarów, rozwiązanie i udokładnienie struktur”, a także przygotowanie manuskryptu i opracowanie odpowiedzi dla recenzentów. Zatem pozostałe 20% oznacza średni udział, wynoszący zaledwie 6,67% dla każdego z pozostałych współautorów.

Opisana w autoreferacie jako ostatnia, ale oznaczona numerem **H1** na liście prac będących podstawą wniosku habilitacyjnego, jest wieloautorska publikacja poświęcona hydratowi piperydyny. Analiza struktur ich pojedynczych kryształów prowadzi do wniosku, że w pełni uporządkowany hemihydrat powstaje z udziałem wiązań wodorowych O-H...N i N-H...O, a dihydrat wykazuje, zdaniem Habilitanta, oryginalną strukturę, inną niż znane hydraty związków organicznych, należące do Grupy III. Omówiona jest też struktura wyższych hydratów, z wyjątkiem trudnej do określenia struktury $9\frac{3}{4}$ hydratu. Ogólnie to właśnie wyższe hydraty strukturalnie najbardziej odpowiadają klatratom-hydratom, choć jednak wykazują słabe wiązania wodorowe między cząsteczkami piperydyny i strukturą cząsteczek wody. Szczególnym wyzwaniem okazało się badanie 11 hydratu piperydyny z powodu jego niestabilności, wymagającej odpowiednio przeprowadzenia

odpowiedniego szybkiego pomiaru strukturalnego, niemożliwe już jednak okazało się sporządzenie widm Ramana. Widma takie zostały zarejestrowane dla samej aminy i jej hydratów: $\frac{1}{2}$, 2, 8.1 i $9\frac{3}{4}$, co pozwoliło wykryć w nich efekt znany jako rozszczepienie Davidova w odniesieniu do drgań rozciągających grupy NH. Docenieniu znaczenia tej pracy sprzyja lektura wstępu do publikacji H1, omawiającego wpływ różnych związków na strukturę wody w ich roztworach: stabilizujący (kosmotropowy) lub destabilizujący (chaotropowy), co ma istotny wpływ m. in. na trwałość struktur białkowych. Silnym kosmotropem jest prolina lub tert-butanol, a przeciwne działanie wykazuje np. tert-butyloamina, przy czym w wyjaśnieniu tych różnic Habilitant wskazuje na rolę zarówno rozmiaru hydratowanej cząsteczki, jak i obecności w niej odpowiednich grup funkcyjnych (np. zamiana w tert-butyloaminie grupy aminowej na hydroksylową indukuje działanie kosmotropowe). Z mojego punktu widzenia jako fizykochemika jest to najciekawsza naukowo publikacja Habilitanta. Pozostaje tylko określić udział poszczególnych jej współautorów. Naturalny jest udział studenta (P. Sochy) realizującego pracę magisterską pod kierunkiem Habilitanta. Dr A. Ciesielski deklaruje współudział w dyskusji danych eksperymentalnych i opracowywaniu wstępu literaturowego, Prof. R. Boese podkreśla tym razem wyraźnie odkrycie przez Habilitanta hydratów o niskiej i wysokiej zawartości wody, wykonanie badań krystalograficznych in situ, także in situ spektroskopii Ramana, a swój udział, podobnie jak prof. dr hab. M. Cyrański, ogranicza do dyskusji otrzymanych wyników. Habilitant określa swój wkład jakościowo podobnie jak w przypadku publikacji H4 (a więc m. in. określenie problemu badawczego), natomiast ilościowo na 70%. Ponadto, Habilitant jest po raz kolejny pierwszym i *korespondencyjnym* autorem publikacji, Jego zasadniczy udział w powstaniu omawianej pracy nie ulega wątpliwości.

Ocena osiągnięć naukowych niewchodzących do dorobku habilitacyjnego

Do dorobku niewchodzącego w skład deklarowanego jako habilitacyjne osiągnięcie naukowego zaliczają się 64 publikacje w dobrych czasopismach - wszystkich z Listy Filadelfijskiej. W większości tych wieloautorskich publikacji Habilitant określa swój udział na 10-20%, ale są także prace (o numerach 45, 46, 47, 55) o deklarowanym udziale 85%, a także 65% (publikacja nr 51) lub 50% (publikacja nr 60). Analiza merytorycznej strony tych deklaracji pokazuje, że w większości przypadków rola Pana dr. Dobrzyckiego polegała na wykonaniu pomiarów dyfrakcyjnych i udokładnieniu struktury badanych kryształów. Oznacza to, że Pan dr Dobrzycki pełnił w różnych zespołach badawczych ściśle określoną rolę osoby profesjonalnie wykonującej i opracowującej wyniki badań dyfrakcyjnych. Imponująca liczba publikacji daje się zatem wyjaśnić połączeniem pracowitości i merytorycznych kompetencji Pana dr. Dobrzyckiego jako krystalografa ze specyfiką metod badawczych w dziedzinie krystalochemii. Oczywiście tak bogaty dodatkowy dorobek publikacyjny stanowi ilościowo poważny argument za przyznaniem stopnia naukowego doktora habilitowanego. Należy jednak wskazać, że metodologia badań jest w tych pracach zbliżona do prezentowanych jako habilitacyjne osiągnięcie naukowe.

Ocena działalności dydaktycznej i organizacyjnej

W odniesieniu do obowiązkowej działalności dydaktycznej Habilitanta jako pracownika naukowo-dydaktycznego Wydziału Chemii UW należy wymienić prowadzenie przez Niego zajęć laboratoryjnych i ćwiczeniowych z krystalografii w postaci: pracowni specjalizacyjnej, pracowni magisterskiej i ćwiczeń z krystalografii na poziomach A (podstawowym) oraz B (zaawansowanym), także w języku angielskim (*Crystallography Laboratory A*). Jest to zakres doświadczenia dydaktycznego typowy dla osoby o stopniu naukowym doktora. Ponadto Pan dr Dobrzycki kierował 8 pracami magisterskimi i trzykrotnie był ich opiekunem, co stanowi istotny wkład do dorobku dydaktycznego na tym etapie rozwoju zawodowego.

Pan dr Dobrzycki zajmował się także popularyzacją nauki poprzez uczestniczenie w organizacji zajęć w ramach działalności Krajowego Funduszu na rzecz Dzieci oraz Festiwalu Nauki

na macierzystym Wydziale. Wygłosił również wykłady o Janie Czochralskim, m. in. dla uczniów liceum oraz komunikat dotyczący stosowanej przez niego metody krystalizacji in situ na studenckim obozie naukowym.

Od strony organizacyjnej należy wspomnieć m. in. o udziale Pana dr. Dobrzyckiego w przygotowywaniu *International Conference on Physical Organic Chemistry*, która odbyła się pod egidą IUPAC w Warszawie, w 2006 roku. Godny szczególnego podkreślenia jest wkład Pana dr. Dobrzyckiego we współorganizowanie tworzonego przez prof. dr. hab. M. Cyrańskiego Wydziałowego Laboratorium Zaawansowanej Inżynierii Strukturalnej im. J. Czochralskiego, polegające na optymalnym doborze aparatury, jej instalacji i konfiguracji.

PODSUMOWANIE

Osiągnięcie naukowe może mieć charakter konkretnego problemu, postawionego, rozwiązanego i w ten sposób zamkniętego w ramach danego przedsięwzięcia. Alternatywnie, może mieć ono charakter serii prac wyodrębnionych z wielu badań, odpowiadających pewnemu ich etapowi, podporządkowanymi pewnej spójnej linii przewodniej. Przedstawione do recenzji materiały zestawione przez Pana dr. Dobrzyckiego wskazują, iż Jego koncepcja wniosku habilitacyjnego odpowiada tej drugiej wersji. Z licznych prac Pana dr. Dobrzyckiego poświęconych badaniom różnych struktur krystalicznych wyodrębnione zostały we wniosku te, które dotyczą problematyki klatratów-hydratów wybranych amin alifatycznych, z uwzględnieniem charakteru wiązań w nich występujących i diagnozy nieuporządkowań strukturalnych. Zarazem są to prace, w których osobisty wkład Habilitanta jest bardzo znaczący.

W konkluzji, na podstawie przedstawionej wyżej analizy, dokonanej zgodnie z wymienionymi we wstępie aktami prawnymi, uzupełnionymi wskazanym Komunikatem Centralnej Komisji stwierdzam, że wyodrębniony dla celów postępowania habilitacyjnego cykl publikacji, deklarowany jako osiągnięcie naukowe Habilitanta oraz ocena Jego aktywności naukowej, dydaktycznej i organizacyjnej **całkowicie spełnia** przewidziane aktualnie obowiązującym prawem wymogi dotyczące nadania stopnia naukowego doktora habilitowanego i wnioskuję do Komisji w postępowaniu habilitacyjnym o **nadanie Panu dr. Łukaszowi Dobrzyckiemu stopnia naukowego doktora habilitowanego** w dziedzinie nauk chemicznych, w dyscyplinie chemia.



Prof. dr hab. Marek Orlik