

Toruń, 9.02.2024

Prof. dr hab. Andrzej Wojtczak
Wydział Chemii UMK w Toruniu

Ocena osiągnięcia habilitacyjnego dr. Anny Olejniczak
"Preferencje krystalizacji pod wpływem wysokiego ciśnienia związków organicznych o
słabych oddziaływaniach międzycząsteczkowych i międzyjonowych "
w postępowaniu prowadzonym przez Wydział Chemii
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Ocena osiągnięć naukowych dr Anny Olejniczak została dokonana na podstawie ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” oraz Uchwały nr 26/2023/2024 Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM.

Dr Anna Olejniczak złożyła wniosek do RDN o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego w dziedzinie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Podstawą wniosku jest osiągnięcie naukowe zawarte w 9 współautorskich pracach opublikowanych w czasopiśmie z listy JCR. Przedstawiona do oceny dokumentacja osiągnięcia naukowego spełnia formalne wymogi obowiązującej ustawy o stopniach i tytule naukowym.

Osiągnięcie Habilitantki zatytułowane "Preferencje krystalizacji pod wpływem wysokiego ciśnienia związków organicznych o słabych oddziaływaniach międzycząsteczkowych i międzyjonowych" stanowi cykl powiązanych tematycznie 9 artykułów naukowych opublikowanych w latach 2011-2022 w czasopiśmie z listy JCR. Sumaryczny IF i IF_{5-letni} dla publikacji [H1]-[H9] wchodzących w skład osiągnięcia wynoszą odpowiednio 37.452 i 38.412, co odpowiada średnim wartościom 4.163 i 4.268. Suma punktów MEiN dla publikacji [H1]-[H9] wynosi 980. Liczba cytowań (bez autocytowań) tych publikacji według bazy Web of Science to 97, a w Scopus 80. Te parametry wskazują, że badania Habilitantki są zauważane w społeczności naukowej, a wartości wydają się odpowiednie dla prac stosunkowo niedawno publikowanych.

Wobec powyższego stwierdzam, że spełniony jest wymóg znacznego wkładu w rozwój dyscypliny, opisany w art. 219 ust. 1 pkt. 2b ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2021 r. poz. 478 z późn. zm.)

PODSUMOWANIE ŻYCIORYSU NAUKOWEGO HABILITANTKI.

Dr Anna Olejniczak uzyskała stopień magistra w 2005 roku na Wydziale Chemii UAM, broniąc pracy magisterskiej: "Struktury zamrożonych ciśnieniowo kryształów 1,2-diaminoetanu oraz 1,3-diaminopropanu". W 2010 roku uzyskała stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu, na podstawie rozprawy doktorskiej "Polimorfizm i właściwości dielektryczne kryształów dabco·HA (HA = HI, HBr, HClO₄)". Zatem aktywność badawcza Habilitantki koncentrowała się od początku na badaniach polimorfizmu kryształów wybranych związków, także w warunkach podwyższonego ciśnienia.

Dr Anna Olejniczak swoją karierę zawodową związała z Zakładem Chemii Materiałów Wydziału Chemii UAM. Z życiorysu wynika, że w 2005 roku Habilitantka została zatrudniona w granic European Office of Aerospace Research and Development, w Zakładzie Chemii Materiałów Wydziału Chemii UAM. W latach 2006-2012 była zatrudniona na etacie naukowo-technicznym na Wydziale Chemii UAM. Od 2012 pracuje na stanowisku adiunkta w Zakładzie Chemii Materiałów Wydziału Chemii UAM. Należy zauważyć, że z dokumentacji nie wynika, czy dr Olejniczak przebywała na stażach zagranicznych

OCENA CAŁKOWITEGO DOROBKU NAUKOWEGO

Przedłożona dokumentacja wykazuje, że całkowity dorobek dr Anny Olejniczak od uzyskania stopnia doktora do chwili złożenia wniosku to 39 publikacji (38 w czasopismach z listy JCR). Dorobek po uzyskaniu stopnia doktora to 28 publikacji o sumarycznym współczynniku oddziaływania (IF) 113.348, a $IF_{5-letni}$ 111.743. Dla wszystkich publikacji Habilitantki odpowiednie wartości to 145.242 i 149.515. Statystyczne kryteria wskazują, że ilościowo dorobek publikacyjny Habilitantki można oceniać jako dobry, uwzględniając okres pracy na etacie technicznym.

Obok publikacji, w dorobku po doktoracie jest 11 prezentacji na konferencjach międzynarodowych i krajowych. Habilitantka wygłosiła 5 wykładów na zaproszenie: na University of Illinois, Chicago, 32nd European Crystallographic Meeting (Wiedeń 2019), 23rd Congress and General Assembly of IUCr (Montreal 2014), Workshop of the IUCr Commission on High Pressure-Advances in Static and Dynamic High-Pressure Crystallography (Hamburg 2013) oraz 27th European Crystallographic Meeting (Bergen 2012). Habilitantka prowadziła zajęcia laboratoryjne na 49th Course: High-pressure crystallography: status artis and emerging opportunities, 2016, Erice oraz High-Pressure Diffraction Workshop w latach 2008-2020, Poznań. Aktywność konferencyjna obejmuje także 4 komunikaty posterowe.

Aktywność i rozpoznawalność Kandydatki można też ocenić na podstawie deklarowanych recenzji manuskryptów dla czasopism naukowych, a tych dr Olejniczak wykonała 11: dla Acta Crystallographica B i C, Crystal Growth&Design, CrystEngComm, J.Mol.Struc., oraz Zeitschrift für Kristallographie.

Dr Olejniczak była kierownikiem grantu NCN SONATA nr 2016/23/D/STS/00283, *Studying the influence of extreme conditions on azido-tetrazole equilibrium in pyrimidine and pyridazine derivatives*. Habilitantka jest lub była wykonawcą w 4 grantach zewnętrznych (OPUS oraz Yuventus Plus, MNiSW oraz MEiSW).

Powyższe elementy aktywności Habilitantki w mojej opinii spełniają częściowo wymogi Art. 219 ust. 1 pkt 3 ustawy. Brak jednoznacznego stwierdzenia prowadzenia badań w więcej niż jednej uczelni, w szczególności zagranicznej. Jednak z dokumentacji wynika, że dr Anna Olejniczak prowadzi badania naukowe we współpracy z grupami badawczymi zagranicznymi i krajowymi, a rezultatem jest 13 współautorskich publikacji, w tym objęte ocenianym osiągnięciem:

- European Synchrotron Radiation Facility. Współpraca z dr Ines E. Collings i dr Volodymyr Svitlyk
- European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy. Współpraca z dr. Samuele Fanetti, dr Kamil Filip Dziubek oraz prof. dr Roberto Bini

- University of Torino. Współpraca z dr Luca Fomasari, dr Simone d'Agostiono, prof. Dario Braga, z Università di Bologna oraz dr Federica Rossi, prof. Michele Chierotti oraz prof. Roberto Gobetto
- Latvian Institute of Organic Synthesis. Współpraca z dr Kristine Krukke-Berzina, badania nad chlorowodorkiem ksyłazyny (publikacja [H5])
- Politecnico di Milano. Współpraca z prof. Giuseppe Resnati oraz prof. Pierangelo Metrangolo
- University of Southern California. Współpraca z dr Ashwani Vij w ramach grantu European Office of Aerospace Research and Development
- Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu. Współpraca z dr hab. n. farm. Anną Katrusiak, która przeprowadziła syntezy wysokoazotowych pochodnych pirydazyny, (publikacje [H1-H4])
- Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski. Współpraca z dr hab. Maciejem Bujakiem
- Wydział Fizyki, UAM. Współpraca z prof. dr hab. Markiem Szafrąnskim, specjalistą w badaniach nad ferroelektrykami i relaksorami organicznymi (m.in. publikacja [H8])
- Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska. Współpraca z dr hab. inż. Piotrem Guńką
- Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński. Współpraca z prof. dr hab. Barbarą Sieklucką prof. UJ dr hab. Dawidem Pinkowiczem oraz mgr Gabriellą Handzlik

W mojej opinii można tak szeroką współpracę potraktować jako uzupełnienie wymogu Art. 219 ust. 1 pkt 3.

Należy zauważyć, że Habilitantka w roku 2010 otrzymała stypendium dla młodych badaczy ufundowane przez Kapitułę Nagrody Naukowej Miasta Poznania. W latach 2011 oraz 2012 była laureatką stypendium START Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej, w roku 2014 otrzymała "Stypendium dla Wybitnych Młodych Naukowców" przyznawane przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Była też laureatką zespołowych nagród Rektora Uniwersytetu im. A. Mickiewicza za osiągnięcia w pracy naukowej corocznie w latach 2011-2018 oraz 2020-2021.

OCENA OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

Podstawą ocenianego osiągnięcia naukowego Pani dr Anny Olejniczak jest spójna tematycznie seria 9 współautorskich publikacji z lat 2011-22, w czasopismach z listy JCR. Prace zostały opublikowane w dobrych czasopismach, w tym Crystal Growth & Design (6 prac), IUCrJ, Acta Crystallogr. B oraz CrystEngComm. Sumaryczny IF i IF_{5-letni} dla publikacji [H1]-[H9] wchodzących w skład osiągnięcia wynoszą odpowiednio 37.452 i 38.412, suma punktów MEiN dla publikacji [H1]-[H9] wynosi 980. Liczba cytowań tych publikacji (bez autocytowań) według bazy Web of Science to 97, a w Scopus 80. W 7 publikacjach (H1-H5, H8-H9) Habilitantka jest pierwszym autorem, w dwóch (H6-H7) jest drugim autorem. To wskazuje na jej wiodący wkład w tych badaniach. W oświadczeniu Habilitantka precyzuje swój wkład polegający na „(..) opracowaniu koncepcji badań, pozyskaniu funduszy na przeprowadzone badania, zaplanowaniu i wykonaniu większości prac eksperymentalnych, które objęły rekrytalizacje w warunkach normalnych oraz wysokociśnieniowych, wysokociśnieniowe i temperaturowe pomiary dyfraktometryczne; analizie oraz interpretacji otrzymanych danych, przygotowaniu i korekcie manuskryptu, korespondencji z edytorem, oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje”.

Dokumentacja zawiera oświadczenia współautorów o ich roli w każdej z prac, spójne z deklarowanym wkładem Habilitantki.

Przedstawione prace [H1]-[H9] dotyczą badań strukturalnych związków organicznych: pochodnych pirydazyny, chlorowodoru kwasu, tiomocznika, chlorowych pochodnych acetonitrylu, oraz soli 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu. Wybrane związki są bogate w azot, oraz wykazują słabe oddziaływania międzycząsteczkowe lub międzyjonowe. Habilitantka zbadała wielowymiarową przestrzeń parametrów termodynamicznych wpływających na tworzenie różnych faz krystalicznych, zmiany oddziaływań w sieci krystalicznej, a także możliwości tworzenia przez nie solwatów. Dr Olejniczak analizowała wpływ pojedynczych czynników - temperatury, wysokiego ciśnienia, rozpuszczalnika, zmiennego stężenia, oraz ich kombinacji. Wybrana tematyka badań jest istotna, gdyż związki są ważne dla różnych gałęzi przemysłu, w tym farmaceutycznego.

Badania pochodnych pirydazyny opisane są w publikacjach [H1]-[H4]. Związki te mogą wykazywać równowagę między formami azydkową i tetrazolową. Celem było zbadanie wpływu wysokiego ciśnienia, różnych rozpuszczalników, zmiennej temperatury i stężenia na równowagę, oraz na tworzenie solwatów badanych związków. Badane pochodne, za wyjątkiem związku **1**, wykazały różnice w odpowiedzi na zmiany parametrów termodynamicznych, w tym tworzenie nieznanymi odmian polimorficznych i solwatów. Badania strukturalne w warunkach atmosferycznych, przy wysokim ciśnieniu oraz temperaturze objęły 24 odmiany związków z tej grupy, w tym 21 dotychczas nieznanymi. Kandydatka przeanalizowała oddziaływania w sieci krystalicznej, w tym oddziaływania wodorowe i N...N. Badania wykazały, że w badanym zakresie parametrów związki występowały w formie azydkowej. Analiza ściśliwości kryształów pochodnej **3** i objętości cząsteczkowych hydratów i form niehydratowanych pozwoliła na stwierdzenie zdolności do tworzenia hydratów zgodnie z zasadą Le Chateliera-Brauna, i wskazanie, że przy wysokim ciśnieniu stabilna powinna być forma niehydratowana. Obecność grup metylowych przeszkadzała w gęstym upakowaniu pochodnych, tworząc luki w strukturze i ułatwiając tworzenie solwatów. Związek **5** występował w formie azydkowo-tetrazolowej. Nowe odmiany tego związku zostały otrzymane tylko przy połączeniu wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia. Habilitantka stwierdziła występowanie dwóch rombów fazy α i β , różniących się symetrią, jednak nie obserwowała przemiany fazowej w badanym zakresie warunków. Analiza wykazała istotną różnicę objętości molekularnej fazy α i β . Dr Olejniczak stawia hipotezę, że kompresja kryształu fazy β powyżej 0.5 GPa mogłaby zmniejszyć obserwowaną różnicę, a diagram fazowy wskazuje na większą stabilność fazy β związanej z większą gęstością. W badanych formach występowały międzycząsteczkowe oddziaływania N...N oraz C-H...N. Habilitantka wykazała, że ściśliwość kryształów jest związana ze skróceniem odległości N...N. Ciekawe wyniki uzyskała Habilitantka w badaniach związku **6**. Związek otrzymała w fazach rombów α i α' oraz jednoskośnej β . Izotermiczna kompresja fazy α dawała odwracalną przemianę fazową między formami rombowymi, a kompresja powyżej 0.6 GPa prowadziła do tworzenia fazy β , jednak ze zniszczeniem kryształu. Tworzenie odpowiednich hydratów powoduje zmniejszenie ściśliwości kryształów, co może tłumaczyć wyższe ciśnienie potrzebne do przemiany fazowej między hydratami niż między formami bezwodnymi. Obserwowane podwyższenie symetrii w przemianie α - α' jest odstępstwem od reguły, że wzrost ciśnienia powoduje zazwyczaj zmniejszenie objętości i obniżenie symetrii.

W publikacjach [H5]-[H6] Habilitantka opisuje badania tiomocznika (związek o szerokich zastosowaniach przemysłowych) oraz chloro-, dichloro- i trichloroacetonitrylu (stosowanych w syntezie organicznej). Dla tiomocznika Habilitantka zbadała w warunkach wysokociśnieniowych formę niesolwatowaną i dwa hydraty. Nieznane dotychczas były preferencje tworzenia hydratów.

Rekrystalizacja z roztworu wodnego pod wysokim ciśnieniem pozwoliła otrzymać monohydrat stabilny do 1.2 GPa. Rekrystalizacja w 0.7 GPa prowadziła do innej odmiany hydratu. Powyżej 1.2 GPa powstawała forma niehydratowana. Wyniki wykazały, że objętość molekularna tiomocznika i wody w przedziale 0.6-1.2 GPa jest mniejsza niż suma objętości formy niehydratowanej i wody, co tłumaczy tendencję do tworzenia hydratu. Powyżej 1.2 GPa objętości są równe, i tworzenie oddziaływań N-H...S tłumaczy stabilność formy bezwodnej.

Pochodne acetonitrylu w normalnych warunkach są cieczami. Habilitantka po raz pierwszy przebadła ich struktury, otrzymując kryształy w warunkach wysokiego ciśnienia. W przebadanym zakresie ciśnienia badane związki nie podlegały przemianom fazowym. Wyniki badań Habilitantki dla tych związków nie są zgodne z regułą Carnelley, że wyższa temperatura topnienia jest obserwowana dla związków o wyższej symetrii cząsteczek. W tej serii związków Kandydatka obserwowała osłabienie wkładu oddziaływań C-H...N i wzrost roli oddziaływań C-H...Cl i Cl...Cl w sieci krystalicznej wraz ze wzrostem liczby podstawników chlorowych.

W końcu publikacje [H8]-[H9] raportują badania 2 soli 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (chloran, tetrafluoroboran), także a chlorowodorku ksylazyny. Pochodne dabco mogą mieć potencjalne zastosowanie jako organiczne ferroelektryki. Z kolei ksylazyna jest lekiem stosowanym w weterynarii. Znana jest z występowania w warunkach atmosferycznych w różnych odmianach polimorficznych i solwatach, ale solwaty są niestabilne. Celem badań były próby otrzymania nowych odmian polimorficznych i solwatów w warunkach wysokiego ciśnienia oraz zbadania ich trwałości po przeniesieniu do warunków atmosferycznych. Habilitantka zbadała 9 form soli dabco i ich solwatów, w tym 5 nieznanymi dotychczas. Dla obu soli dabco stwierdziła wystąpienie przemiany fazowej ferroelektryk-paraelektryk pomiędzy rombowymi fazami II i tetragonalnymi fazami I. Fazy ferroelektryczna i paraelektryczna są izostrukturne. Fazy tetragonalne wykazały silne nieuporządkowanie kationów i anionów. We wszystkich strukturach kationy dabco tworzyły łańcuchy powiązane oddziaływaniami $NH^+...N$. W solwatach te oddziaływania są zastępowane przez oddziaływania dabco z rozpuszczalnikiem. Wyjątkowa jest sól tetrafluoroboranowa, gdzie oddziaływania $NH^+...N$ są zachowane, a w strukturze występują łańcuchy tworzone przez cząsteczki wody.

Habilitantka przebadła też 13 form i solwatów chlorowodorku ksylazyny, w tym 5 nowych obserwowanych w warunkach wysokociśnieniowych. W warunkach wysokiego ciśnienia Habilitantka otrzymała tylko jedną formę związku oraz solwaty. To wskazało na dużą stabilność otrzymanej formy Z, wykazującej najwyższą gęstość wśród znanych odmian polimorficznych związku. Habilitantka stwierdziła, że we wszystkich badanych formach najkrótsze są oddziaływania między grupami NH kationu i anionami lub cząsteczkami rozpuszczalnika.

Badania Habilitantki zawarte w cyklu [H1]-[H9] pozwoliły na otrzymanie nieznanymi form solwatowanych i niesolwatowanych badanych związków, oraz określenie ich struktur krystalicznych. Badania stanowiące oceniane osiągnięcie pozwoliły na przeanalizowanie wpływu ciśnienia, temperatury, rodzaju rozpuszczalnika, użytej metody otrzymywania, oraz ich kombinacji na powstawanie oraz stabilność różnych form. Analiza oddziaływań międzycząsteczkowych i doprowadziło do określenia mechanizmów przemian fazowych oraz powstawania solwatów w badanej grupie związków. W kilku przypadkach zastosowanie wysokiego ciśnienia prowadziło do otrzymywania form stabilnych w warunkach normalnych, a niemożliwych do otrzymania w takich warunkach. Habilitantka wnioskuje, że tworzenie solwatów jest faworyzowane w warunkach, w których objętość molekularna solwatu jest znacznie mniejsza od sumy objętości molekularnych badanego związku i rozpuszczalnika.

W mojej opinii najważniejsze osiągnięcia badawcze objęte rozprawą to:

1. Otrzymanie i określenie struktury nieznanymi form i solwatów badanych związków
2. Zbadanie przestrzeni fazowej i określenie warunków tworzenia i stabilności różnych form, w tym ciśnienia, temperatury, rozpuszczalnika i stężenia, oraz stosowanej metody krystalizacji
3. Otrzymanie pod wysokim ciśnieniem form krystalicznych niemożliwych do uzyskania w warunkach normalnych, a wykazujących stabilność po powrocie do warunków normalnych
4. Określenie nieznanymi struktur chlorowych pochodnych acetonitrylu, oraz stwierdzenie, że te związki nie spełniają reguły Camelleya
5. Otrzymanie stabilnych form solwatów chlorowodoru ksylozyny poprzez zastosowanie metod wysokociśnieniowych i określenie ich struktur

PODSUMOWANIE.

W mojej opinii przedstawione do oceny osiągnięcie naukowe jest dobre i dotyczy ciekawych zagadnień. Publikacje w czasopiśmie z listy JCR dowodzą wysokiego poziomu badań, których współautorem jest Dr Olejniczak. W 7 z dziewięciu publikacji, będących podstawą wniosku, Habilitantka jest pierwszym autorem. W pracach [H1]-[H9] wkład dr Olejniczak to zapewnienie finansowania badań, opracowanie koncepcji badań, badania strukturalne, w szerokim zakresie parametrów termodynamicznych, zbadanie wielowymiarowej przestrzeni fazowej, analiza trwałości otrzymanych kryształów badanych związków i ich solwatów. Liczba publikacji w ogólnym dorobku Habilitantki i parametry naukowe są porównywalne z innymi ocenianymi przeze mnie przypadkami dorobku habilitacyjnego. Przytoczona powyżej współpraca naukowa i wykłady na zaproszenie oraz prowadzenie zajęć laboratoryjnych na międzynarodowych szkołach jest dowodem zarówno sprecyzowanych zainteresowań badawczych Kandydatki jak i uznania jej kompetencji w zakresie strukturalnych badań ciśnieniowych. Dokumentacja wskazuje na istotną słabość dorobku – brak stażów zagranicznych, i to stanowi kierunek do poprawy osiągnięć.

WNIOSEK KOŃCOWY.

Biorąc wszystko pod uwagę stwierdzam, że dorobek Pani dr Anny Olejniczak spełnia wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora habilitowanego określone w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Dlatego wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o nadanie dr. Annie Olejniczak stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

