



RECENZJA HABILITACJI DR EWY PATYK-KAŻMIERCZAK

Podstawa prawna

Podstawą prawną sporządzenia niniejszej recenzji dorobku naukowego i osiągnięcia naukowego pani dr Ewy Patyk-Kaźmierczak jest Uchwała nr 63/2024/2025 Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) z dnia 28 marca br. wskazująca moją osobę jako recenzenta. Opinię sporządziłem w oparciu o materiały udostępnione mi w formie elektronicznej 2 kwietnia br. oraz artykuł 219 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce Dz. U. 2018 poz. 1668 z późniejszymi zmianami, określający warunki, jakie musi spełnić habilitantka, żeby został jej przyznany stopień doktora habilitowanego.

Sylwetka naukowa habilitantki

Pani dr Ewa Patyk-Kaźmierczak rozpoczęła studia licencjackie na Wydziale Chemii UAM w 2007 roku i obroniła pracę dyplomową pt. „Wpływ warunków pomiaru dyfrakcyjnego na jakość uzyskanych struktur krystalicznych prostych kwasów organicznych” pod kierunkiem prof. Macieja Kubickiego w 2010 roku. Pracę magisterską wykonała pod kierownictwem prof. Andrzeja Katrusiaka i badania w jej ramach wykonywała w ramach grantu Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (FNP). Dyplom dotyczył odmian polimorficznych sacharozy i był zatytułowany „Tajemnice odmian polimorficznych (+)-sacharozy: ciśnieniowa zależność ich struktur i oddziaływań”. Prace opisane w ramach pracy magisterskiej zostały opublikowane w artykule naukowym w czasopiśmie *Angewandte Chemie International Edition*, co jest wyjątkowym osiągnięciem, szczególnie na tak wczesnym etapie kariery naukowej. Następnie habilitantka zdecydowała się na pozostanie w grupie prof. Katrusiaka i prowadziła badania struktur krystalicznych węglowodanów i związków heterocyklicznych pod zwiększonym ciśnieniem i w obniżonej temperaturze. W 2016 roku habilitantka obroniła pracę doktorską zatytułowaną „Wysokociśnieniowe przemiany strukturalne kryształów węglowodanów”. Badania

wykonane w ramach pracy doktorskiej zostały sfinansowane z grantu TEAM FNP kierowanego przez profesora Katrusiaka, a w 2016 roku pani Ewa Patyk-Kaźmierczak otrzymała grant Narodowego Centrum Nauki (NCN) Preludium na badania jadalnych szkieletów metaloorganicznych na bazie γ -cyklodekstryny. W związku z tym kontynuowała pracę badawczą na UAM do końca 2017 roku. Następnie wyjechała na roczny staż podoktorski na Uniwersytet Limerick do grupy prof. Zaworotko, gdzie zajmowała się badaniami strukturalnymi kryształów jedno- i wieloskładnikowych oraz materiałów metaloorganicznych. Po powrocie na UAM pani dr Patyk-Kaźmierczak kontynuowała swoje prace badawcze korzystając z bogatego doświadczenia, jakie zdobyła w Irlandii, co pozwoliło jej stopniowo zwiększać swoją samodzielność. W 2021 roku otrzymała grant NCN w konkursie SONATA pt. „Określenie zależności pomiędzy kwasowością koformerów a ciśnieniem transferu protonu w kwasowo-zasadowych kokryształach”.

Do momentu złożenia wniosku habilitacyjnego pani dr Patyk-Kaźmierczak opublikowała 33 oryginalne artykuły naukowe w czasopismach z listy filadelfijskiej. W 16 z nich jest autorką wiodącą, a w 6 korespondencyjną. Artykuły zostały opublikowane w dobrych i bardzo dobrych czasopismach naukowych takich jak *Nature Communications*, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, *IUCrJ*, *Chemical Communications*, czy *Crystal Growth & Design*. Według bazy Scopus liczba cytowań jej prac wynosi 616 a indeks Hirscha 14 (stan na 29 kwietnia 2025). Łączna wartość współczynnika wpływu tych prac wynosi 173 a liczba punktów ministerialnych 4570. Oceniam dorobek naukowy habilitantki jako bardzo dobry i jestem pod wrażeniem zarówno liczby opublikowanych prac jak i ich jakości.

Ocena przedłożonego osiągnięcia naukowego

Pani dr Ewa Patyk-Kaźmierczak przedłożyła do oceny jako swoje osiągnięcie naukowe cykl ośmiu publikacji naukowych zatytułowany „Zależności między składem, strukturą a właściwościami w materiałach krystalicznych: badania strukturalne kryształów wieloskładnikowych i materiałów metaloorganicznych typu gość-gospodarz”. W sześciu z nich habilitantka jest współautorką wiodącą, a w dwóch pozostałych (H5 i H7) była odpowiedzialna za część strukturalną w tym za wykonanie wszystkich (H7) lub większości (H5) pomiarów dyfrakcyjnych, za określenie struktur krystalicznych i ich analizę oraz za napisanie części manuskryptów związanych z analizą strukturalną. Prace te zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach krystalograficznych (*IUCrJ* i *Crystal Growth & Design*), ogólnochemicznych (*Angewandte Chemie Int. Ed.* i *Chemical Communications*) oraz fizykochemicznym (*PCCP*).

Prace H1 i H2 dotyczą zjawiska ujemnej ściśliwości liniowej w kokryształach 1,2-bis(4-pirydylo)etanu z kwasami bursztynowym i fumarowym. Oba kokryształy wykazują motyw strukturalny

stojaka na wino, który bardzo często występuje w strukturach krystalicznych wykazujących ujemną ściśliwość liniową. W strukturach tych związków nie występują jednak kationy metali, które z reguły stanowią „zawiasy” stojaka. Habilitantka wskazała motyw strukturalny będący zawiasem i zaproponowała, że tego typu motywy oparte na oddziaływaniach międzycząsteczkowych mogą być ogólnym motywem „zawiasu” stojaka na wino, które będą wykazywały większą elastyczność niż kationy metali, które są ograniczone w swym zakresie ruchu przez naprężenia sfery koordynacyjnej. Ponadto wykazała jak niewielka różnica w budowie kwasu fumarowego i bursztynowego wynikająca z obecności dwóch dodatkowych atomów wodoru w kwasie bursztynowym zwiększa subtelnie zawadę steryczną i istotnie zmniejsza efekt ujemnej ściśliwości liniowej w jego kokryształach z 1,2-bis(4-pirydylo)etanem. Jestem ciekawy, czy habilitantka podejmowała próby otrzymania kokryształów tej zasady z kwasem maleinowym, będącym izomerem geometrycznym kwasu fumarowego. Czy w przypadku tego połączenia również należy się spodziewać zaobserwowania motywu stojaka na wino w jego strukturze krystalicznej?

Praca H3 dotyczy reakcji przeniesienia protonu, czyli *de facto* reakcji kwasowo-zasadowej według definicji Brønsteda-Lowry’ego, indukowanej ciśnieniem w kokryształach 4,4'-bipirydyli (Bpy) i kwasu malonowego (H_2MA). Pani dr Patyk-Kaźmierczak zaobserwowała współistnienie kokryształu $Bpy \cdot H_2MA$ i soli $HBpy^+HMA^-$ w zakresie ciśnień od 0,2 do 1,3 GPa i przeniesienie drugiego protonu, czyli występowanie soli $H_2Bpy^{2+}MA^{2-}$, powyżej ciśnienia 3,1 GPa. Habilitantka wnioskuje o zajściu reakcji kwasowo-zasadowej na podstawie zmian długości wiązań C–O grupy karboksylowej/karboksyłanowej. Habilitantka pokusiła się o bardziej ogólne rozważania dotyczące wpływu ciśnienia na reakcję przeniesienia protonu zachodzącą między koformarami kryształów w oparciu o analizę struktur zdeponowanych w bazie CSD.

W artykule H4 dr Ewa Patyk-Kaźmierczak opisała wyniki swoich studiów nad jedną z odmian polimorficznych sulfametoksazolu i jego hemihydratu. Jej analiza wskazuje na to, że decydującym czynnikiem o wzajemnej stabilności tych dwóch faz stałych w funkcji ciśnienia są nie tyle oddziaływania międzycząsteczkowe, co wyższa gęstość. Hemihydrat sulfametoksazolu jest słabiej upakowany niż forma pierwsza tego związku, przez co przechodzi on do tej formy, gdy poddawany jest działaniu wysokiego ciśnienia w medium przenoszącym ciśnienie, w którym sulfametoksazol jest dobrze rozpuszczalny. Gdy taka przemiana jest niemożliwa, hemihydrat ulega przemianie do innej formy polimorficznej, która jest lepiej upakowana niż forma niskociśnieniowa.

Praca H5 jest jedną z dwóch prac w cyklu, w których habilitantka nie jest wiodącą współautorką. W tej pracy przebadano tendencję różnych substancji do tworzenia hydratów. Dr Ewa Patyk-Kaźmierczak była w tym projekcie odpowiedzialna za wyznaczenie struktur krystalicznych trzech nowych związków w tym jednego na podstawie pomiarów dyfrakcji proszkowej oraz za analizę pełnych map

oddziaływań wszystkich przebadanych związków na podstawie własnych struktur oraz struktur zdeponowanych w bazie CSD. Stwierdziła, że tendencja związku do krystalizacji w formie hydratów może być powiązana z niemożnością utworzenia sieci oddziaływań międzycząsteczkowych spełniającej preferowany krajobraz kontaktów międzycząsteczkowych w kryształach bezwodnych. W takiej sytuacji włączenie cząsteczek wody do struktury krystalicznej może umożliwić efektywne wypełnianie przestrzeni przy optymalnej (nisko energetycznej) konformacji cząsteczek hydratowanych i optymalnej sieci oddziaływań międzycząsteczkowych. Habilitantka zastrzegła w pracy, że przeanalizowana w niej populacja związków jest zbyt mała, aby wyciągać ten wniosek w sposób definitywny.

Prace H6 i H7 dotyczą polimeru koordynacyjnego kobaltu $\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2$, który charakteryzuje się strukturą nieporowatą, ale który pochłania ksyleny i etylobenzen (określane zbiorczo jako węglowodory C_8) i może być zastosowany do rozdziału ich mieszanin. Habilitantka jest wiodącą autorką pracy H7, w której opisano szczegółowo zmiany strukturalne w związku inkluzyjnym polimeru koordynacyjnego kobaltu z *orto*-ksylenem (OX) w funkcji ciśnienia. Praca H7 ukazała się wcześniej niż praca H6 jako komunikat i dr Patyk-Kaźmierczak nie jest jej wiodącą współautorką, ale była odpowiedzialna za badania strukturalne adduktów polimeru koordynacyjnego kobaltu z węglowodorami aromatycznymi C_8 w temperaturze pokojowej i obniżonej. Badania te stanowiły nie lada wyzwanie i nie były rutynowymi badaniami strukturalnymi, ponieważ addukty z *orto*- i *meta*-ksylenem, wykazujące w temperaturze pokojowej symetrię tetragonalnej grupy przestrzennej $I4/mmm$ i cechujące się nieporządkiem, po ochłodzeniu do 100 K ulegały bliźniaczeniu na skutek obniżenia symetrii do jednoskośnej. Ochłodzone kryształy składały się z czterech domen bliźniaczych i analiza ich obrazów dyfrakcyjnych z pewnością była nie lada wyzwaniem. Nie przeszkodziło to habilitantce w wyznaczeniu struktur krystalicznych tych związków i ich dogłębnym przeanalizowaniu. Jej analiza pozwoliła na wyjaśnienie różnej selektywności sorpcji węglowodorów C_8 przez badany polimer koordynacyjny. W pracy H7 dr Ewa Patyk-Kaźmierczak przeprowadziła badania strukturalne związku $\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{OX}$ pod zwiększonym ciśnieniem do 1 GPa i wykazała pośrednio, analizując objętość porów w strukturze i liczbę elektronów maskowanych w przestrzeni porów podczas udokładniania struktury, że wzrost ciśnienia powoduje stopniowe usuwanie cząsteczek OX ze struktury polimeru koordynacyjnego. Jednak nawet pod ciśnieniem 1 GPa część cząsteczek OX pozostaje w lukach sieci krystalicznej i najbardziej prawdopodobna stechiometria związku to $\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{OX}$.

W pracy H8 habilitantka analizowała strukturę krystaliczną jadalnego szkieletu metaloorganicznego (*ang.* MOF) zbudowanego z γ -cyklodekstryny i KOH w funkcji temperatury i ciśnienia, krystalizowanego z różnych rozpuszczalników i stąd zawierającego różne cząsteczki gości w porach. Badany MOF krystalizuje w układzie regularnym, przy wyższym wypełnieniu porów cząsteczkami gości, lub trygonalnym. Habilitantka szczegółowo przeanalizowała przemiany jednej fazy w drugą przy obniżaniu temperatury oraz wykazała, że rekrystalizacji fazy trygonalnej pod zwiększonym ciśnieniem

proceeds to the regular phase, which behaves atypically and as a result of increasing pressure undergoes dissolution, which is equivalent to the destruction of the metal-organic skeleton.

The presented articles testify to a very well-developed research skills of the habilitant, in particular in the mastered art of conducting structural research and structural analysis of their structures and structures deposited in the CSD database. In my opinion, they show beyond any doubt, that the habilitant is in a position to independently conduct scientific research, in particular broadly ranging studies of large groups of compounds, the aim of which is to draw more general conclusions regarding structural correlations and not only. On particular praise are deserving detailed descriptions of experimental and technical details of conducted analyses contained in papers or materials supplementing and well-considered, containing a wealth of information, and despite that clear, drawings and sketches included in the habilitant's papers.

Wniosek końcowy

Pani Ewa Patyk-Kaźmierczak posiada stopień naukowy doktora w dziedzinie nauk chemicznych w zakresie chemii przyznany 18 listopada 2016 roku przez Radę Wydziału Chemii UAM. Pani dr Patyk-Kaźmierczak posiada w swoim dorobku osiągnięcia naukowe wnoszące znaczący wkład w dyscyplinę nauki chemiczne. Jednym z nich jest zaprezentowany przez nią jednotematyczny cykl prac zatytułowany „Zależności między składem, strukturą a właściwościami w materiałach krystalicznych: badania strukturalne kryształów wieloskładnikowych i materiałów metalo-organicznych typu gość-gospodarz”. W pracach tych habilitantka wykazała się znacznym kunsztem badawczym, zaprezentowała otrzymane wyniki w przekonujący sposób i w niemal każdej publikacji porównywała wyniki otrzymane dla badanych przez nią związków ze strukturami zdeponowanymi w bazie CSD i podejmowała próby wyciągania bardziej ogólnych wniosków. Jej prace wniosły znaczący wkład w obszarze badań strukturalnych i już teraz są one szeroko cytowane. Prace H1-H8 zostały do tej pory cytowane 135 razy, w tym prace H6 i H7 110 razy (stan na 3 maja 2025 według bazy Scopus). Habilitantka wykazuje się znaczną aktywnością naukową realizowaną nie tylko na jej macierzystej uczelni, lecz również na irlandzkim Uniwersytecie w Limerick, gdzie odbyła roczny staż podoktorski. Warto zauważyć, że nawiązana wtedy współpraca z prof. Zaworotko i jego grupą jest nadal kontynuowana i zaowocowała do tej pory ponad dziesięcioma wspólnymi pracami. Wszystkie prace wchodzące w cykl są wieloautorskie, ale habilitantka jest albo współautorką wiodącą, albo była odpowiedzialna za część strukturalną prac (H5 i H7), co jednoznacznie potwierdzają oświadczenia współautorów tych prac. Ponadto, habilitantka jest współautorką 25 innych prac naukowych, które wnoszą istotny wkład w obszar chemii strukturalnej.

Podsumowując, pani dr Ewa Patyk-Kaźmierczak spełnia wszystkie wymagania stawiane kandydatom do stopnia doktora habilitowanego wymienione w art. 219 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce Dz. U. 2018 poz. 1668 z późniejszymi zmianami. Dlatego gorąco popieram wniosek habilitantki o przyznanie jej stopnia doktora habilitowanego.

.....
Piotr A. Guńka