



# Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk

ul. M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań  
tel.: (61) 86-95-100, fax: (61) 86-84-524  
Internet: <http://www.ifmpan.poznan.pl>

Prof. dr hab. Jadwiga Tritt-Goc

Poznań, 23 maja 2017 r.

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej Pana mgra inż. Piotra Palucha**

**pt. „Rozwój i implementacja metod spektroskopii NMR w ciele stałym  
z wykorzystaniem bardzo szybkiego wirowania próbek pod kątem magicznym”**

Rozprawa doktorska Pana mgra Piotra Palucha powstała pod kierunkiem naukowym Pana Profesora dr hab. Marka Potrzebowskiego, w Samodzielnej Pracowni Badań Strukturalnych w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi. Pan Profesor jest wybitnym specjalistą, który odgrywa znaczącą rolę w rozwoju metod wysokiej zdolności rozdzielczej w ciałach stałych z wykorzystaniem wirowania próbek pod kątem magicznym oraz ich zastosowań do badań w ciałach stałych. Fakt ten miał niewątpliwie duży wpływ na wysoki poziom naukowy recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Pan mgr inż. Piotr Paluch złożył rozprawę doktorską w formie spójnego tematycznie zbioru 6 oryginalnych prac w języku angielskim, opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Przygotowanie rozprawy doktorskiej w takiej formie dopuszczają przepisy *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Cykl publikacji uzupełnia część rozprawy napisana w języku polski. Obydwie te części zostały opracowane w jedną całość. Przedruk artykułów, stanowiących zasadniczą część pracy doktorskiej, został zawarty na 57 stronach poprzedzonych: stroną tytułową, spisem treści, streszczeniem (również w języku angielskim), krótkim wprowadzeniem przedstawiającym rozwój technik NMR w ciele stałym z wykorzystaniem wirowania pod kątem magicznym oraz rozdziałem zatytułowanym „Opis badań”. Natomiast po przedrukach publikacji zostały zamieszczone oświadczenia Doktoranta, Promotora oraz pozostałych współautorów o merytorycznym wkładzie poszczególnych osób w powstanie danej pracy, spis wszystkich publikacji Doktoranta, lista Jego osiągnięć dotycząca

otrzymanych stypendiów i nagród oraz odbytych staży naukowych. Rozprawę kończy wykaz stosowanych skrótów oraz cytowanej literatury, na którą składa się 61 pozycji.

Napisana w języku polskim część pracy, zajmująca 78 stron, została przygotowana niezwykle starannie pod względem językowym i edytorskim. Stanowi bardzo dobre wprowadzenie do lektury publikacji stanowiących zasadniczą część rozprawy doktorskiej. Autor przedstawia w niej cel rozprawy oraz koncepcje badań prowadzonych w ramach doktoratu. Głównym celem rozprawy był rozwój nowych metod spektroskopii NMR w ciele stałym z wykorzystaniem bardzo szybkiego wirowania próbek pod kątem magicznym i ich zastosowanie do badania struktury, oddziaływań i procesów dynamicznych w wybranych ciałach stałych. Cel został zrealizowany poprzez opracowanie, zaprogramowanie i zoptymalizowanie nowych sekwencji impulsowych a następnie wykazanie ich użyteczności w badaniach wybranych materiałów. Wyniki tych badań zostały przedstawione przez Doktoranta w 6 publikacjach, które ukazały się drukiem w latach 2013 – 2017 w renomowanych, specjalistycznych czasopismach o wysokich współczynnikach cytowalności. Ich sumaryczny IF wynosi 25.91. Dwie z prac ukazały się *J. Magn. Reson.* (publikacja nr 2 i 3), następane dwie w *Solid State Nucl. Magn. Reson.* (publikacja nr 5 i 6), jedna w *Phys. Chem. Chem. Phys.* (publikacja nr 4) i jedna przyjęta do druku w *Angew. Chem. Int. Ed.* (publikacja nr 1).

Wszystkie prace są wieloautorskie, wykonane przez duże, krajowe i międzynarodowe zespoły badawcze liczące od 4 do 10 osób. W naukach doświadczalnych, takich jak fizyka czy chemia, obecnie jest to niemal standard, gdyż do rozwiązania postawionego problemu naukowego wykorzystujemy szereg różnych, wyrafinowanych technik badawczych a uzyskane wyniki wymagają często złożonej analizy teoretycznej. Trudno, aby jedna osoba, w szczególności Doktorant, potrafił wszystko wykonać samodzielnie. Nie dziwi, więc fakt, że prace składające się na cykl publikacji, które stanowią przedmiot rozprawy doktorskiej, mają wielu autorów. Biorąc pod uwagę rangę czasopism, w których się ukazały, zostały one poddane starannej recenzji przez szerokie grono zagranicznych lub/i krajowych recenzentów i uzyskały pozytywną ocenę, o czym świadczy ich opublikowanie. Podnosi to znacząco wartość naukową rozprawy doktorskiej, która właściwie została już pozytywnie zrecenzowana. Stawia jednak przed Recenzentem wyzwanie oceny wartości naukowej rzeczywistego wkładu Doktoranta w powstanie tej pracy i odpowiedzi na pytania: jaka jest waga Jego wkładu w przygotowanie poszczególnych publikacji od 1 do 6, czy był On pomysłodawcą i autorem metody, analizy danych, osobą odpowiedzialną za całokształt artykułu itp. W celu odpowiedzi na tak postawione pytania przeanalizowałam dokumentację przedstawiającą oświadczenia

współautorów o ich własnym wkładzie merytorycznym w przygotowanie publikacji od 1 do 6.

Doktorant jest pierwszym autorem w artykułach nr 2, 3, 4 i 6:

2) **P. Paluch**, T. Pawlak, J.P. Amoureux, M.J. Potrzebowski, Simple and accurate determination of X–H distances under ultra-fast MAS NMR, *Journal of Magnetic Resonance* 233 (2013) 56–63

3) **P. Paluch**, J. Trebosc, Y. Nishiyama, M.J. Potrzebowski, M. Malon, J.P. Amoureux, Theoretical study of CP-VC: A simple, robust and accurate MAS NMR method for analysis of dipolar C–H interactions under rotation speeds faster than ca. 60 kHz, *Journal of Magnetic Resonance* 252 (2015) 67–77

4) **P. Paluch**, T. Pawlak, A. Jeziorna, J. Trebosc, G. Hou, A.J. Vega, J.P. Amoureux, M. Dracinsky, T. Polenova, M.J. Potrzebowski, Analysis of local molecular motions of aromatic sidechains in proteins by 2D and 3D fast MAS NMR spectroscopy and quantum mechanical calculations, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015) 28789–28801

6) **P. Paluch**, N. Potrzebowska, A.M. Ruppert, M.J. Potrzebowski, Application of <sup>1</sup>H and <sup>27</sup>Al Magic Angle Spinning Solid State NMR at 60kHz for Studies of Au and Au-Ni Catalysts supported on Boehmite/Alumina, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* (2017)

a w pracach nr 1 i 5, jest trzecim i czwartym współautorem:

1) T. Kobayashi, K. Mao, **P. Paluch**, A. Nowak-Król, J. Sniechowska, Y. Nishiyama, D.T. Gryko, M.J. Potrzebowski, M. Pruski, Study of Intermolecular Interactions in the Corrole Matrix by Solid-State NMR under 100 kHz MAS and Theoretical Calculations, *Angewandte Chemie International Edition* 52 (2013) 14108–14111

5) Y. Nishiyama, M. Malon, M.J. Potrzebowski, **P. Paluch**, J.P. Amoureux, Accurate NMR determination of C–H or N–H distances for unlabeled Molecules, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 73 (2016) 5–21

Ze złożonych oświadczeń jednoznacznie wynika, że Pan Piotr Paluch ma dominujący wkład w powstanie cyklu publikacji. Wdrożył w Samodzielnej Pracowni Badań Strukturalnych technikę odwrotnej detekcji w ciele stałym, opracował, zaprogramował i zoptymalizował nowe sekwencje impulsowe oparte na metodzie polaryzacji skrośnej (CP), takie jak: sekwencja 2D i 3D CP-VC (cross-Polarization with Variable Contact time), i inverse CP-VC, wykonał szereg symulacji numerycznych, które pozwoliły na teoretyczne zweryfikowanie metody 2D CP-VP, zarejestrował większość widm NMR prezentowany w publikacjach ( w pracach nr 2, 4 i 6 wszystkie), samodzielnie dokonywał analizy widm lub współuczestniczył w ich analizie wykonując również potrzebne symulacje numeryczne. Ponadto odgrywał dominującą rolę w przygotowaniu rysunków oraz współuczestniczył w tworzeniu manuskryptów i przygotowywaniu odpowiedzi dla recenzentów. Jest też „twórcą” wykrystalizowanej próbki korolu, która była przedmiotem badań prezentowanych w artykule nr 1.

Wobec powyższego wysoko oceniam rzeczywisty wkład Pana mgr inż. Piotra Palucha w powstanie Jego rozprawy doktorskiej. Jest on pomysłodawcą i autorem nowych sekwencji impulsowych, samodzielnym eksperymentatorem, który nowe sekwencje z powodzeniem wykorzystuje w badaniach wybranych ciał stałych do rejestracji widm o bardzo wysokiej rozdzielczości, osobą odpowiedzialną za analizę danych i w dużym stopniu odpowiada również za całość artykułów.

Lektura zbioru 6 spójnych tematycznie oryginalnych artykułów naukowych pozwala mi stwierdzić, że cel rozprawy został zrealizowany. Dotyczy spójnej tematyki, zawiera poprawnie zinterpretowany materiał eksperymentalny uzupełniony o symulacje numeryczne i obliczenia teoretyczne i co najważniejsze, zawiera elementy nowatorskie. Do takich niewątpliwie należy:

- wykorzystanie techniki MAS NMR z ultraszybkim wirowaniem próbki (UF-MAS), po raz pierwszy z prędkością 100 kHz, w badaniach kryształu 5,10,15-tris(pentafluorofenylo)korolu otrzymanego przez krystalizację z toluenu (praca nr 1). Zastosowanie tak szybkiej prędkości wirowania było pionierskie. Pozwoliło na uzyskanie widm badanego korolu z nadzwyczajną rozdzielczością, co w połączeniu z innymi metodami spektroskopii 2D NMR (HETCOR, DQMAS) i obliczeniami teoretycznymi umożliwiło uzyskanie informacji o intermolekularnych oddziaływaniach międzycząsteczkowych, nieosiągalnych innymi metodami oraz wyznaczenie struktury, co też jest ważne w przypadku związków trudnych do krystalizacji. Praca nr 1 opisujące te badania jest najczęściej cytowaną publikacją Doktoranta (36 cytowań).
- opracowanie nowych sekwencji impulsowych opartych o metodę polaryzacji skróśnej 2D i 3D CP-VC (Cross-Polarization with Variable Contact time), do badania dynamiki biomolekuł w warunkach UF MAS. Idea 2D tego eksperymentu została zaprezentowana w pracy nr 2 i zastosowana w badaniach najpierw statycznego chlorowodoru tyrozyny a następnie tripeptydu Tyr(D)AlaPhe, w którym można obserwować procesy dynamiczne. Uzyskane wyniki pokazały, że opracowana przez Doktoranta sekwencja impulsowa jest bardzo użyteczna w badaniach dynamiki biomolekuł zarówno próbek wzbogaconych w izotopy  $^{15}\text{N}$  lub  $^{13}\text{C}$ , jak i niewzbogaconych. Zaproponowany eksperyment znalazł już zainteresowanie innych grup badawczych, o czym świadczy liczba cytowań pracy nr 2 (23 cytowania). Nowa metoda została następnie potwierdzona licznymi symulacjami numerycznymi, które zweryfikowały jej użyteczność i pozwoliły na zbadanie wpływu różnych czynników, takich jak odstrojenia warunków Hartmana-Hahna, anizotropii przesunięcia chemicznego, szybkości rotacji w układzie wielospinowym, przesunięcia chemicznego oraz niehomogeniczności częstotliwości pola radiowego, na otrzymane wyniki. Wyniki tych symulacji, zweryfikowane eksperymentalnie dla wybranych aminokwasów i krótkich peptydów, potwierdziły użyteczność techniki 2D CP-VC w badaniach dynamiki takich prostych związków

i zostały przedstawione w pracy nr 3 i 5. Konsekwencją modyfikacji sekwencji 2D CP-VC dokonanej przez Doktoranta była jej wersja 3D, która umożliwiła badania dynamiki większych układów np. białek przedstawiona w pracy nr 4.

- wykazanie możliwości wykorzystania UF-MAS połączonego z techniką CP do rejestracji widm kwadrupolowych na przykładzie widm  $^{27}\text{Al}$  wybranych materiałów typu glinki, takich jak bemit,  $\gamma$ -tlenek gliny oraz katalizatorów Au, Ni i Au/Ni osadzonych na różnych podłożach. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w pracy nr 6. Zastosowane techniki CP najlepiej nadają się do charakterystyki powierzchni, czyli badania układów katalitycznych.

Wymienione powyżej wyniki, uzyskane przez Pana mgra inż. Piotra Palucha, na pewno stanowią wartościowy wkład do nauki krajowej i światowej. Laboratorium, w którym wprowadzał nowe metody jest jedynym tego typu w kraju, w którym wykorzystywane są techniki ultraszybkiego wirowania próbki w badaniach ciał stałych.

Na podkreślenie zasługuje imponujący dorobek naukowy Pana mgra inż. Piotra Palucha. Jest współautorem 29 publikacji naukowych i 1 monografii w wiodących czasopismach umieszczonych w bazie *Journal Citation Reports*. W 7 pracach Doktorant jest pierwszym autorem. Prace te były cytowane 163 razy (bez autocytowań), indeks Hirscha jest równy 8 (dane wg bazy Web of Science z dnia 16 maja br.). Przedstawione dane bibliometryczne świadczą o dobrej rozpoznawalności Doktoranta, mimo młodego wieku, w świecie naukowym. Pan mgr inż. Piotr Paluch, jako uczeń szkoły średniej, był laureatem Olimpiad Chemicznych Krajowych i Zagranicznych, następnie będąc studentem Politechniki Łódzkiej zdobywał stypendia Ministra Szkolnictwa Wyższego. Jako Doktorant kontynuował sukcesy na tym polu będąc laureatem wielu nagród i stypendiów przyznawanych przez Fundacje na rzecz Nauki Polskiej dla wybitnych młodych uczonych. Pan Piotr Paluch odbył również kilka staży naukowo-badawczych w różnych ośrodkach naukowych w Warszawie oraz w Uniwersytetach w Eindhoven, w Holandii, Lille we Francji oraz w siedzibie firmy Bruker w Rheinstetten w Niemczech. Kontakty z ośrodkami zagranicznymi zasługują na szczególne podkreślenie. Umożliwiły one młodemu adeptowi nauki bezpośredni kontakt z nauką międzynarodową i niewątpliwie miały wpływ na Jego kształtowanie, jako naukowca.

Wyniki badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej, ich sposób interpretacji oraz przegląd całego dorobku naukowego Kandydata do stopnia doktora wskazuje, że jest On, już na tym etapie rozwoju naukowego, wysokim specjalistą w zakresie rozwijania i wykorzystania metod spektroskopii NMR o wysokiej zdolności rozdzielczej do badań strukturalnych,

oddziaływań i dynamiki w ciałach stałych. Mgr inż. Piotr Paluch jest bardzo dobrym eksperymentatorem, twórcą nowych sekwencji pomiarowych, które wykorzystuje w swoich badaniach do rejestracji widm NMR. Posiadana wiedza teoretyczna oraz umiejętność symulacji numerycznych umożliwiła Mu przeprowadzenie właściwej interpretacji uzyskanych wyników. Poprzez swoje liczne publikacje, udział w konferencjach i odbyte staże naukowe jest rozpoznawalny w środowisku naukowym krajowym i zagranicznym.

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa doktorska mgra inż. Piotra Palucha pt. *„Rozwój i implementacja metod spektroskopii NMR w ciele stałym z wykorzystaniem bardzo szybkiego wirowania próbek pod kątem magicznym”* zawiera oryginalne i cenne wyniki naukowe oraz dokumentuje wysokie kompetencje jej Autora w dziedzinie wysokorozdzielczej spektroskopii NMR w ciałach stałych. Uważam, że rozprawa „z nadmiarem” spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim określone w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Wnoszę więc, z całym przekonaniem, o dopuszczenie mgra inż. Piotra Palucha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy rozprawy doktorskiej, zawarte w niej nowe sekwencje pomiarowe z powodzeniem wykorzystane w badaniach struktury, oddziaływań i dynamiki w wybranych ciałach stałych oraz imponujący dorobek publikacyjny Doktoranta, wnioskuję o jej wyróżnienie.

