



AGH wimic
AKADEMIA GÓRNICZO–HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych

Prof dr hab. inż. Włodzimierz Mozgawa

Recenzja pracy doktorskiej Mgr Damiana Dudzica pt.
„Badania strukturalne i spektroskopowe kryształów wybranych
kompleksów iminomocznika”
wykonanej pod kierunkiem dr hab. Marka Drozda
w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN
im. W. Trzebiatowskiego we Wrocławiu

Przedstawiona do recenzji rozprawa Pana Damiana Dudzica zatytułowana „Badania strukturalne i spektroskopowe kryształów wybranych kompleksów iminomocznika” dotyczy badań syntezowanych, niecentrosymetrycznych kompleksów kwasowo-zasadowych na bazie guanidyny i kwasu nieorganicznego lub organicznego. Kompleksy takie wykazują nieliniowe właściwości optyczne, co sprawia, że potencjalnie mogą mieć bardzo szerokie zastosowanie w wielu obszarach. Związki te mogą generować drugą harmoniczną światła a także posiadać cenne inne właściwości np. ferroelektryczne, ferromagnetyczne lub ferroplastyczne.

Badania ukierunkowane były na określenie fizykochemicznej charakterystyki otrzymywanych kryształów z wykorzystaniem, jako główne metody badawcze, spektroskopii w podczerwieni oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej. Uzyskane

wyniki zostały odniesione do rezultatów otrzymanych kwantowymi metodami obliczeniowymi przeprowadzonych dla modeli teoretycznych.

Rozprawa zredagowana jest w układzie tradycyjnym tzn. można wydzielić część literaturową nazwaną „Wstępem” (pierwszych 10 rozdziałów z wieloma podrozdziałami), cel pracy, część związaną z badaniami własnymi (6 obszernych rozdziałów z podrozdziałami) podsumowanie i bibliografia (144 pozycje). Wszystko to na 227 stronach. Dodatkowo w pracy zamieszczono dorobek naukowy Autora, który należy uznać za bardzo dobry jak na ten etap rozwoju. Składa się na niego m.in. 5 współautorskich publikacji, które ukazały się w czasopismach z bazy JCR i - co warto podkreślić - cztery z nich to publikacje związane z tematyką pracy, napisane wraz z Promotorem. Można z dużym prawdopodobieństwem zakładać, że ich w powstaniu udział Doktoranta był bardzo istotny (wszystkie ukazały się w *Spectrochimica Acta*, IF=2,58). Ponieważ publikacje te stanowią niejako integralną część pracy, ocena dysertacji stawia recenzenta w dość wygodnej sytuacji braku konieczności oceniania wszystkich aspektów strony merytorycznej dzieła, gdyż duża ich część została już kompetentnie zweryfikowana przez wielu badaczy na bardzo wymagającym rynku naukowym.

Rozdziały części literaturowej pracy stanowią zwięzły opis spektroskopii oscylacyjnej (osobno omówiono specyfikę pomiarów w ciele stałym i techniki odbiciowe), różnicowej kalorymetrii skaningowej, inżynierii kryształów molekularnych, kryształów generujących drugą harmoniczną, kryształów z własnościami superjonowymi, ferroelektrycznymi i ferroelastycznymi, wiązania wodorowego, metod obliczeniowych (w tym stosowanych w spektroskopii) i wreszcie samej guanidyny.

Doktorantowi udało się w syntetyczny i bardzo elegancki sposób przedstawić dostępne w literaturze, ważniejsze zagadnienia związane z tematyką pracy. Bazując na 85 pozycjach literaturowych pokazał spore rozeznanie w piśmiennictwie, a opisane zagadnienia zostały przedstawione w sposób jasny i kompetentny, co świadczy o dobrym zrozumieniu opisywanych problemów. Drobnym zarzutem do tej części pracy jest stosunkowo mała liczba cytowań prac najnowszych. W całym przeglądzie można

znaleźć tylko 2 pozycje, które ukazały się po 2010 roku, a przecież aktualność tematyki pracy na pewno nie maleje w ostatnich latach.

W kolejnej części przedstawiono cel pracy, którym była synteza i wielokierunkowe badania szeregu kompleksów kwasowo-zasadowych w formie soli stabilizowanych wiązaniem wodorowym otrzymanych na bazie guanidyny i kwasów nieorganicznych i organicznych. Badania te zamierzano poprzeć kwantowymi metodami obliczeniowymi.

Badania własne Doktorant opisał w pięciu obszernych rozdziałach. Rozdział 4 nazwany przez Autora *Badania wstępne - przesiewowe* poświęcony jest opisaniu sposobu otrzymywania 34 kompleksów guanidynowych (w tym 27 to próby otrzymania nowych wcześniej nie opisanych kompleksów). Dla wszystkich otrzymanych połączeń zarejestrowano widma oscylacyjne, przebadano je metodą DSC oraz wyznaczoną parametry struktury na podstawie metody dyfrakcji rentgenowskiej (o ile pozwalała na to wielkość kryształitów). Nie wszystkie próby otrzymania kompleksów zakończyły się powstaniem założonych połączeń.

Należy z podziwem odnieść się do ilości przeprowadzonych syntez. Jednak powielenie w niemal wszystkich 22 podrozdziałach tych samych lub podobnie brzmiących sformułowań nie ułatwia lektury tej części pracy. Może lepszym pomysłem byłoby przedstawienie opisu syntez w formie zbiorczej np. tabelarycznej, a szczegółowe dane (zwłaszcza te, które nie wnoszą istotnych informacji) przenieść do materiałów dodatkowych pracy (zaprezentowanych np. w formie aneksu).

Kolejne 4 rozdziały przedstawiają wyniki badań i dyskusję dla wyselekcjonowanych kompleksów otrzymanych na bazie guanidyny. Rozdziały te to bardzo obszerne i wielostronne podejście do 4 wybranych połączeń dla których zastosowany różne podejście naukowe. Wybrano nadchloran guanidyny, kompleks guanidyny i kwasu maleinowego, kompleks guanidyny z kwasem akrylowym i benzoosan guanidyny.

Z dużym uznaniem należy odnieść się do tej części dysertacji. Pokazują one bardzo dobry warsztat naukowy Autora i umiejętne wyznaczanie mu przez Promotora zadań badawczych. To w opinii recenzenta najlepsza część pracy. Opisane w tych rozdziałach badania w ogromnej części były opublikowane w wymienionych we wstępie recenzji 4

artykułach autorstwa Promotora pracy i Doktoranta, które ukazały się w *Spectrochimica Acta* w latach 2012-15.

Zatem pod względem merytorycznym prezentowane wyniki, ich interpretacja, dyskusja i wnioskowanie były już przedmiotem wnikliwej oceny wielu innych, kompetentnych osób i środowiska naukowego. O jakości powstałych artykułów świadczą pierwsze ich cytowania jakie się już ukazały w uznanych bazach naukowych.

Ciekawym pomysłem jest dobór nieco różniących się zestawów badań do każdego kompleksu oraz odrębny przegląd literatury przeprowadzony we wstępie do każdego z rozdziałów.

W rozdziale 5 opisano badania spektroskopowe i teoretyczne mechanizmów przemian fazowych w kompleksie nadchloranu guanidyny. W rozdziale przedstawiono: strukturę kryształu wyznaczoną na podstawie pomiarów rentgenostrukturalnych porównanych z danymi obliczeniowymi (metoda DFT) oraz rozkład ładunku w molekułe (metoda Milikena), przedstawiono i omówiono orbitale HOMO i LUMO, obliczenia służące wykazaniu hiperpolaryzowalności kompleksu, przeprowadzono pogłębioną dyskusję widm oscylacyjnych (zawierającą porównanie widm eksperymentalnych z obliczeniowymi oraz szczegółową dyskusję związaną z poszczególnymi rodzajami drgań) zmierzonych zarówno w temperaturze pokojowej jak i obniżonej i podwyższonej, a jako uzupełnienie przedstawiono i omówiono badania DSC i badania metodą nieelastycznego rozpraszania neutronów (INS). Na podstawie badań spektroskopowych w funkcji temperatury potwierdzono mechanizmu przemiany ferroelektrycznej w nadchloranie guanidyny.

W rozdziale 6 przedstawiono szczegółowe badania teoretyczne i eksperymentalne kompleksu guanidyny i kwasu maleinowego (1:1). Przedstawiono strukturę kompleksu (określono za Golicą jako formę II), szeroko zinterpretowano i omówiono widma oscylacyjne i, podobnie jak poprzednio, przedstawiono wyniki obliczeń poziomów HOMO i LUMO oraz hiperpolaryzowalności kompleksu.

W kolejnym 7 rozdziale opisano badania kompleksu guanidyny z kwasem akrylowym. Opisano badania struktury kompleksu zarówno w temperaturach pokojowych jak i obniżonych, przedstawiono badania DSC, rozkład ładunków, orbitale

HOMO i LUMO, hiperpolaryzowalność oraz (znowu bardzo obszerny) opis i interpretacje widm oscylacyjnych w tym również zmierzonych w funkcji zmieniającej się temperatury (zarówno IR jak i Ramana). Na podstawie badań odkryto niskotemperaturową przemianę fazową w akrylanie guanidyny i określono jej mechanizm związany ze zmianami w geometrii wiązań wodorowych występujących w kryształach

Ostatni rozdział tej części pracy (nr 8) poświęcony jest omówieniu roli wiązań wodorowych w kompleksie benzoesu guanidyny (1:1) na podstawie badań spektroskopii IR w świetle spolaryzowanym oraz wyników przeprowadzonych obliczeń. Również w tym rozdziale opisano strukturę kompleksu na podstawie badań rentgenostrukturalnych i obliczeń teoretycznych, następnie przedstawiono wyniki analizy NBO (Natural Bond Orbital) kompleksu, przeanalizowano orbitale HOMO i LUMO, przedstawiono rozkład potencjału elektrostatycznego, wyczerpująco omówiono widma oscylacyjne ze szczególnym uwzględnieniem widm IR zarejestrowanych techniką refleksyjną do których wykorzystano obliczenia sinusów kierunkowych odpowiednich wiązań (TDM) oraz analizę pseudo macierzy PED. Na podstawie widm IR w świetle spolaryzowanym scharakteryzowano sieć wiązań wodorowych występujących w benzoesanie guanidyny.

W odniesieniu do części poświęconej badaniom własnym pracy można wnieść pewne zastrzeżenia merytoryczne, lecz ich znaczenie nie ma charakteru zasadniczego. Poniżej przedstawiono niektóre uwagi dotyczące spraw różnego kalibru, które mogą stanowić zaproszenie do ewentualnej dyskusji:

- praca zawiera bardzo dużą ilość błędów literowych i stylistycznych
- dlaczego w tytule pracy znalazło się określenie *imminocznik* podczas gdy w całym tekście rozprawy zdecydowanie dominuje określenie *guanidyna*
- nie podano wyjaśnienia dlaczego za każdym razem do syntez wybrano węglan guanidyny jako substrat wprowadzający guanidynę, a na pewno były takie powody,

- duża część krzywych DSC nie poddana została rzetelnej interpretacji, co sprawia wrażenie, że nie wszystkie informacje możliwe do uzyskania z badań kalorymetrycznych zostały przedstawione - np. z rys. 4.7 wyraźnie widać, że na krzywej DSC występuje znacznie więcej efektów niż tylko te związane z topieniem czy krystalizacją.

- z lektury strony 102 dowiadujemy się, że ładunek może być negatywny - czy to aby na pewno dobre określenie,

- w tab. 5.4 (i nie tylko) dość niezręcznie częstotliwości wyrażono się w cm^{-1} ; można tylko przypuszczać, że Autor miał na myśli liczby falowe,

- w rozdziałach 4-8 pojawia się wiele rysunków i tabel zaczerpniętych wprost z publikacji wymienionych na stronie 219 (w niektórych z nich pozostawiono nawet z opisy w języku angielskim). Mimo, iż Doktorant jest współautorem tych publikacji, wydaje się, że w takich sytuacjach powinny pojawić się odnośniki do odpowiednich, opublikowanych już prac (powinno się tak uczynić choćby ze względu na prawa autorskie, jakie zapewne zostały przekazane wydawnictwu)

- na stronie 219 w spisie publikacji Autora tytuł pracy nr 1 (Spectrochimica Acta a, 89 (2012) 243-251) brzmi: "The DFT Theoretical Studies of Two Forms of Guanidine and Maleic Acid (1:1) Complex" natomiast ten który jest podawany w oficjalnych naukowych bazach danych to: „The guanidine and maleic acid (1:1) complex. The additional theoretical and experimental studies” może dobrze byłoby rozwikłać tą nieścisłość i wskazać który z nich jest prawidłowy?

Warto jednak podkreślić, że w odniesieniu do pracy trudno sformułować zasadnicze zastrzeżenia merytoryczne (wszystkie przedstawione uwagi dotyczą spraw mniejszej wagi). Lektura pracy upewnia w przekonaniu, że mamy do czynienia z odpowiednio prowadzoną przez Promotora osobą, która obok posiadanej pasji badawczej potrafi z powodzeniem prezentować swoje osiągnięcia.

Wniosek końcowy

Przesłaną do recenzji pracę oceniam wysoko. Zakres badań, ich realizacja, interpretacja wyników i wnioskowanie wskazują na dobre przygotowanie Pana Damiana Dudzica do prowadzenia działalności naukowej.

Podsumowując, uważam, że przedstawione dzieło spełnia wymogi odpowiednich przepisów prawnych i zwyczajowych stawianych pracom doktorskim i wnoszę do Rady Naukowej Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o dopuszczenie Pana Mgr Damiana Dudzica do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 3 marca 2017r.

