



UNIWERSYTET
OPOLSKI

Wydział Chemii

ul. Oleska 48, 45-052 Opole
tel. +48 77 452 71 00
fax +48 77 452 71 01
chemia@uni.opole.pl,
www.chemia.uni.opole.pl

Opole, 29 maja 2021 r.

Dr hab. Maciej Bujak, prof. UO
Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej
e-mail: mbujak@uni.opole.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej magistra Volodymyra Medviedieva
zatytułowanej: *Wpływ anionu i podstawnika na strukturę i właściwości*
spektroskopowe soli pochodnych nitroaniliny z kwasami nieorganicznymi

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została przygotowana w Oddziale Badań Strukturalnych Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Promotorem rozprawy jest dr hab. Marek Daszkiewicz. Dysertacja dotyczy aktualnej i uzasadnionej, tak w aspekcie badań podstawowych jak i z aplikacyjnego punktu widzenia, tematyki dotyczącej projektowania, otrzymywania i właściwości nowych materiałów, w tym przypadku hybrydowych kryształów organiczno-nieorganicznych. Oczywiście nie można tutaj pominąć natury zastosowanych komponentów organicznych i nieorganicznych oraz tworzących się specyficznych oddziaływań pomiędzy elementami budulcowymi kryształów i ich znaczenia w kontekście właściwości fizykochemicznych badanych substancji.

Recenzja została przygotowana na podstawie przesłanych materiałów, których podstawą jest tematycznie spójny cykl sześciu artykułów opublikowanych w języku angielskim, którym Autor rozprawy przypisał symbole D.1–D.6. Artykuły ukazały się w latach 2019–2021 w czasopismach indeksowanych w bazie Journal Citation Reports: *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* (D.1), *Structural Chemistry* (D.2), *Journal of Molecular Structure* (D.3 i D.5), *CrystEngComm* (D.4) oraz *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry* (D.6). Wszystkie publikacje są pracami wieloautorskimi. Pokreślić jednak

należy, iż mgr Medvediev jest pierwszym współautorem we wszystkich pracach, co wskazuje na istotny i wiodący wkład Doktoranta w powstanie publikacji. Dodatkowo w większości artykułów, publikacje: D.1, D.3, D.5 i D.6, występuje jedynie dwóch autorów, a mianowicie Doktorant i promotor rozprawy dr hab. Marek Daszkiewicz. W artykułach D.2 i D.4 lista autorów obejmuje odpowiednio pięć i sześć osób. W żadnej publikacji Doktorant nie pełni funkcji autora korespondencyjnego. Sumaryczny wskaźnik impact factor prac objętych rozprawą doktorską wynosi około trzynastcie, co daje średni wynik, przypadający na jedną publikację, powyżej dwóch.

Problematyka badawcza poruszana w publikacjach D.1–D.6 została uzupełniona merytorycznym opisem. Warto zauważyć, iż przyjęty przez Autora sposób opisu przypomina układ opracowań charakterystyczny dla tradycyjnych rozpraw doktorskich. Zamieszczone na początku streszczenia, przygotowane w języku polskim i angielskim, przedstawiają najbardziej istotne zagadnienia poruszane w treści rozprawy. Właściwa część opisu zaczyna się od wstępu, który wprowadza czytelnika w tematykę rozprawy doktorskiej. Następnie zdefiniowane są jednoznacznie cele i zakres pracy. Rozdział trzeci dotyczy syntezy i otrzymywania kryształów. Kolejny rozdział koncentruje się na wykorzystywanej aparaturze i zastosowanych metodach badawczych. Wszystkie te informacje pozwalają na logiczne przejście do głównej części opisu, która jest poświęcona wynikom badań i ich dyskusji. Rozprawę kończą bardzo dobrze sformułowane podsumowanie i wnioski oraz bibliografia. Dodatkowo Autor zamieścił informacje dotyczące osiągnięć naukowo-badawczych oraz działalności organizacyjnej, dydaktycznej i popularyzatorskiej. Opis zamykają rozdziały dziewiąty i dziesiąty obejmujące tabele danych eksperymentalnych, parametry geometryczne wiązań wodorowych, publikacje D.1–D.6 oraz płyta CD z wersją elektroniczną dokumentacji.

Tytuł rozprawy dobrze oddaje jej zawartość. Obejmuje ona bowiem szeroko pojęte badania struktury i właściwości kryształów soli czterech pochodnych nitroaniliny: 2-chloro-4-nitroaniliny, 2-metylo-3-nitroaniliny, 2-metylo-5-nitroaniliny i 2-metylo-6-nitroaniliny z sześcioma wybranymi kwasami nieorganicznymi. Są to trzy kwasy beztlenowe: chlorowodorowy, bromowodorowy i najmocniejszy z nich kwas jodowodorowy oraz trzy kwasy tlenowe: azotowy(V), siarkowy(VI) i fosforowy(V). Dodatkowo, co może wydawać się nieco dyskusyjne z punktu widzenia spójności tematycznej artykułów objętych rozprawą doktorską, przeprowadzone zostały analogiczne badania w przypadku 2-chloro-4-nitroaniliny. W moim przekonaniu jednak publikacja ta jest bardzo wartościowa i przydatna, opisane w niej badania wskazują na genezę pewnych koncepcji i nieklasyczne podejście do analizy oddziaływań międzycząsteczkowych. Zagadnienia te zostały częściowo opisane w artykule z udziałem Doktoranta, który ukazał się w 2013 roku: Oleg V. Shishkin, Volodymyr V. Medvediev and Roman I. Zubatyuk, Supramolecular architecture of molecular crystals possessing shearing mechanical properties: columns *versus* layers, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 160–167.

W merytorycznym opisie tematyki przedstawionej w publikacjach, w rozdziale *Cele i zakres pracy*, mgr Medvediev po krótkim wprowadzeniu formułuje główne zadania, cele pracy. Ogólnie ujmując można je sprowadzić do otrzymania odpowiedniej jakości kryształów, określenia i analizy struktur krystalicznych, przeprowadzenia pomiarów i interpretacji widm w zakresie podczerwieni i Ramana, wyznaczenia wydajności generacji drugiej harmonicznej światła dla substancji tworzących kryształy niecentrosymetryczne oraz określenia zależności pomiędzy strukturą i właściwościami spektroskopowymi badanych związków chemicznych. Natomiast kluczowym, i niewątpliwie utylitarnym, celem pracy jest poszukiwanie nowych organiczno-nieorganicznych materiałów, o nieliniowych właściwościach optycznych, na bazie pochodnych nitroaniliny i kwasów nieorganicznych.

Pan mgr Medvediev podszedł bardzo rzetelnie i metodycznie do realizacji założonych celów, o czym świadczą między innymi zbiorcze tabele podsumowujące przeprowadzone badania syntetyczne czy przedstawiające symbole wyznaczonych grup przestrzennych produktów krystalizacji. Doktorant otrzymał, stosując stosunkowo prostą metodę krystalizacji, osiemnaście nowych soli. Najbardziej efektywne okazały się krystalizacje z układów zawierających 2-metylo-3-nitroanilinę oraz 2-metylo-5-nitroanilinę, z których w wyniku reakcji z kwasami, otrzymano odpowiednio sześć i siedem różnych produktów. Badania metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej wykazały, iż niecentrosymetrycznymi grupami przestrzennymi charakteryzują się jedynie kryształy czterech soli, których składnikami organicznymi są: 2-chloro-4-nitroanilina, 2-metylo-3-nitroanilina oraz 2-metylo-5-nitroanilina. Dodatkowo, podobną właściwość wykazuje odkryta nowa trójskośna odmiana polimorficzna 2-chloro-4-nitroaniliny charakteryzująca się grupą przestrzenną $P1$. Autorowi, mimo usilnych starań, nie udało się otrzymać, opisaną w literaturze, rombowej odmiany polimorficznej tej substancji.

Dysponując materiałem badawczym wysiłki Doktoranta skoncentrowały się na wyznaczeniu struktury oraz określeniu stabilności termicznej i charakterystyce fazowej otrzymanych produktów. Przeprowadzane badania niskotemperaturowe wykazały obecność przemiany fazowej tylko w przypadku jednej soli otrzymanej w wyniku kombinacji 2-metylo-5-nitroaniliny i kwasu fosforowego(V). Przemiana ta ma charakter ciągły i zachodzi w temperaturze 196 K. Wiąże się z obniżeniem symetrii, ze spadkiem temperatury, w obrębie dwóch niecentrosymetrycznych grup przestrzennych: rombowej $Pca2_1$ oraz jednoskośnej $P112_1$ powodując między innymi nieznaczne zmiany w położeniu sąsiadujących jonów. Przeprowadzone obliczenia kwantowo-chemiczne barier rotacji podstawników kationów organicznych, wszystkich badanych pochodnych nitroaniliny, pozwoliły na zrozumienie i wyjaśnienie roli poszczególnych oddziaływań, które determinują konformacje składników organicznych badanych soli.

Jedne z najciekawszych wyników badań dotyczą wiązań wodorowych. Doktorant wykazał, iż we wszystkich kryształach badanych soli tworzą się wiązania wodorowe, które obejmują grupy amoniowe kationów organicznych i nieorganiczne aniony. Zastosowanie rozszerzonej metody grafów pozwoliło na porównanie i usystematyzowanie schematów wiązań wodorowych, które zostały podzielone na sześć grup. Co więcej, wykonano pomiary i przeanalizowano widma wykorzystując spektroskopie w podczerwieni i Ramana. Dzięki wnikliwej analizie wyników badań spektroskopowych Doktorant ustalił zależność pomiędzy położeniem, o charakterze diagnostycznym, pasma odpowiadającego rozciągającemu symetrycznemu drganiu grupy nitrowej, a rodzajem oddziaływań w których grupa ta uczestniczy. W ramach najważniejszego, z aplikacyjnego punktu widzenia, etapu prac zostały przeprowadzone pomiary wydajności generacji drugiej harmonicznej światła dla czterech otrzymanych soli oraz w przypadku trójskośnej odmiany polimorficznej 2-chloro-4-nitroaniliny. Tylko dwie substancje, diwodorofosforan(V) 2-metylo-5-nitroaniliny oraz trójskośna odmiana polimorficzna 2-chloro-4-nitroaniliny, wykazały odpowiednią stabilność i zadowalającą wartość intensywności sygnału drugiej harmonicznej światła w warunkach otoczenia. W przypadku diwodorofosforanu(V) 2-metylo-5-nitroaniliny zanotowano znaczący spadek intensywności sygnału, w funkcji temperatury, wynikający z obecności wspomnianej powyżej przemiany fazowej.

W związku z tym, iż rozprawa doktorska ma formę tematycznie spójnego cyklu artykułów opublikowanych w liczących się czasopismach, przechodząc przed tym krytyczną i skrupulatną ocenę wszystkich współautorów i recenzentów, trudno ponownie opiniować te artykuły oraz doszukiwać się potencjalnych niedociągnięć, braków czy błędów. W konsekwencji mam jedynie pytania, których charakter jest dyskusyjny i w głównej mierze odnoszą się do opisu merytorycznego rozprawy:

1. Czy były przeprowadzone próby zmiany metody i warunków krystalizacji, aby otrzymać kryształy pozostałych, brakujących w zestawieniach soli?
2. Z wyjątkiem diwodorofosforanu(V) 2-metylo-5-nitroaniliny, który ulega przemianie fazowej i struktura tej soli została określona dodatkowo w temperaturze 100 K, struktury wszystkich kryształów zostały wyznaczone w temperaturze pokojowej. Jednocześnie w opisie oraz w artykułach znajdują się informacje na temat pomiarów do temperatury 100 K. Dlaczego zatem nie opisano wyników uzyskanych w temperaturach poniżej temperatury otoczenia?
3. Co oznacza określenie *Podstawowe wiązania wodorowe* w tytule Tabeli S2 na stronie 72?

Przedstawiony opis merytoryczny jest generalnie napisany poprawnym językiem i dobrze zredagowany. Tabele i rysunki w oczywisty sposób uzupełniają i pomagają w zrozumieniu treści opisu. Bibliografia, obejmująca siedemdziesiąt dwie pozycje, została przygotowana z podaniem hiperłączy oraz pełnych tytułów prac, co znacznie ułatwia dotarcie do materiałów źródłowych i analizę treści opisu.

W tekście opisu nie znalazłem znaczących błędów pisarskich czy redakcyjnych, chciałbym jednak z obowiązku recenzenta, zwrócić uwagę na kilka kwestii, które wymieniam poniżej:

1. Jednoliterowe spójniki i przyimki nie powinny być pozostawione na końcach wierszy.
2. Pisząc o oddziaływaniach Doktorant używa różnych form: *oddziaływania Coulombowskiego* (strona 6) oraz *oddziaływanie kulombowskie* (strona 24), podobnie jest z określeniem dotyczącym analizy oddziaływań: *powierzchni Hirshfelda* oraz *powierzchni Hirszfelda* (strony 13, 36 i 37).
3. Podając nazwy kwasów tlenowych i ich anionów należy w nawiasie podać odpowiednio wartościowość niemetalu, na przykład: *Anion azotanowy(V)*, strona 26, czy *solach wodorosiarczanowych(VI)*, strona 29.
4. Tabela S1 na stronach 66–71 powinna być przygotowana w języku polskim.
5. Niektóre wartości kątów, w Tabeli S2 na stronach 72–75, powinny zostać zaokrąglone, podobnie jak to ma miejsce na przykład w artykule D.1.

Wymienione powyżej uwagi krytyczne w żaden sposób nie wpływają na merytoryczną wartość rozprawy doktorskiej i tym bardziej nie kwestionują poziomu dorobku naukowego mgr. Medviedieva.

Podsumowując, należy podkreślić fakt, iż prace badawcze zostały przeprowadzone w szerokim i pełnym zakresie: poczynając od syntezy i krystalizacji materiałów poprzez badania dyfraktometryczne i spektroskopowe oraz obliczenia kwantowo-chemiczne aż po badania wydajności generacji drugiej harmonicznej światła, dogłębną analizę otrzymanych wyników oraz przygotowanie i złożenie prac do redakcji specjalistycznych czasopism. Nie ulega wątpliwości, iż w publikacjach zostało zawartych wiele nowych i oryginalnych wyników badań, które między innymi mogą zostać wykorzystane do projektowania nowych materiałów. Z poznawczego punktu widzenia rozprawa wnosi istotny wkład w wyjaśnienie, interpretację i przewidywanie właściwości strukturalnych oraz spektroskopowych hybrydowych kryształów organiczno-nieorganicznych. Doktorant wykazał się umiejętnościami samodzielnego i właściwego sformułowania, a następnie rozwiązania problemu badawczego, wiedzą oraz znajomością szeregu technik i metod, które są obecnie wykorzystywane w chemii strukturalnej i obliczeniowej oraz przedstawił dojrzałą interpretację uzyskanych wyników badań.

Na szczególną uwagę zasługuje ogólny dorobek naukowy Doktoranta. Otóż mgr Medviediev, pomijając prace D.1–D.6 objęte tematyką rozprawy doktorskiej, jest współautorem aż dwudziestu pięciu innych artykułów naukowych. Zgodnie z wykazem podanym przez Doktoranta baza Scopus podaje w sumie trzydzieści jeden pozycji. O rozpoznawalności tego dorobku świadczy fakt, iż publikacje te zostały zacytowane już blisko 190 razy. Indeks Hirscha jest równy osiem. Świadczy to niewątpliwie o zdolnościach, dużym zaangażowaniu, aktywności i pracowitości Doktoranta, a przede wszystkim potwierdza dojrzałość naukową i bardzo dobre przygotowanie do w pełni

samodzielnego prowadzenia ambitnych badań naukowych. Wśród publikacji uwagę zwraca artykuł opublikowany w 2014 roku: Oleg V. Shishkin, Roman I. Zubatyuk, Svitlana V. Shishkina, Viktoriya V. Dyakonenko and Volodymyr V. Medvediev, Role of supramolecular synthons in the formation of the supramolecular architecture of molecular crystals revisited from an energetic viewpoint, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 6773–6786, który został już zacytowany około pięćdziesiąt razy. Nie można również pominąć szeregu wystąpień konferencyjnych zaprezentowanych na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Pan Medvediev przedstawił pięć referatów, dziewięć plakatów oraz jest współautorem jednego referatu konferencyjnego. Imponujące i godne pochwały jest podnoszenie kwalifikacji poprzez udział w różnego rodzaju tematycznych szkołach naukowych, warsztatach i szkoleniach. Dodatkowo, Doktorant wykazał się działalnością organizacyjną będąc członkiem komitetów konferencji organizowanych w Charkowie i we Wrocławiu, a także zauważalną działalnością dydaktyczną i popularyzatorską jako instruktor kursu laboratoryjnego oraz biorąc udział w Dolnośląskich Festiwalach Nauki. Zaangażowanie i działalność Doktoranta zostały, między innymi, wyróżnione przyznaniem stypendium dla najlepszych doktorantów oraz grantu wewnętrznego Dyrektora Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

Reasumując stwierdzam, iż przekazana do recenzji dysertacja autorstwa Pana magistra Volodymyra Medvedieva zatytułowana: *Wpływ anionu i podstawnika na strukturę i właściwości spektroskopowe soli pochodnych nitroaniliny z kwasami nieorganicznymi* spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, które zostały określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity Dz. U. z 2017 r., poz. 1789) oraz w rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 roku w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. z 2018 r., poz. 261). W związku z tym wnoszę o dopuszczenie mgr. Medvedieva do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, uwzględniając kompetencje i wnikliwość badawczą Doktoranta oraz biorąc pod uwagę szeroki zakres, poziom merytoryczny i znaczenie podjętych badań, które zostały w całości opublikowane, wnioskuję do Wysokiej Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Maciej Pająk