

dr hab. Andrzej Kochel

Wrocław, 01.06.2021 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Volodymyra Medviedieva zatytułowanej „ Wpływ anionu i podstawnika na strukturę i właściwości spektroskopowe soli pochodnych nitroaniliny z kwasami nieorganicznymi.”

Praca doktorska Pana mgra Volodymyra Medviedieva została wykonana pod kierunkiem Pana dr hab. Marka Daszkiewicza jako promotora w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Głównym celem była charakterystyka strukturalna i synteza soli pochodnych nitroaniliny z kwasami nieorganicznymi. Poszukiwanie nowych materiałów organiczno-nieorganicznych wykazujących między innymi nieliniowe własności optyczne stanowi interesujący temat badawczy, który realizowany był przez mgra Volodymyra Medviedieva.

Rozprawa doktorska ma formę spójnego tematycznie zbioru sześciu artykułów, które zostały opublikowane w czasopismach o międzynarodowej renomie.

A.1 V. Medviediev, M. Daszkiewicz, Structural, theoretic and spectroscopic analysis of 2-methyl-5-nitroaniline salts with various inorganic acids, Acta Cryst., 2019, B75, p. 1003-1013. <https://doi.org/10.1107/S2052520619012472>.

A.2 V. Medviediev, J. Baran, J.K. Zaręba, M. Drozd, M. Daszkiewicz, Phase transition in non-centrosymmetric 2-methyl-5-nitroanilinium dihydrogen phosphate: structural, spectroscopic and optical studies, Structural Chemistry, 2020, 31(3), pp. 955-964. <https://doi.org/10.1007/s11224-019-01480-0>.

A.3 V. Medviediev, M. Daszkiewicz, Diversity of interactions in 2-methyl-3- nitroanilinium iodide, bromide and chloride monohydrate. Structural, theoretical and spectroscopic analysis, Journal of Molecular Structure, 2020, 1211, 128073. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128073>.

A.4 V. Medvediev, S. Shishkina, A.O. Ribalka, J.K. Zaręba, M. Daszkiewicz, Revisiting 2-chloro-4-nitroaniline: analysis of intricate supramolecular ordering of a triclinic polymorph featuring high Z value and strong second harmonic generation, *CrystEngComm*, 2020, 22(30), p. 5073-5085. <https://doi.org/10.1039/DOCE00582G.59>

A.5 V. Medvediev, M. Daszkiewicz, Intermolecular interactions in 2-methyl-3-nitroanilinium nitrate, sulphate and dihydrogen phosphate in a view of topological approach and vibrational spectra, *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1229, 129577. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129577>.

A.6 V. Medvediev, M. Daszkiewicz, Structural and theoretical analysis of 2-chloro-4-nitroaniline and 2-methyl-6-nitroaniline salts, *Acta Cryst.*, 2021, C77, p. 125-136. <https://doi.org/10.1107/S2053229621001455>.

Współczynnik wpływu (*Impact factor*) jest wysoki i wynosi w sumie 13,462. Wszystkie prace zostały już poddane kompetentnej analizie recenzentów w czasopismach. Chciałbym podkreślić, że we wszystkich artykułach Doktorant jest pierwszym autorem, a w czterech autorami są wyłącznie Doktorant i promotor. Udział pozostałych osób w dwóch publikacjach został przedstawiony w rozprawie i nie budzi żadnych zastrzeżeń.

Na spójność tematyczną artykułów, stanowiących przedstawioną mi rozprawę wskazuje między innymi:

- wspólny rodzaj badań – badania krystalograficzne w zakresie 100-295 K,
- wspólny przedmiot analizy – synteza nowych związków zawierających wybrane pochodne nitroanilin,
- wspólny cel - charakterystyka strukturalna badanych nowych materiałów krystalicznych oraz ich charakterystyka w kierunku poszukiwania związków o nieliniowych własnościach optycznych.

Artykuł A.1 Autorzy opisują w nim struktury krystaliczne sześciu nowych soli 2-metylo-5-nitroaniliny z kwasami nieorganicznymi [(H₂Me₅na)Br, (H₂Me₅na)I, (H₂Me₅na)NO₃, (H₂Me₅na)Cl, (H₂Me₅na)HSO₄ i (H₂Me₅na)I₃ 0,5H₂O]. Najbardziej interesującą jest ostatnia

struktura krystaliczna o wzorze $(\text{H}_2\text{Me}_5\text{na}) \text{I}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. W swoich badaniach Pan mgr Volodymyr Medvediev wykazał, że anizotropia kształtu kryształu jest spowodowana tworzeniem się słabych wiązań wodorowych przez I_3^- anion, a obecna cząsteczka wody wbudowana w strukturę znacząco stabilizuje sieć wiązań wodorowych. Ciekawi mnie, co było przyczyną utworzenia się anionu I_3^- . Dla otrzymanych związków doktorant analizując widma IR stwierdził, że na ich podstawie możemy określić siłę wiązań wodorowych w badanych kryształach. Częstość drgań N-H i O-H grupy N_3 pokazuje, że najsilniejsze wiązania wodorowe są obecne w $(\text{H}_2\text{Me}_5\text{na}) \text{HSO}_4$, natomiast najsłabsze w $(\text{H}_2\text{Me}_5\text{na})\text{I}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Do niezaprzeczalnych osiągnięć Doktoranta związanych z pracą A.1 zaliczam otrzymanie sześciu soli w postaci czysto krystalicznej oraz ich charakterystykę rentgenostrukturalną.

W artykule A.2 doktorant otrzymał monokryształy związku $(\text{H}_2\text{m}_5\text{na})\text{H}_2\text{PO}_4$, dla których wyznaczył strukturę krystaliczną w 295 K i 100 K. Kryształy te wykazują przejście fazowe, a symetria kryształów zmienia się z układu rombowego ($\text{Pca}2_1$) do jednoskośnego ($\text{P}2_1$) podczas chłodzenia przy 196 K. Nasuwa się tutaj pytanie czy użycie innych kwasów nieorganicznych z fosforem np. kwasu H_3PO_3 może również prowadzić do otrzymania kolejnych związków z przejściami fazowymi?. Obserwowane przejście fazowe zostało przez doktoranta potwierdzone wykonanymi widmami IR w zależności od temperatury, na których zaobserwował on istotne zmiany charakterystyk drgań w zakresie $1000\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$ oraz $830\text{--}780 \text{ cm}^{-1}$. Doktorant wykazał, że faza niskotemperaturowa charakteryzuje się ponad czterokrotnie słabszą wydajnością SHG niż faza w temperaturze pokojowej. Tutaj chciałbym podkreślić ogrom pracy Doktoranta związanej z krystalizacją w celu otrzymania monokryształów, a dalej idąc wyznaczeniem struktur krystalicznych, analizą otrzymanych wyników i korelacją ich z wynikami pozostałych eksperymentów.

Praca D3 Doktorant samodzielnie otrzymał trzy nowe sole 2-metylo-3-nitroaniliny (L) z kwasami nieorganicznymi (HL)I (1), (HL)Br (2), (HL)Cl \cdot H_2O (3), określił ich struktury krystaliczne, co w przypadku soli z anionem Br^- i I^- musiało być bardzo czasochłonne. Grupa NH_3 w każdej ze struktur tworzy sieć wiązań wodorowych 2D lub 1D.

Dodatkowo analiza widm oscylacyjnych pozwoliła ustalić siłę wiązania wodorowego w badanych kryształach, które można zapisać w szeregu od (HL)I > (HL)Br > (HL)Cl \cdot H_2O ,

jednak warto zauważyć, że różnice wytrzymałości są stosunkowo niewielkie. Niewątpliwym atutem Doktoranta jest wykonanie obliczeń teoretycznych dla badanych związków.

Praca D4 W mojej opinii praca ta stanowi jedno z kluczowych osiągnięć doktoranta. Obecnie otrzymywanie związków o różnych odmianach polimorficznych stanowi rozwijającą się dziedzinę inżynierii kryształów. Doktorant w swojej pracy ponownie otrzymał związek 2-chloro-4-nitroanilina (2Cl4na), dla którego struktura kryształu została po raz pierwszy określona już w 1965 roku. Autorowi pracy udało się uzyskać kryształy nowego trójskośnego polimorfu. Przeprowadzając serie eksperymentów udowodnił, że (2Cl4na) można otrzymać z kilku mieszanin rozpuszczalników, a także przez powolne chłodzenie stopionej próbki. Uzyskany polimorf krystalizuje w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej P1 z $a = 3,7755(2) \text{ \AA}$, $b = 13,5798(7) \text{ \AA}$, $c = 28,554(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 89,503(4)^\circ$, $\beta = 88,612(4)^\circ$ i $\gamma = 86,402(4)^\circ$ $Z = 8$. Osiem niezależnych cząsteczek w komórce elementarnej powoduje, że tworzy się supramolekularna sieć związku. Przeprowadzone badania wskazują, że struktura wcześniej znanego rombowego polimorfu jest kolumnowa, podczas gdy trójskośny jest quasi-izotropowy. Obliczenia ab initio, które wykonał doktorant wykazały że polimorf trójskośny jest bardziej stabilny o $0,89 \text{ kcal mol}^{-1}$ w porównaniu do jego formy rombowej. Doktorant na podstawie wykonanych eksperymentów odkrył, że kooperacyjny charakter słabych wiązań wodorowych i oddziaływań układowych stanowi kluczowy czynnik regulujący wzrost kryształów w kształcie igieł. Dodatkowe badania wykazały, iż otrzymany związek posiada właściwości fluorescencyjne.

Praca D5 W pracy opisane są struktury krystaliczne trzech nowych soli 2-metylo-3-nitroaniliny z kwasami nieorganicznymi $(\text{H}_2\text{m}_3\text{na})\text{NO}_3$ (1), $(\text{H}_2\text{m}_3\text{na})_2\text{SO}_4$ (2), $(\text{H}_2\text{m}_3\text{na})\text{H}_2\text{PO}_4$ (3). Dla wszystkich związków wykonano badania rentgenostrukturalne w zakresie 300-100 K, które niestety nie wykazały istnienia przejść fazowych. Doktorant wykonał również i dla tych związków obliczenia teoretyczne, które dobrze korelują z badaniami strukturalnymi. Analizując zbiory cif w przypadku soli $(\text{H}_2\text{m}_3\text{na})_2\text{SO}_4$ (2) na końcowej mapie różnicowej obecne są dwa piki o gęstości 0.97 i 0.91 e \AA^{-3} i znajdują się one opodal atomów tlenu grupy SO_4^{2-} - są one wprawdzie niewielkie, ale nasuwa się pytanie czy zostały podjęte próby

rozważania struktury w kierunku nieuporządkowania grupy SO_4^{2-} używając np. komendy SADI?

W otrzymanych strukturach grupa amonowa i odpowiednie aniony biorą udział w tworzeniu warstwowej sieci wiązań wodorowych, co zostało przez doktoranta bardzo dokładnie przedstawione za pomocą rozszerzonego przez promotora podejścia grafów. Dodatkowo wykonana analiza widm IR pozwoliła ocenić siłę wiązań wodorowych w sekwencji $(\text{H}_2\text{m}_3\text{na})\text{NO}_3 < (\text{H}_2\text{m}_3\text{na})_2\text{SO}_4 < (\text{H}_2\text{m}_3\text{na})\text{H}_2\text{PO}_4$.

Dla związków 1 i 2 zaobserwowano przesunięcie pasm w kierunku większych częstości do 1362 i 1359 cm^{-1} .

Praca D6. Doktorant otrzymał samodzielnie i określił struktury krystaliczne pięciu nowych soli 2-chloro-4-nitroaniliny ($2\text{Cl}_4\text{na}$) i 2-metylo-6-nitroanilina ($2\text{m}_6\text{na}$) z kwasami nieorganicznymi. Otrzymane związki to: $\text{C}_6\text{H}_6\text{ClN}_2\text{O}_2^+ \cdot \text{Br}^-$ (1), $\text{C}_6\text{H}_6\text{ClN}_2\text{O}_2^+ \text{HSO}_4^-$ (2), $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2^+ \cdot \text{Br}^-$ (3), $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2^+ \cdot \text{I}_3^-$ (4), i $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-$. Wykonane przez doktoranta obliczenia teoretyczne udowodniły, że wartość bariery energetycznej dla rotacji grupy nitrowej w przypadku izolowanych kationów $\text{H}_2\text{Cl}_4\text{na}^+$ i $\text{H}_2\text{m}_6\text{na}^+$ wynosi odpowiednio $4,6$ i $11,6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Grupa amonowa i odpowiednie aniony tworząc wielowymiarowe sieci wiązań wodorowych, co zostało przedstawione odpowiednimi grafami. Analiza powierzchni Hirshfelda wskazała, że grupa nitrowa odgrywa kluczową rolę wśród oddziaływań słabych, tj. $\text{C} - \text{H} \cdots \text{O} (\text{NO}_2)$, $\text{NO}_2 \cdots (\text{Ar})$ i $\text{O} (\text{NO}_2) \cdots \pi (\text{NO}_2)$.

Doktorant analizując przesunięcie pasma $\nu_s \text{NO}_2$ w widmach IR i Ramana przyporządkował go odpowiednio w szeregu $(\text{H}_2\text{m}_6\text{na})\text{I}_3$ (4) < $(\text{H}_2\text{m}_6\text{na})\text{HSO}_4$ (5) < $(\text{H}_2\text{m}_6\text{na})\text{Br}$ (3) < $(\text{H}_2\text{Cl}_4\text{na})\text{Br}$ (1) < $(\text{H}_2\text{Cl}_4\text{na}) \text{HSO}_4$ (2).

Mgr Volodymyr Medvediev w swoich artykułach przedstawił sumarycznie 18 nowych soli, a wśród nich nową odmianę polimorficzną dla związku ($2\text{Cl}_4\text{na}$). Należy tutaj podkreślić duży wkład pracy doktoranta poczyniony do uzyskania monokryształów do wykonania pomiarów na dyfraktometrach. W pracy doktorant przedstawił nie tylko charakterystykę strukturalną, ale również spektroskopową i obliczenia teoretyczne dla wybranych związków co świadczy o dobrym warsztacie badawczym.

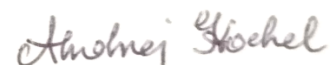
Wnioski końcowe

Rozprawa doktorska mgra Volodymyra Medviedieva stanowi spójny zbiór artykułów naukowych zaopatrzonego w 75 stronicowy komentarz. W swoich artykułach Pan mgr Volodymyr Medviediev przedstawił oryginalne wyniki badań ważnego materiału badawczego zarówno pod kątem obiektu badań, jak i zastosowanej metodyki pracy badawczej. Szczegółowo opisał otrzymane struktury krystaliczne oraz dokonał ich charakterystyki i wyjaśnił przyczyny obserwowanych zjawisk. Niewątpliwym osiągnięciem było otrzymanie nowej fazy polimorficznej związku (2Cl4na) oraz pełna jej charakterystyka.

Pan mgr Volodymyr Medviediev przygotowując swoją rozprawę wykazał się wiedzą teoretyczną dotyczącą metod rentgenostrukturalnych, fizykochemii przemian fazowych jak również znajomością literatury naukowej na temat badań związków polimorficznych. Przedłożona mi do recenzji praca pokazuje, że doktorant nabył odpowiednie umiejętności do samodzielnego prowadzenia ambitnych badań naukowych oraz interpretacji otrzymanych wyników eksperymentalnych różnymi metodami badawczymi. Pragnę również zauważyć, że doktorant posiada bardzo dobry dorobek – obecnie jest współautorem 31 publikacji, brał udział w licznych konferencjach naukowych zarówno krajowych jak i zagranicznych, środki na badania uzyskał z grantów, oraz posiada predyspozycje do pracy dydaktycznej co potwierdza jego zaangażowanie jako Instruktora kursu laboratoryjnego “Crystal chemistry and X-ray structural analysis” dla magistrantów na Uniwersytecie Narodowym V.N. Karazina w Charkowie przez 3 lata akademickie (2012-2015), oraz aktywny udział w Dolnośląskim Festiwalu Nauki w latach 2017–2020.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgra Volodymyra Medviedieva spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017, poz. 1789) oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2018, poz. 261) i wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu o dopuszczenie Pana mgra Volodymyra Medviedieva do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

W mojej ocenie, uwzględniając aktualność i wysoki poziom prezentowanych wyników oraz tematykę badawczą o charakterze interdyscyplinarnym zawartą w sześciu bardzo dobrych artykułach z listy filadelfijskiej (Acta Cryst. C, Acta Cryst B., CrystEngComm, J. Mol. Struc.), które zostały już opublikowane wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu o wyróżnienie rozprawy mgra Volodymyra Medviedieva.



dr hab. Andrzej Kochel