

Prof. dr hab. Jerzy P. Hawranek
Wydział Chemii
Uniwersytetu Wrocławskiego

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. **Anety Ciupy**
p.t. „ Synteza, struktura i właściwości fizykochemiczne nowych materiałów
wykazujących uporządkowanie magnetyczne i elektryczne
- mrówczany Mg, Cd, Zn, Fe, Co, Ni i Cu z wybranymi kationami amoniowymi ”

Mgr inż. **Aneta Ciupa** wykonała swoją pracę doktorską pod kierunkiem prof. dr hab. **Mirosława Mączki** w Oddziale Spektroskopii Optycznej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN im. Włodzimierza Trzebiatowskiego we Wrocławiu.

Celem pracy było opracowanie metod syntezy oraz szczegółowe zbadanie struktury i właściwości fizykochemicznych nowych materiałów funkcjonalnych oraz multiferroicznych. W swoich poszukiwaniach Doktorantka skoncentrowała się na związkach metalo-organicznych typu dMOF (*dense metal-organic framework*), w grupie materiałów metalo-mrówczanowych, w szczególności należących do dwu klas o różnej topologii: perowskitowej o stechiometrii $[A][M^{II}(\text{HCOO})_3]$ i nikolitowej o stechiometrii $[A][\text{Fe}^{III}M^{II}(\text{HCOO})_6]$ (gdzie A^+ to organiczny kation z azotową grupą funkcyjną zaś M^{II} to kation metalu). Podjęcie systematycznych badań nad tymi materiałami należy uznać jako bardzo celowe, nie tylko ze względów poznawczych, gdyż ich podstawowe właściwości są wciąż słabo poznane, lecz także ze względu na ich znaczenie aplikacyjne. Wśród badanych związków mogą bowiem być materiały o potencjalnie dużym znaczeniu w technice.

Układ pracy jest klasyczny, z podziałem na część literaturową (stanowiącą ok. 20 % blisko 200 stronicowej rozprawy) i badania własne. Część literaturowa napisana jest w sposób zwięzły i przemyślany. Doktorantka omawia tu systematycznie zagadnienia związane z przedmiotem pracy: najpierw charakteryzuje budowę, nomenklaturę i

właściwości fizykochemiczne związków MOF, potem koncentruje się na charakterystyce ich właściwości. Następnie szczegółowo referuje zastaną wiedzę o strukturze i właściwościach dotąd opisanych w literaturze materiałów dMOF obu klas: perowskitowych i nikielinowych. W końcu przedstawia uwagi ogólne dotyczące dwu najpopularniejszych metod syntezy tych materiałów, tj. metody mokrej i metody solwotermalnej, która stosowana będzie (z różnymi modyfikacjami) przez Doktorantkę w swojej pracy.

W części doświadczalnej Doktorantka najpierw opisuje stosowane w jej pracy szczegółowe procedury syntezy mrówczanowych związków typu dMOF, a następnie zwięźle przedstawia całą gamę metod fizykochemicznych stosowanych do charakterystyki otrzymanych związków, a więc:: skaningową kalorymetrię różnicową, pomiary dielektryczne, pomiary magnetyczne, badania strukturalne metodami dyfrakcji rentgenowskiej oraz pomiary widm w podczerwieni i ramanowskich oraz elektronowych w zakresie UV-VIS-NIR. Widma w zakresie IR oraz widma elektronowe rejestrowano zarówno technikami transmisyjnymi jak i odbiciowymi. Metody spektroskopii oscylacyjnej stanowiły główne narzędzie badawcze. W celu rozpoznania właściwości fononowych, widma IR i Ramana rejestrowano w szerokim zakresie temperatur, [od temperatur helowych do temperatury 450 K (widma Ramana) i do 480 K (widma IR)].

Do głównych wyników uzyskanych w pracy należy zaliczyć syntezę nowych związków typu dMOF z wykorzystaniem zmodyfikowanych procedur typu solwotermalnego, a w szczególności:

1. Syntezę trzech związków mrówczanowych o wzorze ogólnym $[FMD][M^{II}(HCOO)_3]$ i strukturze perowskitu, gdzie FMD oznacza formamidynę, zaś $M^{II} = Mn, Fe, Co$.
2. Syntezę trzech związków mrówczanowych o wzorze ogólnym $[EtA][M^{II}(HCOO)_3]$ i strukturze perowskitu, gdzie EtA oznacza etyloaminę, zaś $M^{II} = Cd, Mn, Mg$.
3. Syntezę pięciu związków mrówczanowych heterometalicznych i o mieszanej walencyjności, o wzorze ogólnym $[DMA][Fe^{III}M^{II}(HCOO)_6]$ i strukturze nikolitu, gdzie DMA oznacza dimetyloaminę, zaś $M^{II} = Fe, Mg, Ni, Zn, Cu$.

4. Syntezę dwóch związków mrówczanowych o mieszanej walencyjności, o wzorze ogólnym $[\text{EtA}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCOO})_6]$ oraz $[\text{DEtA}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCOO})_6]$, o strukturze nikolitu, gdzie EtA oznacza etyloaminę zaś DEtA – dietyloaminę (warto dodać, że jest to pierwszy materiał typu dMOF z dietyloamoniowym kationem).

5. Wyznaczenie struktury krystalicznej i właściwości fizykochemicznych badanych związków. Kluczową rolę w rozpoznaniu sytuacji fazowej i wyjaśnieniu właściwości fononowych odgrywały metody spektroskopii oscylacyjnej. Doktorantka włożyła ogromny wysiłek w ustalenie przyporządkowań pasm anionu HCOO^- i kationów organicznych tworzących badane związki, opierając się na danych literaturowych oraz – wykorzystując w niektórych przypadkach obliczenia metodą DFT (np. dla jonu FMD^+).

Materiał doświadczalny uzyskany przez Doktorantkę jest bardzo bogaty i starannie opracowany. Istotnym osiągnięciem pracy jest rozszerzenie i uporządkowanie wiedzy o strukturze i przemianach fazowych oraz właściwościach fononowych badanych związków typu dMOF. Jako najważniejsze osiągnięcia szczegółowe Doktorantki uznać należy:

1. Odkrycie i scharakteryzowanie mechanizmu strukturalnej przemiany fazowej typu porządek-nieporządek dla związku $[\text{FMD}][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$. W temperaturze pokojowej materiał ten krystalizuje w innej grupie przestrzennej ($R\bar{3}c$) niż jego analogi: kobaltowy, żelazowy i magnezowy (Pnna). Jest to związane z większym rozmiarem jonów Mn^{II} w porównaniu z pozostałymi kationami, co prowadzi do utworzenia większych kanałów w szkielecie $[\text{Mn}(\text{HCOO})_3]^-$ i dynamicznego nieuporządkowania jonów FMD^+ , mogących zajmować trzy równoważne pozycje krystalograficzne. Podczas chłodzenia związek ten ulega w temperaturze 335 K strukturalnej przemianie fazowej do grupy C2/c, związanej z silną deformacją szkieletu $[\text{Mn}(\text{HCOO})_3]^-$ i uporządkowaniem kationów FMD^+ .
2. Wykazanie istotnej roli wiązań wodorowych jako czynnika strukturotwórczego w niektórych badanych układach, np. w związkach tworzonych przez formamidynę (FMD) z Co i Fe, a zwłaszcza z Mn, gdzie te wiązania odgrywają szczególną rolę w mechanizmie wspomnianej wyżej przemiany fazowej.

3. Odkrycie i scharakteryzowanie mechanizmu strukturalnej przemiany fazowej typu porządek-nieporządek dla związku $[\text{DEtA}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCOO})_6]$, który w temperaturze pokojowej krystalizuje w grupie $\text{P}\bar{3}1\text{c}$ z nieuporządkowanymi jonami DEtA^+ w kanałach szkieletu $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCOO})_6]^-$. Podczas obniżania temperatury związek ten ulega przemianie fazowej ($T_c = 240$) do grupy $\text{P}\bar{1}$ związanej z zamrożeniem ruchów reorientacyjnych kationów DEtA^+ oraz deformacją szkieletu metalo-mrówczanowego.
4. Wykazanie, że powyższy związek o mieszanej walencyjności porządkuje się magnetycznie w $T_m = 39$ K i należy do ferrimagnetyków Neela typu N. Oznacza to, że $[\text{DEtA}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCOO})_6]$ jest multiferroikiem typu I – drugim spośród związków typu dMOF o mieszanej walencyjności.

Ogólnie rezultaty przeprowadzonych badań są dobrze udokumentowane i wnikliwie przeanalizowane, a wnioski dobrze uzasadnione. Przy lekturze pracy nasuwa się następująca uwaga. Praca obfituje w obszerne tabele podające szczegółowe przypisania pasm (IR, Raman) badanych związków metalo-organicznych (np. Tab. 4, 6, 8, 9, 10, 12, 15, 17,). Wiadomo, że proces przypisywania pasm określonym drganiom normalnym jest na ogół kłopotliwy. Sądzę, że potrzebny jest komentarz Autorki, jaka była strategia procesu przyporządkowań.

Praca napisana jest jasno i zredagowana przejrzysto. Materiał jest dobrze uporządkowany i usystematyzowany, co sprzyja jasności prezentacji. Rysunki, widma i diagramy są pomysłowe i bardzo eleganckie. Liczba usterek redakcyjnych jest niewielka. Wymienię tu „Pokoje widma Ramana” (podpisy pod Rys. 59, 60, 61, 74 i 75). Widmo Ramana na rys. 74 ma – jako jedyne w pracy – odwróconą skalę liczb falowych. Niewłaściwy wydaje się także używany w pracy termin typu „Temperaturowe widma IR...”, w podpisach pod licznymi rysunkami.

Oceniając całość rozprawy uważam, że mgr inż. A. Ciupa opanowała i rozwinęła trudne techniki syntezy mrówczanowych materiałów typu dMOF oraz metody analizy strukturalnej i wybrane metody fizykochemiczne. Doktorantka wykazała szeroką wiedzę teoretyczną w zakresie fizykochemii ciała stałego i wykazała umiejętność samodzielnego rozwiązywania problemów badawczych, uzyskując oryginalne i

wartościowe wyniki naukowe, których część została już opublikowana w formie 9 prac oryginalnych w dobrych czasopismach międzynarodowych. Doktorantka jest także współautorem 7 dalszych prac z zakresu fizykochemii ciała stałego nie związanych z pracą doktorską oraz 1 referatu na zaproszenie i 9 komunikatów (w tym 4 wystąpienia ustne) na międzynarodowych konferencjach naukowych. Praca doktorska wzbogaciła w istotny sposób wiedzę o właściwościach fizykochemicznych materiałów dMOF a dorobek publikacyjny Kandydatki jest imponujący.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Anety Ciupy spełnia wszystkie wymogi ustawowe (określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku) oraz wymogi zwyczajowe stawiane pracom doktorskim w zakresie nauk chemicznych. Stawiam więc wniosek o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. **Anety C i u p y** do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto uważam, że jest to bardzo dobra praca doktorska i stawiam wniosek o jej wyróżnienie.

Wrocław, 2018 – 02 - 21


Prof. Jerzy P. Hawranek