



Wrocław, 2018.09.12

Prof. dr hab. Ryszard Jakubas.
Wydział Chemii
Uniwersytet Wrocławski
Zespół Ferroelektryków i Ciekłych Kryształów
Tel. 71 375 723..
e-mail: rysard.jakubas@chem.uni.wroc.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr Tamary Bednarchuk pt. "Struktura krystaliczna a właściwości fizykochemiczne wybranych organiczno-nieorganiczno związków hybrydowych z anionem siarczanowym" wykonanej w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu, w Oddziale Badań Strukturalnych, pod kierunkiem Prof. dr hab. Adama Pietraszki oraz dr Vasyla Kinhybalo (promotor pomocniczy), przedstawionej w formie cyklu publikacji wraz z opisem.

Tematyka pracy doktorskiej mgr Tamary Bednarchuk wpisuje się w wysoce aktualny nurt badań współczesnej inżynierii materiałowej związany z poszukiwaniem nowych hybryd organiczno-nieorganicznych o właściwościach ferroicznych, zwłaszcza polarnych.

Cel i zakres pracy zostały zdefiniowane w sposób klarowny, a poszczególne cele badawcze racjonalnie zaplanowane. Obiektem badań doktorantki są dwa typy hybryd organiczno-nieorganicznych: (i) sole podwójne bazujące na metalach przejściowych dwuwartościowych i aminach heteroaromatycznych, natomiast przeciwjonami są aniony siarczanowe, (ii) proste połączenia kwas-zasada (1:1), gdzie kationem jest pochodna pirydyny (dwupodstawiona) lub kation diizobutyloamoniowy, a przeciwjonem jest anion wodorosiarczanowy. Podstawowym celem badań było znalezienie korelacji pomiędzy budową mikroskopową i typem oddziaływań w sieci krystalicznej a właściwościami fizykochemicznymi w zaprojektowanej grupie związków. Dalszym celem badań było m.in. poszukiwanie materiałów o właściwościach ferroicznych, układów acentrycznych nieliniowych optycznie oraz wykazujących przewodnictwo protonowe.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr Tamary Bednarchuk obejmuje sześć spójnych tematycznie publikacji naukowych o charakterze eksperymentalnym. Prace wchodzące w skład rozprawy doktorskiej zostały opublikowane w latach 2015-2018, wszystkie w liczących się czasopismach z tzw. „Listy Filadelfijskiej”, m.in.: *Acta Cryst. C* (IF = 4.099 za 2016), *Acta Cryst. B* (IF = 6.467), *J. Mol. Struct.* (IF = 1.753),

J. Solid State Chem. (IF = 2.179), z sumarycznym IF ≈ 18.6 . Jest to bardzo dobry wynik świadczący o wysokim poziomie zaprezentowanych prac. Rozprawa doktorska licząca 102 strony zawiera w sobie kopie publikacji (łącznie 48 stron). 12 stron poświęcono na cel, wstęp, motywację do badań oraz bardzo krótki opis metod eksperymentalnych. Każda publikacja poprzedzona jest skondensowanym opisem wyników oraz wnioskami. Praca zawiera również odnośniki – 76 pozycji. Dodatkowo Autorka załączyła spis wszystkich publikacji stanowiących Jej dorobek (dziewięć), spis komunikatów ustnych i posterowych, listę realizowanych grantów badawczych oraz uzyskane nagrody. W załączonej dokumentacji nie znajduję oświadczeń współautorów opublikowanych prac, ale w części wstępnej (str. 4) Doktorantka podziękowała innym osobom za konkretny wkład w powstanie publikacji. Pani mgr Bednarchuk we wszystkich publikacjach jest autorem na pierwszym miejscu, dodatkowo korespondencyjnym, co wskazuje na wiodącą rolę Doktorantki w prowadzonych badaniach. Wynika z nich jednoznacznie, że większość eksperymentów, głównie rentgenograficznych, analiz i interpretacji wyników doświadczalnych oraz przygotowanie manuskryptów do publikacji są Jej autorstwa. Prace merytorycznie nie budzą żadnych wątpliwości. Wyniki podlegały również szczegółowej ocenie przez recenzentów i wydawców renomowanych czasopism o profilu krystalograficznym.

Omówienie wyników przedstawionych w załączonych publikacjach

Publikacja A5. Do najwartościowszych wyników zaliczam zbadanie właściwości fizykochemicznych interesującej pochodnej, prostej hybrydy zasada-kwas (1:1) na bazie 2amino-3nitro-pirydyny (2A3NPP) o wzorze $C_5H_6N_3O_2(HSO_4)$. Materiał wykazuje polimorfizm w fazie stałej. Badania rentgenograficzne ujawniły obecność dwóch faz polarnych; Pna2₁ (faza I – 304 K) oraz P2₁ (faza II – 100 K), co wskazuje na istnienie strukturalnej przemiany fazowej (PF) poniżej temperatury pokojowej. Z punktu widzenia dynamiki sieci jest to o tyle interesujące, że PF ma charakter ferroiczny typu ferroelastycznego. Materiały tego rodzaju wzbudzają zawsze duże zainteresowanie z aplikacyjnego punktu widzenia jako układy nieliniowe optycznie i elektrycznie. Kryształy o takiej symetrii, z dużym nieuporządkowaniem reorientacyjnym oraz z przemianą typu ferroicznego są zawsze wyzwaniem dla krystalografów, stwarzają bowiem duże problemy z udokładnieniem struktury ze względu na zbliżenie ferroelastyczne. Udokładnienie takich struktur wymaga więc dużej wiedzy i doświadczenia krystalografa oraz wykorzystania zaawansowanych metod obliczeniowych. W związku z tym materiałem mam następujące pytania:

a) dlaczego nie wyznaczono dokładnie temperatury przemiany fazowej dla 2A3NPPS metodą DSC i nie zbadano natury PF (298 K ??). Efekt entropowy można powiązać z modelem nieporządku reorientacyjnego cząsteczek w Fazie I

b) nie wykonano obserwacji struktury ferroelastycznej pod mikroskopem polaryzacyjnym. Są to techniki dość szybkie i ogólnie dostępne. Z punktu widzenia dynamiki sieci dają kluczowe parametry dla analizy mechanizmu PF. Niestabilność strukturalna dotyczy przemiany pomiędzy dwoma fazami polarnymi. Czy jakakolwiek metoda (oprócz rentgenografii) potwierdziła polarność struktury ?. Jakie może być jej źródło ?. Oczekuję, że Doktorantka udzieli odpowiedzi na te pytania.

Publikacja A6. Kolejnym ważnym osiągnięciem jest kompleksowa charakterystyka prostej hybrydy organiczno-nieorganicznej (1:1) na bazie diizobutyloaminy – $[(CH_3)_2CHCH_2]_2NH_2^+(HSO_4)^-$ (dibahs). Do badań wykorzystano szereg technik eksperymentalnych: rentgenografię strukturalną w funkcji temperatury, kalorymetrię skaningową, spektroskopię dielektryczną oraz mikroskopię polaryzacyjną. Związek wykazuje złożoną sytuację fazową. Podlega dwóm wysokotemperaturowym nieciągłym PF. Badania strukturalne wykonane w trzech fazach potwierdziły obecność dwóch PF typu ferroicznego (wg. notacji Aizu: $-1F2/mFmmm$). Należy szczególnie podkreślić umiejętność rozwiązania struktur krystalicznych w fazach ferroelastycznych (III i II) oraz wykazujących nieporządek reorientacyjny (faza I), co zaliczam do dużego osiągnięcia Autorki. Metody optyczne potwierdziły naturę ferroiczną PF. Z kolei badania dielektryczne ujawniły obecność przewodnictwa protonowego w fazie superjonowej I. Autorka wyjaśniła dość złożony mechanizm molekularny PF, który posiada zarówno przyczynę typu „porządek-nieporządek”, jak i typu „przesunięcie”. Uważam, że opis właściwości tego związku, a szczególnie mechanizm PF, został przedstawiony w sposób jasny i bardzo kompetentny. Jedyna moja uwaga dotyczy aspektu termodynamicznego PF. Autorzy pracy mogli pokusić się o próbę korelacji zmian entropii (wyjątkowo duża wartość ΔS) z proponowanym modelem nieporządku reorientacyjnego kationów.

Publikacja A4. Dotyczy charakterystyki 4 blisko związanych, prostych połączeń organiczno-nieorganicznych bazujących na podstawionych zasadach 2-aminopirydyniowych (2-amino-4-metylo-3-nitropyridyna (2A4M3NP) i 2-amino-3-metylo-pyridyna (2A3MP)), dla których przeciwjonem był anion siarczanowy lub wodorosiarczanowy. Obecność licznych centrów protonodonorowych i protonoakceptorowych w podsięciach organicznych i nieorganicznych prowadzi do wyjątkowo złożonej konfiguracji wiązań wodorowych, które z kolei skutkują usztywnianiem struktur krystalicznych i zanikiem dynamiki cząsteczek w obrębie dwóch podsięci. Może to tłumaczyć brak przemian fazowych w tych związkach. Należy podkreślić, że z pochodne jonowe z kationem 2A4M3NP są pierwszymi przykładami w literaturze takich hybryd organiczno-nieorganicznych. Dokonano analizy różnego typu wiązań wodorowych w takich układach. Między innymi zauważono, że oddziaływania typu π - π pomiędzy kationami przyczyniają się do ich stabilizacji w sieci krystalicznej we wszystkich związkach.

Praca A3 zawiera charakterystykę strukturalną 12 pochodnych na bazie 4-aminopirydyny w kompleksach metalicznych typu $(C_5H_7N_2)_2[M(H_2O)_x](SO_4)_2 \cdot yH_2O$ (gdzie $M(II) = Cu, Co, Mg, Zn, Fe, Mn, Cd$ i $Al(III)$, $x=4$ lub 6 , $y=0$ lub 4). Wybrane do badań materiały stanowią dobrze dobraną i spójną grupę związków, co w efekcie pozwoliło na uzyskanie interesującej korelacji między strukturą a różnymi typami oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach. Otrzymane związki należą do sześciu typów strukturalnych, z czego pięć nie było dotąd opisanych w literaturze. Dla trzech związków wykonano pomiary właściwości magnetycznych. Kationy 4-aminopirydyniowe (4AP) obdarzone są znacznym momentem dipolowym, dlatego w szeregu innych związków znanych już w literaturze i wykazujących nieporządek reorientacyjny w fazach paraelektrycznych, w fazach uporządkowanych można było zaobserwować interesujące właściwości polarne, np. ferroelektryczne. W przypadku analizowanej grupy związków kationy 4AP są silnie usieciowane wiązaniami wodorowymi typu N-H-O, a dodatkowo sztywność kationów wzmacniają oddziaływania pierścieni typu π - π . W takich przypadkach nie możemy mówić o dynamice w podsieci kationowej, a co więcej, kationy mają tendencje do wzajemnej orientacji w sposób antyrównoległy. Taka sytuacja sprzyja centrosymetryczności układów. Wyjątkiem jest tu pochodna z $Al(III)$, która odbiega z punktu widzenia upakowania cząsteczek w sieci krystalicznej od pozostałych kompleksów. Kationy 4AP są słabiej związane w sieci w przypadku pochodnej glinowej, jak również oddziaływania π - π są słabsze w porównaniu do pozostałych analogów, co w efekcie przekłada się na nieporządek reorientacyjny w fazie wysokotemperaturowej. Można było się spodziewać PF typu porządek-nieporządek, która rzeczywiście ma miejsce w kryształach „8” poniżej RT (dokładnie gdzie nie podano) i związana jest z uporządkowaniem kationu. Niestety, kationy 4AP w fazie uporządkowanej ustawiają się antyrównolegle, co prowadzi zwykle do centrosymetrycznych układów. Ten kryształ wydaje się być najciekawszy w grupie 12 związków i szkoda, że nie wyznaczono dla niego parametrów termodynamicznych PF oraz nie określono jej natury.

Publikacje A1 i A2 poświęcone są charakterystyce strukturalnej sześciu kompleksów 2-aminopirydyniowych zawierających w sieci dodatkowo kationy heksaakwametalu(II/III) (gdzie $M = Mg, Cu, Co, Ni, Zn, Al$), anion siarczanowy oraz cząsteczki wody krystalizacyjnej (w czterech związkach). Połączenia te krystalizują w niskiej symetrii (-1) oraz należą do czterech nowych typów strukturalnych. Bogactwo centrów protonodonorowych i protonoakceptorowych skutkuje pojawieniem się skomplikowanego, trójwymiarowego układu wiązań wodorowych. Wszystkie struktury zawierają dipolowe kationy 2-aminopirydyniowe, które w różnych związkach, ale nie w układach metalicznych, są źródłem ciekawych właściwości dielektrycznych. Niestety, w przedstawionych połączeniach upakowanie wymusza antyrównoległą wzajemną orientację kationów stabilizowanych nie tylko wiązaniami wodorowymi, ale również oddziaływaniami typu $\pi - \pi$ (kolumny). Konsekwencją tego jest obecność struktur centrosymetrycznych i brak przemian fazowych. Niemniej praca A2 zawiera spójną i klarowną charakterystykę wszystkich możliwych oddziaływań międzycząsteczkowych w dużej

grupie izomorficznych związków. Przedstawione wyżej uwagi krytyczne i komentarze do wszystkich prac w żaden sposób nie umniejszają wartości recenzowanej rozprawy.

W podsumowaniu swojej recenzji stwierdzam, że Doktorantka otrzymała 24 związki, które scharakteryzowała strukturalnie. W trzech związkach wykryła strukturalne PF, m.in. w $(C_5H_6N_3O_2(HSO_4))$ i $[(CH_3)_2CHCH_2]_2NH_2^+(HSO_4)^-$. Z punktu widzenia dynamiki sieci, jak i możliwych aplikacji te dwa związki są najbardziej atrakcyjne. Należy podkreślić, że obydwie pochodne wykazują właściwości ferroiczne, 2-amino-3-nitropyridyniowa jest materiałem polarnym w temperaturze pokojowej, z kolei diizobutyloamoniowa jest ferroelastykiem charakteryzującym się mieszanym mechanizmem przemian fazowych. Uważam, że założone cele pracy zostały zrealizowane.

Reasumując, stwierdzam, że praca doktorska mgr Tamary Bednarchuk jest oryginalna, bogata w dane eksperymentalne i bardzo wartościowa. Zawiera szereg wyników badań o charakterze podstawowym. Pracę tę oceniam bardzo wysoko, mimo drobnych niedociągnięć, które z obowiązku musiałem przytoczyć w mojej opinii. Cała rozprawa świadczy też o dobrym opanowaniu przez Doktorantkę metodyki rentgenograficznych badań strukturalnych i dobrej znajomości krystalochemii związków kompleksowych. Pani Bednarchuk otrzymywała też stypendium dla najlepszych doktorantów w okresie dwóch lat. Uzyskane wyniki eksperymentalne prezentowane były przez Doktorantkę na licznych konferencjach międzynarodowych i krajowych, tj. dwa komunikaty ustne oraz 14 posterów. Wyniki badań związanych z tematem rozprawy są zawarte w 6 publikacjach (IF = 18.6), a całkowity dorobek to 9 publikacji. Doktorantka posiada również udokumentowany bogaty dorobek organizacyjny.

Mgr Bednarchuk posiada wyróżniający dorobek naukowy (6+3) potwierdzony wysokim IF (około 18.6 dla prac wchodzących w zakres rozprawy). Prace są wieloautorskie, ale wiodący wkład Doktorantki jest niekwestionowany. Uzyskane wyniki posiadają szczególne walory poznawcze w dziedzinie krystalochemii nowych hybryd organiczno-nieorganicznych, dlatego rozprawa doktorska spełnia wszelkie kryteria aby być wyróżnioną.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że recenzowana praca doktorska Pani mgr Tamary Bednarchuk spełnia wymogi art. 13 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku, Dz.U. Nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami Dz.U. z 2016, Poz. 882. Zwracam się więc do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN z wnioskiem o dopuszczenie mgr Tamary Bednarchuk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ze względu na wysoki poziom naukowy prowadzonych badań i dorobku publikacyjnego wchodzącego w skład recenzowanej rozprawy zgłaszam wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr Tamary Bednarchuk przez Radę Naukową INTiBS.