

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Tamary Bednarchuk pt.:

„Struktura krystaliczna a właściwości fizykochemiczne wybranych organiczno-nieorganicznych związków hybrydowych z anionem siarczanowym”

Praca doktorska mgr Tamary Bednarchuk pt.: „Struktura krystaliczna a właściwości fizykochemiczne wybranych organiczno-nieorganicznych związków hybrydowych z anionem siarczanowym” wykonana została w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu pod kierunkiem prof. dr hab. Adama Pietraszko.

Przedłożona rozprawa doktorska została przygotowana w formie spójnego tematycznie cyklu 6 artykułów, opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, t.j.: *Acta Crystallographica* (B, C oraz E), *Journal of Molecular Structure* oraz *Journal of Solid State Chemistry*, w których Doktorantka jest pierwszym autorem.

Podjęta przez Autorkę tematyka badawcza jest kontynuacją badań materiałów funkcjonalnych o właściwościach ferroicznych, prowadzonych od szeregu lat przez wiodącą w tej dziedzinie grupę Krystalografów w INTiBS PAN. Jednym z kierunków badań jest poszukiwanie nowych związków hybrydowych, w których występują przemiany fazowe lub pojawia się przewodnictwo jonowe.

Podstawowym celem pracy było otrzymanie nowych, monokrystalicznych, organiczno-nieorganicznych związków hybrydowych z anionem siarczanowym jak również wyznaczenie struktury krystalicznej metodą dyfrakcji rentgenowskiej oraz analiza własności fizykochemicznych metodami termicznymi, spektroskopowymi, dielektrycznymi oraz magnetycznymi. Pozwoliło to Autorce na dokładną analizę strukturalną oraz analizę przemian fazowych występujących w otrzymanych związkach oraz zrozumienie mechanizmu tych przemian.

Praca doktorska mgr Tamary Bednarchuk liczy 102 strony i składa się z dziewięciu rozdziałów.

W **rozdziale pierwszym** Doktorantka opisała cel i zakres pracy na tle dotychczasowych osiągnięć w tej dziedzinie.

W **rozdziale 2** na podstawie dostępnej literatury Autorka przedstawiła klasyfikację organiczno-nieorganicznych związków hybrydowych o różnych topologiach strukturalnych oraz scharakteryzowała ich własności i potencjalne zastosowania. Związki hybrydowe wypełniają lukę pomiędzy typowymi materiałami organicznymi i nieorganicznymi. Posiadają unikalne własności fizyczne, dzięki którym znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach jako diody LED, półprzewodniki, materiały fotoaktywne, optoelektroniczne, elektrooptyczne, piro-, piezo- i ferroelektryczne. Obecność jonów metali przejściowych w związkach hybrydowych może prowadzić do powstania „materiałów funkcyjnych”.

W **rozdziale 3** przedstawiono motywację do podjęcia przeprowadzonych badań. Zdaniem Autorki, aby w analizowanych związkach mogły zachodzić przemiany fazowe konieczna jest sieć wiązań wodorowych typu $N-H\cdots O$, $O-H\cdots O$ oraz słabych wiązań wodorowych typu $C-H\cdots O$. Dlatego do syntezy związków hybrydowych z anionem siarczanowym wybrała dwie klasy związków organicznych: pochodne pirydyny oraz aminę alifatyczną.

W **rozdziale 4** Autorka opisuje proces otrzymywania monokryształów, natomiast w **rozdziale 5** przedstawia zastosowane metody badawcze. Monokryształy zostały otrzymane metodą odparowania roztworu wodnego zawierającego wybraną aminę, kwas siarkowy oraz siarczany metalu. Autorka otrzymała 18 nowych związków zawierających w swojej strukturze jony metali oraz 6 prostych wodorosiarczanów. Jakość monokryształów sprawdzała metodą optyczną oraz przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej. Podstawową metodą badania struktury i przejść fazowych były temperaturowe pomiary rentgenowskie monokryształów. W ramach badań uzupełniających Autorka stosowała także dyfraktometrię proszkową. Badania przy pomocy różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), spektroskopii w podczerwieni oraz magnetyczne prowadziła w INTiBS, natomiast pomiary dielektryczne zostały wykonane w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu.

Autorka wykazała się dobrą znajomością warsztatu badawczego. Do klasycznej rentgenowskiej analizy strukturalnej wykorzystwała programy SHELX, natomiast do modelowania nieporządku w wodorosiarczanie 2-amino-3-nitropirydynianowym wykorzystwała metodę Monte Carlo zaimplementowaną w programie ZODS. Dla porównania oddziaływań międzycząsteczkowych stosowała analizę powierzchni Hirshfelda zaimplementowaną w programie CrystalExplorer.

W najobszerniejszym **rozdziale szóstym** Autorka, przed każdym z dołączonych monotematycznych artykułów stanowiących pracę doktorską, referuje najważniejsze wyniki zawarte w publikacji. Ponieważ wszystkie te prace zostały poddane dogłębnej, merytorycznej

ocenie przez recenzentów wydawniczych, nie będę w swojej recenzji omawiał szczegółów technicznych, a jedynie odniosę się do ich najważniejszych osiągnięć.

W pracach [A1] oraz [A2] Autorka przedstawiła sposób otrzymywania i wyniki badań sześciu nowych, organiczno-nieorganicznych związków hybrydowych z kationem 2-aminopirydyniowym oraz jonami metali: Cu, Al, Co, Mg, Ni oraz Zn, które należą do czterech nowych typów strukturalnych. Temperaturowe badania strukturalne wykazały ich stabilność oraz brak przemian fazowych w zakresie temperatur od 100K do 295K.

Następna praca, [A3], dotyczy analizy uzyskanych wyników badań dla dwunastu nowych, organiczno-nieorganicznych związków hybrydowych z jonami metali (Cu, Co, Mg, Zn, Fe, Mn, Cd, Al), które należą do sześciu typów strukturalnych. Co istotne, pięć z nich nie było opisanych w literaturze. W tej serii związków najciekawszym okazał się związek z jonem Fe^{III} (o symetrii $C2/c$), który wykazuje nieporządek w części nieorganicznej. W zakresie temperaturowym 175-265 K tworzą się dwie pośrednie, niewspółmiernie modulowane, fazy, natomiast poniżej 170K kryształ przechodzi do całkowicie uporządkowanej, chociaż zbliżonej fazy trójskośnej ($P-1$). Również w związku hybrydowym z jonem Al^{III} występuje przemiana fazowa, tj. kationy organiczne w fazie wysokotemperaturowej są nieuporządkowane, natomiast wraz z obniżaniem temperatury porządkują się, prowadząc do podwojenia parametru sieciowego b oraz objętości komórki.

Kolejne typy związków stanowiące przedmiot badań Doktorantki to nowe, prostsze organiczne siarczany oraz wodorosiarczany.

W pracy [A4] Autorka dokładnie przeanalizowała struktury krystaliczne oraz wiązania wodorowe i oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$ dla czterech nowych hybrydowych soli organiczno-nieorganicznych zawierających kationy 2-amino-4-metylo-3-nitropirydyniowe oraz 2-amino-3-metylopirydyniowe. Badania wykazały, że sole te są związkami stabilnymi i nie wykazują przejść fazowych.

Praca [A5] dotyczy bardzo ciekawego związku hybrydowego o nazwie wodorosiarczan 2-amino-3-nitropirydyniowy, który krystalizuje w układzie niecentrosymetrycznym (SG: $Pna2_1$). Rentgenowskie badania strukturalne wykazały, że w temperaturze pokojowej występuje nieuporządkowanie zarówno podsieci kationowej, jak i anionowej, a pomiędzy refleksami Braggowskimi obserwuje się dodatkowe rozpraszanie w postaci smug dyfuzyjnych. Kryształy te pomiędzy 293 a 298K wykazują odwracalną przemianę fazową typu porządek-nieporządek do fazy jednoskośnej (SG: $P2_1$), co skutkuje podwojeniem objętości komórki elementarnej oraz zanikiem rozpraszania dyfuzyjnego. W celu opisan

struktury lokalnej Doktorantka wykorzystwała metodę Monte Carlo zaimplementowaną w programie ZODS oraz dwuwymiarowy model Isinga.

W szóstej pracy [A6] Doktorantka przedstawiła kompleksowe badania nowego, bezwodnego, wysokotemperaturowego przewodnika protonowego o nazwie wodorosiarczan diizobutyloamoniowy. Występują w nim dwie, odwracalne, nieciągłe, wysokotemperaturowe przemiany fazowe w temperaturach 336/319 K oraz 339/337 K od fazy trójskośnej poprzez jednoskośną do rombowej. Dokładna analiza strukturalna wykazała, że przejścia fazowe są mieszanego typu: porządek-nieporządek oraz przesunięciowego. W niskotemperaturowej fazie ferroelastycznej obserwuje się strukturę domenową, która zanika w fazie wysokotemperaturowej. W superjonowej, rombowej fazie wysokotemperaturowej występuje szybki transport protonów o niskiej energii aktywacji.

W **rozdziale 7** autorka zawarła podsumowanie najważniejszych osiągnięć, natomiast w **rozdziale 8** obszerną literaturę dotyczącą prezentowanych w pracy zagadnień.

Najważniejsze osiągnięcie autorki to otrzymanie, wyznaczenie struktury krystalicznej w szerokim zakresie temperatur oraz określenie własności fizykochemicznych i dokładna analiza wiązań wodorowych dla 24 nowych skomplikowanych związków hybrydowych.

Wykorzystanie nowoczesnych metod pomiarowych oraz obliczeniowych wskazuje na dobrą ich znajomość i pełne zrozumienie. Autorka przeprowadziła też badania niebraggowskich efektów dyfuzyjnych, które mogą pomóc w zrozumieniu prawdziwej natury skomplikowanych materiałów, co jest niemożliwe analizując średnią strukturę krystaliczną.

Należy podkreślić, że mimo szerokiego wachlarza poruszanych zagadnień, układ pracy jest dosyć przejrzysty. Czytanie pracy jednak utrudnia brak w streszczeniach odnośników do rysunków, które zamieszczono w publikacjach. W rozprawie znalazłem kilka drobnych błędów drukarskich i językowych, jak np. „powierzchnie Hirszfelda” zamiast powierzchnie Hirshfelda. Autorka użyła także niefortunnych sformułowań jak na przykład: „systematycznie słabsze refleksy nadstrukturalne (str. 36), „jednowymiarowy łańcuch, który rozwija się wzdłuż [100]” (str. 53), „łańcuchy o budowie zygzaka” (str. 78). Autorka w rozdziale 6.2.2, w opisie rysunku 4, nie cytuje pracy [A5], z której pochodzi rysunek. Należałoby również na początku rozdziału 6.2.1, 6.2.2 oraz 6.2.3 powołać się na referowane publikacje, tj. [A4], [A5] oraz [A6]. Błędy te, jak i zawarte w mojej recenzji uwagi nie obniżają wysokiej oceny rozprawy.

Wnioski końcowe.

Autorka swoją pracę doktorską realizowała między innymi w ramach uzyskanego grantu INTiBS: „Synteza oraz charakterystyka nowych organiczno-nieorganicznych związków hybrydowych”. Ponadto wyniki jej badań zostały zaprezentowane w formie dwóch wystąpień ustnych oraz 14 plakatów na konferencjach krajowych i zagranicznych. Należy podkreślić, że doktorantka jest współautorką jeszcze 3 innych publikacji o zasięgu międzynarodowym, które nie wchodzą w skład powyższej pracy.

W roku 2015 uzyskała grant „Youth Travel Fund” na udział w Sofii w „International School on Introduction in the Rietveld structure refinement”. Sześciokrotnie była członkiem komitetu organizacyjnego Konwersatorium Krystalograficznego oraz otrzymała stypendium dla najlepszych doktorantów (w latach akademickich 2013/2014, 2014/2015).

Wyniki rozprawy doktorskiej Pani magister Tamary Bednarchuk wnoszą istotny wkład w badania struktur materiałów funkcjonalnych między innymi o własnościach ferroicznych i zasługują na wysokie uznanie. Uważam, że praca z nadmiarem spełnia warunki stawiane w ustawie o stopniach naukowych. Rozprawa doktorska wskazuje na dojrzałość naukową autorki, dużą wiedzę w zakresie prowadzonych badań, jak i dobre przygotowanie w zakresie metod eksperymentalnych i obliczeniowych.

W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie mgr Tamary Bednarchuk do dalszych etapów obrony pracy doktorskiej.

Stawiam także wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani magister Tamary Bednarchuk za imponujący wkład w badania strukturalne oraz fizykochemiczne związków hybrydowych z anionem siarczanowym.

Katowice 2018.09.10



Prof. dr hab. Joachim Kusz