

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwii Zięby pt.:

„Własności optyczne, termiczne i transportowe przewodników protonowych z dynamiczną, helikoidalną siecią wiązań wodorowych utworzoną przez sole imidazoliowe aromatycznych kwasów karboksylowych”

Praca doktorska mgr inż. Sylwii Zięby pt. „Własności optyczne, termiczne i transportowe przewodników protonowych z dynamiczną, helikoidalną siecią wiązań wodorowych utworzoną przez sole imidazoliowe aromatycznych kwasów karboksylowych” wykonana została w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu pod kierunkiem dr hab. Andrzeja Łapińskiego, prof. IFM PAN.

W oświadczeniu załączonym do rozprawy Doktorantka stwierdza, że przedstawiona praca jest oryginalna i napisana została samodzielnie. Rozprawę doktorską przygotowała między innymi na podstawie badań przeprowadzonych w ramach projektu Diamentowy Grant VI edycja pt. „Analiza właściwości fizykochemicznych nowych przewodników protonowych pochodnych kwasów dikarboksylowych” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2017 – 2021 (DI2016 015846) oraz częściowo w ramach badań prowadzonych w projekcie Preludium 18 „Wpływ temperatury i ciśnienia na helikalną sieć wiązań wodorowych nowych elektrolitów stałych” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w latach 2020 – 2023 (2019/35/N/ST5/03324).

Podstawowym celem pracy było znalezienie korelacji pomiędzy budową helikoidalnej sieci wiązań wodorowych a właściwościami fizycznymi otrzymanych przez Doktorantkę sześciu nowych soli na bazie aromatycznych kwasów karboksylowych oraz cząsteczek heterocyklicznych. W pracy badano własności fizyczne (termiczne, transportowe oraz spektroskopowe) dla: (1) ortoftalanu imidazoliowego (**OrtImi**), (2) tereftalanu imidazoliowego (**TerImi**), (3) salicylanu imidazoliowego (**SalImi**), (4) benzoesanu imidazoliowego (**BenImi**), (5) uwodnionego hemimelitanu imidazoliowego (**ImiHem·H₂O**) oraz (6) uwodnionego hemimelitanu pirazoliowego (**PyrHem·H₂O**). Dodatkowym celem pracy było wyjaśnienie natury przemian fizycznych indukowanych temperaturą w badanej

grupie soli imidazoliowych oraz zbudowanie stanowiska pomiarowego, które umożliwiłoby temperaturowe pomiary widm Ramana w funkcji ciśnienia.

Praca doktorska mgr inż. Sylwii Zięby liczy 238 stron i składa się z trzynastu rozdziałów. Do pracy włączono obszerną (liczącą 267 pozycji) literaturę, spis 147 rysunków i 21 tabel oraz trzy załączniki. Wyniki pracy ukazały się w czterech publikacjach w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej („Physical Chemistry Chemical Physics (2019)”, „Electrochimical Acta (2019)”, „Crystal Growth & Design (2021)” oraz „Molecules (2021)”), w których Doktorantka jest pierwszym autorem.

W Streszczeniu oraz we Wprowadzeniu do pracy doktorskiej Autorka przedstawiła w zwięzły i jasny sposób cel oraz zaplanowany zakres badań na tle dotychczasowych osiągnięć w tej dziedzinie.

W pierwszym rozdziale rozprawy doktorskiej przedstawiona jest krótka charakterystyka związków organicznych, w których zaobserwowano struktury helikalne. Podkreślono niezwykle istotną rolę wiązań wodorowych w stabilizowaniu takich struktur. Ponadto w rozdziale tym zamieszczono także przegląd literatury dotyczący soli aromatycznych kwasów karboksylowych ze szczególnym uwzględnieniem związków, które mogłyby być wykorzystane jako przewodniki protonowe a także związków, w których zaobserwowano zjawisko anomalnej rozszerzalności temperaturowej. W podrozdziale „Sole utworzone przez cząsteczki heterocykliczne” Doktorantka zaprezentowała przegląd literaturowy związków otrzymanych na bazie imidazolu oraz pirazolu z uwzględnieniem tworzonych przez nie wiązań wodorowych oraz zamieściła szczegółowe wyjaśnienia mechanizmów dyfuzji protonów (wehikułowy, przeskokowy oraz Grotthussa).

W ostatnim podrozdziale przedstawiono opis zjawiska anomalnej rozszerzalności temperaturowej jak również charakterystykę mechanizmów wyjaśniających ten efekt.

W drugim rozdziale opisano ideę struktury helikalnej a także przedstawiono parametry, które ją charakteryzują (m. in. skok, skrętność, promień/średnica, półoś wielka i mała). W dalszej części rozdziału zaprezentowano podstawy teoretyczne zjawiska anomalnej rozszerzalności temperaturowej kryształów. Ponieważ w badanych związkach analizowano wiązania wodorowe, dlatego w rozdziale zamieszczono charakterystykę tego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych oraz przedstawiono klasyfikację tych oddziaływań ze względu na moc oraz kształt studni energii potencjalnej a także opisano eksperymentalne metody stosowane w tej analizie. Oprócz spektroskopii w podczerwieni istotną rolę

odgrywają badania strukturalne, które pozwalają dokładnie zlokalizować pozycje atomów wodoru oraz obliczyć powierzchnie Hirshfelda będących obecnie jednym z najlepszych narzędzi analizy wiązań wodorowych. W powyższym rozdziale przedstawiono najistotniejsze informacje o sposobie generowania tego typu powierzchni oraz o danych, które można w ten sposób uzyskać. Doktorantka prowadziła również badania za pomocą obliczeń kwantowo – mechanicznych, dlatego wspomniała także o kwantowej teorii atomów w cząsteczkach (QTAiM) i scharakteryzowała krótko najważniejsze parametry wykorzystywane w tej metodzie.

W trzecim rozdziale Autorka opisuje metodykę badań, które przeprowadziła w ramach rozprawy doktorskiej. Stosowane metody pomiarowe to: temperaturowa spektroskopia oscylacyjna w podczerwieni oraz ramanowska w tym ramanowskie badania ciśnieniowe, dyfraktometryczne badania strukturalne, badania spektroskopowe magnetycznego rezonansu jądrowego w fazie stałej, badania termiczne (DSC) oraz termogravimetryczne (TGA) oraz spektroskopia impedancyjna.

Zastosowanie tak szerokiego wachlarza zaawansowanych metod eksperymentalnych było możliwe dzięki współpracy z wieloma ośrodkami naukowymi, takimi jak: Uniwersytet Medyczny w Poznaniu, Środowiskowe Laboratorium Badań Radiospektroskopowych IFM PAN, Zakład Fizyki Ciekłych Kryształów IFM PAN, Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Zakład Ferroelektryków IFM PAN. Należy podkreślić, że Doktorantka zawsze szczegółowo przedstawia w jakich ośrodkach naukowych zostały przeprowadzone poszczególne badania i jaki był jej wkład własny.

W rozdziale 4 opisano syntezę badanych soli imidazoliowych oraz wybranych aromatycznych kwasów karboksylowych, która została przeprowadzona na Wydziale Chemii Uniwersytetu w Białymstoku pod opieką dr hab. A.T. Dubis w ramach Diamentowego Grantu Autorki.

W rozdziale 5 Doktorantka przedstawiła szczegółową charakterystykę geometrii badanych związków chemicznych – przedyskutowała nie tylko zmiany długości wiązań C-O w grupach karboksylanowych COO⁻, jak i COOH, ale także zmiany długości wiązań typu N-C oraz C-C wraz ze zmianami kątów między tymi wiązaniami. Przeanalizowała również położenie grupy COO⁻ względem płaszczyzny pierścienia fenyłowego. W celu dodatkowego potwierdzenia, że otrzymane związki chemiczne są solami, przeprowadziła badania spektroskopowe w podczerwieni i przedstawiła dokładną charakterystykę otrzymanych widm.

Rozdział 6 rozprawy zawiera zwięzły opis struktury krystalicznej oraz szczegółową charakterystykę oddziaływań międzycząsteczkowych (głównie za pomocą metody QTAIM oraz powierzchni Hirshfelda) dla sześciu badanych związków. Spośród sześciu związków dane o pięciu z nich zostały już opublikowane oraz zdeponowane w krystalograficznej bazie danych CCDC. Brak jest, niestety, w pracy dokładniejszych informacji dotyczących rentgenowskich pomiarów strukturalnych.

W rozdziałach od 7 do 9 Doktorantka przedstawiła wyniki badań właściwości fizycznych badanych soli aromatycznych kwasów karboksylowych. W siódmym zaprezentowano właściwości termiczne oraz transportowe dla wybranych czterech soli. Właściwości te analizowano na podstawie wyników pomiarów uzyskanych różnorodnymi metodami, tj. właściwości termiczne za pomocą DSC, TGA, DTG, zaś właściwości transportowe za pomocą spektroskopii impedancyjnej, wysokorozdzielczej spektroskopii NMR w ciele stałym a także z wykorzystaniem obliczeń kwantowo – mechanicznych.

Rozdział ósmy zawiera charakterystykę właściwości spektroskopowych dla pięciu związków: ortoftalanu imidazoliowego (1), tereftalanu imidazoliowego (2), salicylanu imidazoliowego (3), benzoesanu imidazoliowego (4) oraz uwodnionego hemimelitanu imidazoliowego (5). W celu zwiększenia przejrzystości analizy widm absorpcyjnych oraz ramanowskich rozdział został podzielony na dwie części związane z dwoma zakresami spektralnymi (tj. $3500\text{-}1900\text{cm}^{-1}$ oraz $1900\text{-}500\text{cm}^{-1}$).

Rozdział dziewiąty zawiera krótki ale przejrzysty opis i analizę helikalnej sieci utworzonej pomiędzy anionami i kationami połączonymi wiązaniami wodorowymi $\text{N}^+\text{--H}\cdots\text{O}^-$.

W rozdziałach dziesięć, jedenaście oraz dwanaście Autorka przedstawiła odpowiednio analizę właściwości termicznych, transportowych oraz spektroskopowych ze zwróceniem szczególnej uwagi na wpływ struktury helikalnej na właściwości fizyczne badanych soli.

Odkryła, że przewodzenie protonu odbywa się wzdłuż wiązania wodorowego $\text{N}^+\text{--H}\cdots\text{O}^-$ od atomu donora do atomu akceptora oraz że im większa jest wartość temperatury topnienia soli tym mniejsza jest wartość skoku helisy podzielonej przez wartość półosi wielkiej czyli w badanych solach istnieje korelacja pomiędzy rozmiarem helisy a własnościami termicznymi.

W rozdziale 12 opisała zmiany struktury oscylacyjnej w funkcji temperatury i ciśnienia. Analiza ewolucji temperaturowej struktury oscylacyjnej soli: (1) OrImi, (2) TerImi, (3) SalImi, (4) BenImi pozwoliła wyjaśnić naturę zjawiska anomalnej rozszerzalności temperaturowej.

W ostatnim rozdziale (13) Doktorantka podsumowała swoje osiągnięcia oraz przedstawiła wnioski z przeprowadzonych badań na bazie aromatycznych kwasów

karboksylowych oraz cząsteczek heterocyklicznych. W podsumowaniu Autorka w sposób jasny i zwięzły streszcza uzyskane w pracy wyniki oraz nakreśla dalsze plany badawcze na przyszłość. Analiza wiązań pozwoliła Jej określić mechanizm transportu protonów oraz ich wpływ na stabilność termiczną materiału. Doktorantka pokazała również jak wiązania wodorowe wpływają na mechanizm anomalnej rozszerzalności termicznej. Uważam, że postawiony w rozprawie doktorskiej cel został osiągnięty. Pozwoli to na lepsze planowanie struktur i przewidywanie własności nowych tego typu materiałów.

W pracy doktorskiej zauważyłem kilka niedociągnięć:

- na rys. 60 i 68, brak jest zaznaczonych błędów parametrów sieciowych lub informacji o tych błędach,
- na rys 35, brakuje opisu niektórych z zaznaczonych numerkiem elementów komory ciśnieniowej,
- rys. 109c oraz opis części c) jest niejasny,

W rozprawie znalazłem również kilka drobnych błędów drukarskich oraz językowych, jak np.:

- str. 14: „Wiązania wodorowe wpływają także na mechanizm występowanie anomalnej rozszerzalności temperaturowej.” – powinno być ... występowania ...,
- str. 26: „Przejście z fazy nieuporządkowane do fazy uporządkowanej...” – powinno być ...z fazy nieuporządkowanej do...
- str. 46: „W solach alifatycznych kwasów dikarboksylowych z cząsteczki heterocyklicznymi...” – powinno być „z cząsteczkami ”
- str. 53: „Drganie rozciągające wiązanie (...) znajdują się dla liczb falowych.” – albo drganie znajduje się, albo drgania znajdują się
- str. 68: „Długości wskazanych wiązań odczytano ze struktury krystalicznej...” – raczej ..wyznaczono ze struktury krystalicznej...
- str. 167: „Wraz ze zmniejszaniem temperatury...” - powinno być .. z obniżaniem temperatury..

Niedociągnięcia te, jak i zawarte w powyższej recenzji uwagi nie obniżają mojej wysokiej oceny tej rozprawy. Należy podkreślić, że układ pracy jest przejrzysty mimo dużej ilości poruszanych zagadnień, które są skomplikowane i nowe. Wprowadzony przez Doktorantkę opis metod pomiarowych oraz obliczeniowych wskazuje na dobrą znajomość i zrozumienie poruszanych zagadnień.

Autorka ma również imponujący dorobek naukowy: oprócz czterech publikacji dotyczących pracy doktorskiej jest współautorem w dwóch innych publikacjach z listy filadelfijskiej. W swoim dorobku ma 12 ustnych oraz 5 plakatowych prezentacji na krajowych i międzynarodowych konferencjach. Odbyla 6 staży naukowych i praktyk studenckich. Jest laureatką kilku stypendiów, nagród oraz wyróżnień. Była kierownikiem Diamentowego Grantu VI edycji (08.2017-08.2020) a obecnie jest kierownikiem projektu Preludium 18 (07.2020-07.2023).

Wnioski końcowe.

Wyniki rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Sylwii Zięby wnoszą istotny wkład w badania własności oraz struktury materiałów i zasługują na wysokie uznanie. Z nadmiarem spełniają warunki stawiane w ustawie o stopniach naukowych. Rozprawa doktorska wskazuje na dojrzałość naukową Autorki, dużą wiedzę w zakresie prowadzonych badań, oraz dobre przygotowanie w zakresie metod eksperymentalnych i obliczeniowych. W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Sylwii Zięby do dalszych etapów obrony pracy doktorskiej.

Stawiam także wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Sylwii Zięby

Katowice 2022.12.05

