

prof. dr hab. inż. Krzysztof Wojciechowski
Katedra Chemii Nieorganicznej
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
mgr Anabel Berenice Gonzalez Guillen

pt: New Hybrid Organic-Inorganic Frameworks:

Synthesis, Crystal Structure and Physicochemical Properties

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Anabel Berenice Gonzalez Guillen została zrealizowana w Zakładzie Krystalochemii i Krystalofizyki Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Promotorem pracy jest prof. dr hab. Wiesław Łasocha.

Przedmiotem dysertacji jest opracowanie metod syntezy, charakterystyka struktury krystalicznej oraz wybranych właściwości fizykochemicznych (stabilność termiczna, właściwości optyczne i magnetyczne) nowych organiczno–nieorganicznych materiałów hybrydowych. Materiały hybrydowe stanowią stosunkowo młodą i dynamicznie rozwijaną grupę materiałów funkcjonalnych ze względu na atrakcyjną możliwość połączenia elastycznych właściwości polimerów z funkcjonalnymi cechami składników nieorganicznych. W ostatnich latach w klasie związków organicznych pojawiły się nowe materiały o niezwykłych właściwościach katalitycznych, magnetycznych, optycznych a nawet termoelektrycznych. W tym kontekście podjęte w rozprawie zagadnienia badawcze dotyczą problemów, które nie były dotąd poruszane w literaturze światowej i które są ważne dla rozwoju badań w przedmiotowej tematyce.

Przedstawiona od recenzji dysertacja została napisana w języku angielskim i oparta jest na zbiorze 3 opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych oraz 2 manuskryptów, których kandydatka jest pierwszym autorem. Oprócz tego jest współautorką 4 publikacji również w tej samej tematyce. Wszystkie przedstawione prace zostały opublikowane w czasopiśmie naukowych indeksowanych przez bazę Scopus i które jednocześnie znajdują się w wykazie wysoko punktowanych czasopism MNiSW z 2019 r.

Rozprawa składa się z 5 rozdziałów syntetycznie opisujących wyniki badań, rozdziału z bibliografią, załączników z oświadczeniami współautorów oraz pełnych tekstów opublikowanych artykułów. Bibliografia zawiera odnośniki do 62 pozycji literaturowych. Na końcu rozprawy znajduje się dodatkowy rozdział z wyróżnionymi posterami jak i okładkami numerów czasopism (ACS Crystal Growth & Design oraz Dalton Transactions).

Rozdział pierwszy, rozpoczyna się od zwięzłego i przejrzystego przedstawienia celu oraz hipotezy badawczej pracy. Autorka dysertacji pragnie wykazać, że jest możliwe kontrolowanie podczas syntezy wymiaru strukturalnego szkieletu związku hybrydowego, przy zachowaniu tego samego składu chemicznego poprzez odpowiedni dobór izomerów wyjściowych związków organicznych.

Następujący po wprowadzeniu przegląd bibliografii jest równie zwięzły i informatywny. Omówiono tu zasadnicze cechy organiczno–nieorganicznych materiałów hybrydowych klasy I i II, wpływ ligandów na geometrię i wymiarowość struktur (1D, 2D i 3D) oraz najbardziej powszechne metody preparatyki związków hybrydowych.

Rozdział drugi przedstawia motywację oraz cel badań będące punktem wyjścia do postawionej hipotezy badawczej. Autorka zauważa, m in. że nie opracowano dotąd systematycznych metod syntezy, które pozwalałyby na otrzymanie materiału hybrydowego o określonym typie szkieletu (1D, 2D czy 3D) w sposób zamierzony. Większość autorów opisuje wyniki prac eksperymentalnych, które w danych warunkach (pH, temperatura, stechiometria itp.) pozwoliły na otrzymanie struktur hybrydowych bez przyjmowania wcześniejszych założeń. Autorka rozprawy proponuje bardziej zaawansowane podejście, które nazwałbym architektonicznym, polegające na stworzeniu wybranego typu szkieletu poprzez celowy dobór reagentów zawierających odpowiednie bloki funkcyjne. Zaproponowała użycie amin aromatycznych, a konkretnie 3 izomerów: orto-, meta- i para-fenylodiaminy (OPD, MPD, PPD), wychodząc z założenia, że sztywna geometria pierścienia aromatycznego i ustalone względne położenie grup aminowych mogą pozwolić na lepszą kontrolę formowania się danego typu szkieletu organicznego niż to było w przypadku wcześniej badanych pochodnych alifatycznych. Na „ogniwa” struktury nieorganicznej wybrano siarczany $ZnSO_4$ i $CdSO_4$ a później także siarczany innych metali bloku *d*: Ni, Co, Fe, Mn i Cu. Dzięki zachowaniu tego samego składu chemicznego możliwe było wykonanie następnie wyjątkowo interesującego studium wpływu wymiaru strukturalnego na wybrane właściwości magnetyczne i optyczne otrzymanych materiałów hybrydowych.

W **rozdziale trzecim** zostały opisane kluczowe metody badawcze zastosowane do charakterystyki właściwości fizykochemicznych materiałów. W szczególności przedstawiono metodykę rozwiązywania struktur krystalicznych na podstawie danych XRPD, która to technika stanowiła podstawowe narzędzie w warsztacie pracy kandydatki. Rozdział ten, choć ważny, jest trochę zbyt obszerny. Recenzent w swoim odczuciu skróciłby niektóre opisy powszechnie znanych aspektów technicznych metod na rzecz nieco szerszego opisu stanu wiedzy o bardziej interesujących bądź, co bądź, materiałach hybrydowych.

Rozdział czwarty streszcza najważniejsze rezultaty eksperymentów a **piąty** stanowi podsumowanie wyników całej pracy w relacji do postawionych celów i hipotezy badawczej. Już w pierwszej publikacji Autorce udało się wykazać, że zgodnie z oczekiwaniami szkielety typu 1D, 2D i 3D tworzą się przez planowane użycie odpowiednio izomerów orto-, meta- i para-fenylodiaminy niezależnie od tego jaki kation znajdował się w podsieci nieorganicznej (Cd lub Zn). Pomimo różnic strukturalnych (wymiarowości szkieletu) morfologia poszczególnych typów kryształów okazała się być podobna. Analogiczne właściwości zaobserwowano dla pozostałych kationów. Tu należy podkreślić, że prowadzone przez Autorkę badania można zakwalifikować do nurtu „*green chemistry*”, choć być może powody związane z ograniczeniem liczby niepożądanych składników przy syntezie były równie istotne. W sumie, kandydatka z sukcesem zsyntezowała i przebadła aż 17 związków potwierdzając postawioną na wstępie pracy hipotezę badawczą.

W trakcie czytania podsumowania wyników pracy zrodziły się recenzentowi pytania dotyczące wpływu składników nieorganicznych na efekt końcowy syntezy. Wydaje się, że kationy Cu i Mn różnią się od pozostałych metali przejściowych szczególnymi właściwościami chemicznymi i w związku z tym sprawiały pewne trudności w syntezie z niektórymi izomerami.

Czy kandydatka ma jakieś przypuszczenia, co do przyczyn odmiennego zachowania się tych kationów w stosunku do pozostałych metali bloku d?

Otrzymane materiały były przedmiotem zaawansowanych badań, prowadzonych wspólnie wraz zaprzyjaźnionymi partnerami, mających na celu znalezienie relacji pomiędzy wymiarowością utworzonych struktur a zaawansowanymi właściwościami magnetycznymi i optycznymi hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych.

Czy i jakie potencjalnie zastosowania techniczne mogłyby mieć zsyntezowane przez kandydatkę materiały?

Ocena wkładu merytorycznego kandydatki

Jak wspomniano, wynikiem pracy badawczej kandydatki były trzy pierwszo nazwiskowe publikacje (oraz dwa manuskrypty) w wysoko punktowanych czasopismach z listy filadelfijskiej. Zgodnie z zamieszczonymi na końcu pracy oświadczeniami, zaangażowanie kandydatki, jako głównego autora badań polegało na doborze warunków i optymalizacji syntez materiałów, przeprowadzeniu pomiarów dyfrakcyjnych na próbkach proszkowych oraz na rozwiązaniu struktur krystalicznych otrzymanych związków. Badania właściwości fizykochemicznych tj.: magnetycznych, optycznych oraz badania termogravimetryczne wykonane były przez członków współpracujących grup z Wydziału Chemii Politechniki Wrocławskiej oraz Instytutu Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk. Zakres prac wszystkich współautorów został precyzyjnie określony. Udział kandydatki w tworzeniu publikacji naukowych, jak i w całym procesie badawczym w zakresie postawionej w dysertacji hipotezy badawczej, jest bez wątpienia kluczowy i spełnia wszelkie ustawowe wymogi.

Strona edytorska

Zaraz po otwarciu okładek, pierwsze uderzające wrażenie na czytelniku robi niecodzienna szata graficzna rozprawy a w szczególności rycina znajdująca się na jej pierwszej stronie. W ostatnich latach wiele prestiżowych czasopism oczekuje od autorów nadsyłających swoje manuskrypty przedstawienia ich zawartości także w postaci grafiki ilustrującej kluczowe idee (tzw. *graphical abstract*). I w tym miejscu należy podkreślić niezwykły talent Autorki. Został on właściwie doceniony i wyróżniony przez edytorów czasopism. Dwie grafiki autorstwa pani mgr Anabel Berenice Gonzalez Guillen zdobią numery czasopism ACS Crystal Growth and Design oraz Dalton Transactions. (Osobiście bardzo podoba mi się abstrakt graficzny przedstawiający hipotezę rozprawy.) Należy przy tym podkreślić, że w kryteriach takiego wyróżnienia artykułu naukowego przez czasopismo znajduje się także jego wartość merytoryczna.

Wniosek końcowy

Recenzent uważa, że przedstawiona do oceny rozprawa mgr Anabel Berenice Gonzalez Guillen w pełni spełnia warunki określone w Ustawie (Dz. U z 2016, poz. 882 z późn. zmianami) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki.

Kraków, dnia 10.09.2021

