



dr hab. Magdalena Małecka, prof. UŁ

Uniwersytet Łódzki

Katedra Chemii Fizycznej

Zakład Chemii Biofizycznej

ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź

e-mail: [magdalena.malecka@chemia.uni.lodz.pl](mailto:magdalena.malecka@chemia.uni.lodz.pl)

tel.: +48 (42) 635 57 31

Łódź, 11 stycznia 2024

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr **Klaudii Nowakowskiej** zatytułowanej „**Otrzymywanie i charakterystyka strukturalna nowych wieloskładnikowych materiałów krystalicznych opartych na komponentach organicznych o wysokiej symetrii**” studentki Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Praca doktorska została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Zakładzie Krystalochemii i Krystalofizyki w Zespole Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej pod kierunkiem **prof. dra hab. Wiesława Łasochy** oraz **dra Marcina Koziela**, jako promotora pomocniczego.

Tematyka pracy badawczej jest ciekawa, aktualna i podejmuje wyzwania z zakresu otrzymywania wieloskładnikowych materiałów funkcjonalnych opartych na wysokosymetrycznych komponentach organicznych. Do swoich badań Pani mgr Klaudia Nowakowska wybrała układy charakteryzujące się wysoką symetrią sieci krystalicznej. Charakterystyka sieci krystalicznej wieloskładnikowych materiałów miała na celu zrozumienie związku pomiędzy symetrią sieci krystalicznej bloków budulcowych a symetrią otrzymanych materiałów.

Otrzymywanie oraz projektowanie wieloskładnikowych układów stanowi ważną część inżynierii krystalicznej, która zajmuje się wyjaśnieniem procesów samoorganizacji pojedynczych cząsteczek poprzez oddziaływania niekowalencyjne. Obecnie naukowcy poświęcają dużo czasu na opracowywanie lepszych i wydajniejszych materiałów o pożądanym właściwościach. Biorąc pod uwagę funkcjonalność pojedynczych elementów budulcowych projektuje się materiały wieloskładnikowe o sprecyzowanych właściwościach i zastosowaniach.

W dzisiejszych czasach istnieje potrzeba opracowania lepszych i wydajniejszych materiałów. Materiały wieloskładnikowe są obiecującymi kandydatami w badaniach ciała stałego, ze względu na ich funkcjonalność, która może wynikać z właściwości ich pojedynczych elementów budulcowych. W literaturze, szeroko opisane zostały różnego rodzaju barwne kryształy, jednak większość z nich to układy jednoskładnikowe. *Inżynieria krystaliczna* wieloskładnikowych barwnych kryształów wydają się więc być zagadnieniem, który można zbadać bardziej szczegółowo, a poszukiwanie i charakterystyka kandydatów o obiecujących właściwościach absorpcyjnych, pozwoli na projektowanie i otrzymanie nowych materiałów krystalicznych o interesujących właściwościach z punktu widzenia ich zastosowań.

Rozprawa doktorska przedstawiona mi do recenzji jest napisana w tradycyjnej formie. Wstęp obejmuje takie rozdziały jak inżynieria krystaliczna, przegląd teoretyczny o interakcjach w kryształach, opis

---

Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego

Katedra Chemii Fizycznej

ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź, tel., fax (+48) (42) 635-57-31,

website: <http://www.chemia.uni.lodz.pl/kkik>, e-mail: [magdalena.malecka@chemia.uni.lodz.pl](mailto:magdalena.malecka@chemia.uni.lodz.pl)

właściwości materiałów i symetrii w sieci krystalicznej, projektowanie materiałów krystalicznych, wstęp do rentgenografii strukturalnej i etapy wyznaczania struktur krystalicznych z materiału polikrystalicznego. Doktorantka wybrała, w moim odczuciu, najważniejsze prace (w dużej części z ostatnich 25 lat), wnoszące duży wkład w rozwój tej dziedziny, szczególnie w kontekście planowanych badań z zakresu inżynierii krystalicznej. **Wybór omawianych prac jest zasadny i wystawia Autorce świadectwo osoby kompetentnej i dobrze zorientowanej w tematyce prowadzonych badań.**

W kolejnym rozdziale mgr Klaudia Nowakowska opisała motywację, która Nią kierowała do podjęcia badań naukowych oraz zarysowała cel pracy. W części doświadczalnej Doktorantka opisuje syntezy materiałów wieloskładnikowych, wspomina jaką aparaturę i jakie programy wykorzystywała. Kolejny rozdział to wyniki i dyskusja, gdzie znajduje się szczegółowa charakterystyka strukturalna układów: z kwasem trimesowym, z urotropiną, charakterystyka strukturalna karbaminianów, oraz charakterystyka strukturalna ko-kryształu barbituralu i tyraminy. Pracę doktorską kończy rozdział z podsumowaniem i wnioskami, oraz spis skrótów symboli, rysunków, tabel i bibliografia (124 pozycje).

Doktorantka do swoich rozważań wybrała związki, które spełniały kryterium wysoko symetrycznych bloków budulcowych. Były nimi:

- 2,4-diamino-6-metylo-1,3,5-triazyna,
- 2,4-diamino-6-fenyl-1,3,5-triazyna,
- 5,6-epoxy-5,6-dihydro-[1,10]-fenantrolina,
- 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dion (kwas kwadratowy),
- 1,3,5-triazyno-2,4,6-trion (kwas cyjanurowy),
- kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy (kwas trimesowy),
- 1,3,5-trimetyloheksahydro-1,3,5-triazyna (Me3TAC),
- 2,4,6-triamino-1,3,5-triazyna (melamina),
- 2,2'-bipirydyna,
- 1,10'-fenantrolina,
- heksametylenotetraamina (urotropina, hmt).

Uważam, że wybór związków i metod badawczych jest prawidłowy i dobrze uzasadniony, czego doktorantka dowiodła w rozdziale „*Motywacja badawcza*”. Otrzymała dziewięć nowych połączeń i dalej przeprowadziła badania strukturalne z wykorzystaniem rentgenografii proszkowej (3 układy monokarbaminianów i związek U3) i monokrystalicznej (związki T1, U1, U2 i U4 i kokryształ C1). Dla prawie każdego układu dokonała dokładnej analizy oddziaływań międzycząsteczkowych z użyciem metody grafów. Zastosowała również do analizy tych oddziaływań powierzchnie Hirshfelda i wykresy „*odcisku palca*” (ang. *fingerprint plot*). Każdy analizowany układ porównała z podobnymi układami znajdującymi się w Krystalograficznej Bazie Danych. Jakość przeprowadzonych badań strukturalnych jest dobra i zgodna z obowiązującymi wymogami.

#### Do najważniejszych obserwacji i wniosków można zaliczyć:

1. wysoka symetria kwasu trimesowego nie przełożyła się na wysoką symetrię kryształu z wieloskładnikowego z jego udziałem (związek T1) który ma wysoką symetrię własną po utworzeniu związku,
2. synteza związków z urotropiną przebiegała w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika, atomu centralnego i metody syntezy,

3. w trzech zsyntezowanych strukturach krystalicznych monokarbaminianów Doktorantka nie zaobserwowała anionu węglanowego (IV), który posiada symetrię własną i mógłby wymuszać wysoką symetrię krystaliczną; jeden ze związków krystalizuje w wysokosymetrycznej grupie przestrzennej  $R\bar{3}$  układu trygonalnego,
4. kokryształ barbitalu i tyraminy C1 wykazuje wysoką symetrię sieci krystalicznej, krystalizuje w układzie trygonalnym w grupie przestrzennej  $R\bar{3}c$  mimo, że bloki budulcowe nie posiadają symetrii własnej,
5. analiza oddziaływań wskazuje, że główny wkład w tworzeniu struktur krystalicznych mają wiązania wodorowe oraz słabe oddziaływania typu H...H,
6. dobór rozpuszczalnika ma znaczący wpływ na ostateczną postać produktu,
7. sposób prowadzenia reakcji, użycie fal mikrofalowych w połączeniu z wysokim ciśnieniem prowadzi do nieoczekiwanych rezultatów, co nie sprzyja wydajnemu projektowaniu struktur krystalicznych.

W mojej ocenie **nie ma słabych stron recenzowanej rozprawy doktorskiej Pani mgr Klaudii Nowakowskiej**. Korzystając jednak z przywileju bycia recenzentem chciałabym wywołać publiczną dyskusję z Doktorantką w oparciu o kilka zagadnień poruszanych w pracy.

1. Doktorantka we wnioskach końcowych napisała, że dobór rozpuszczalnika ma znaczący wpływ na ostateczną postać produktu. Czy można wskazać jakiś trend?
2. Podobne pytanie kieruję w odniesieniu do syntezy w reaktorze mikrofalowym, czy tutaj można zauważyć jakieś tendencje?
3. Motywacją do podjęcia pracy nad doktoratem dla Pani Klaudii Nowakowskiej były wyniki z pracy magisterskiej (brak odniesienia do wspomnianej pracy dyplomowej), dwóch izostrukuralnych kompleksów Co i Ni z melaminą i N,N-dimetyloformamidem. Pani Klaudia opisuje, że przeprowadzone pomiary właściwości magnetycznych wykazują wysoką wartość parametru anizotropii pola krystalicznego  $D$  oraz dla struktury z Ni słabe oddziaływania ferromagnetyczne. Biorąc dodatkowo pod uwagę, że we wstępie Pani Klaudia Nowakowska poświęciła dużo uwagi na właściwości ciał stałych w zależności od symetrii można by się spodziewać, że materiały wieloskładnikowe zsyntezowane przez Doktorantkę były robione w celu otrzymania takich właśnie materiałów. Czy były robione jakieś badania pod kątem ich właściwości magnetycznych piro- i piezoelektrycznych a może optycznych?
4. W rozdziale 3.2. Autorka wspomina, że badania strukturalne były wykonywane z wykorzystaniem promieniowania MoK $\alpha$ . W tabeli 13 dla związku U3 pojawia się długość fali 0,400686Å? Czy Autorka mogłaby to wytłumaczyć?
5. W ww. rozdziale również wspomniano, że atomy wodoru udoładniono metodą 'riding model'. Jak więc wytłumaczy Pani pojawiające się odchylenia standardowe w tabeli 5 dla struktury T1? W tabeli 9 całkowity ich brak? Proszę o wyjaśnienie i ujednoczenie przedstawianych wyników.
6. Wyrażenie 'Goodness of fit' w języku polskim zgodnie ze słownikiem krystalograficznym tłumaczy się jako współczynnik dopasowania, przy okazji angielskie wyrażenie 'riding model' można zastąpić sformułowaniem model ciała sztywnego

#### Ocena redakcji pracy:

Pomimo złożonej tematyki i dużego stopnia trudności opisywanych zagadnień pracę czyta się z łatwością ze względu na ładną, przejrzystą formę i styl. Praca napisana jest poprawnie stylistycznie

z drobnymi błędami edytorskimi. Struktura podziału pracy na część teoretyczną i doświadczalną jest dobrze zachowana. Autorka jednak popełniła kilka błędów:

1. rysunek 22: Fala promieni rtg nie dochodzi do atomu/węzła co może dawać mylne wyobrażenie dla fizycznego znaczenia liczby  $n$ , przedstawiającej rząd dyfrakcji,
2. prezentowane części asymetryczne danego układu nie mają podpisanych atomów, co jest standardem dla prac krystalograficznych (wytyczne czasopism Unii Krystalograficznej),
3. upakowanie przestrzenne struktur krystalicznych nie jest prezentowane w jednolity sposób, np. rysunek 45 to styl tzw. patyczków (*ang. sticks*), a rysunek 57 kulek i patyczków (*ang. ball and sticks*),
4. w części doświadczalnej po wprowadzeniu nazw bloków budulcowych przydałyby się jeszcze raz wzory strukturalne, choćby w zmniejszonej formie.

Moją szczególną uwagę zwróciło udokładnienie struktury trójwymiarowego polimeru koordynacyjnego, który krystalizuje w układzie heksagonalnym. Takie udokładnienie z danych proszkowych stanowi prawdziwe wyzwanie ze względu na bardzo małą liczbę danych rejestrowanych w trakcie pomiaru dyfrakcyjnego.

Na pochwałę zasługuje wstęp pracy, gdzie wszystkie poruszane zagadnienia, począwszy od charakterystyki oddziaływań, właściwości ciał stałych vs. symetria, poprzez podstawy dyfrakcji rentgenowskiej a skończywszy na procesie wyznaczania struktur z materiałów polikrystalicznych, opisane są bardzo klarownie. Ta część pracy przyjmuje charakter dydaktyczny.

Oceniając stronę redakcyjną pracy chciałabym również zwrócić uwagę na dwa aspekty. Na pochwałę zasługuje szata graficzna pracy. To był pierwszy element, na który zwróciłam uwagę. Kompozycja i kolorystyka rysunków oraz schematów jest spójna nawet z tekstem. Bardzo dobrym pomysłem jest zaznaczenie innym kolorem najważniejszych wniosków pracy.

### Wnioski końcowe

pozytywnie oceniam osiągnięcia Doktorantki w zakresie popularyzacji własnych wyników badań. Pani Klaudia opublikowała już wyniki ze struktur karbaminianów w publikacji w czasopiśmie *Powder Diffraction*. Wygłosiła też wykład na seminarium Katedry Chemii Fizycznej Uniwersytetu Łódzkiego oraz brała udział w wystąpieniach na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Pani Klaudia jest wykonawcą w grantie, który jest realizowany w Zakładzie Krystalografii UJ.

Uwzględniając zatem merytoryczną i poznawczą wartość rozprawy doktorskiej Pani mgr Klaudii Nowakowskiej zatytułowanej „**Otrzymywanie i charakterystyka strukturalna nowych wieloskładnikowych materiałów krystalicznych opartych na komponentach organicznych o wysokiej symetrii**” uważam, że prezentuje ona nowe i oryginalne wyniki badań naukowych. W mojej ocenie praca spełnia wymagania określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Zwracam się zatem do Komisji Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie **Pani mgr Klaudii Nowakowskiej** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Magdalena Małecka

M. Małecka

Dokument  
podpisany przez  
Magdalena Małecka  
Data: 2024.01.16  
07:46:11 CET