

Poznań, 12 maja 2019 r.

dr hab. Elżbieta Bartoszak-Adamska
Zakład Krystalografii
Wydział Chemii UAM
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr. Marcina Moskwy

zatytułowanej

„Wpływ dynamiki alicyklicznych amin na właściwości fizykochemiczne ich hybryd organiczno-nieorganicznych”

Przedstawiona do oceny praca doktorska została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w Zespole Ferroelektryków i Ciekłych Kryształów pod kierunkiem Pani prof. dr hab. Grażyny Bator jako promotora oraz Pani dr Magdaleny Rok pełniącej rolę promotora pomocniczego.

Rosnące zainteresowanie materiałami hybrydowymi wynika z ich właściwości nieliniowych i półprzewodnikowych. Stosowane są one, obok krzemu krystalicznego i nieorganicznych perowskitów, w wydajnych ogniwach fotowoltaicznych, w których następuje przemiana (konwersja) energii promieniowania słonecznego w energię elektryczną. Wyzwaniem dla chemików na całym świecie jest otrzymanie nowych hybryd, które są trwałe w warunkach otoczenia i przyjazne dla środowiska, nie ulegają degradacji pod wpływem światła, a przede wszystkim cechują się dużą wartością przerwy energetycznej między pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa i osiągają rekordową sprawność konwersji energii.

Pan mgr Marcin Moskwa wyznaczył sobie ambitne zadania polegające na syntezie nowych hybryd organiczno-nieorganicznych i ich szerokiej charakterystyce fizykochemicznej. Pracę doktorską realizował w ramach dwóch projektów badawczych (NCN OPUS i MNiSW z Dubną) jako wykonawca, natomiast w grancie MNiSW jako kierownik.

Rozprawę Pana Marcina Moskwy stanowi klasyczna, staranna, 171-stronicowa praca w języku polskim oraz streszczenie po angielsku. Dołączono również wersję elektroniczną oraz 2 krótkie filmy. Bardzo dobrze przygotowane tabele, wykresy i rysunki wzbogacają pracę pod względem wizualnym i w znacznym stopniu ułatwiają czytelnikowi zrozumienie treści. Szczegóły eksperymentalne zawarto w Uzupełnieniu. Bibliografia obejmuje 117 pozycji, głównie oryginalnych publikacji w języku angielskim.

W interesującym i rzeczowym wstępie (14 stron) Autor definiuje hybrydy organiczno-nieorganiczne. Píše o zjawisku ferroelektrycznym, które można zaobserwować w klasach polarnych. Wspomina o nieorganicznych perowskitach halogenowych o ogólnym wzorze AMX_3 , gdzie $A = Li(I), Na(I), K(I), Rb(I), Cs(I)$; $M = Be(II), Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II)$ oraz $Zn(II), Ge(II), Sn(II), Pb(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cd(II)$, natomiast $X = Cl, Br$ lub I . Dalej przechodzi do organicznych perowskitów halogenowych. Porównuje sprawność konwersji energii dla krzemu krystalicznego, perowskitów, krzemu amorficznego, kropek kwantowych i ogniw organicznych w czasie ostatnich 40 lat. Przeprowadzony przez Doktoranta przegląd krytalograficznej bazy danych Cambridge Structural Database (CSD) pokazuje wzrost liczby zdeponowanych struktur hybryd organiczno-nieorganicznych na bazie haloantymonianów(III) i halobizmutanów(III). Przedstawia typy matryc anionowych dla hybryd o następujących wzorach ogólnych: R_2MX_5 , $R_3M_2X_9$, RMX_4 . Różnorodność tych matryc jest imponująca: od piramid MX_5^{2-} , jednostek bioktaedrycznych $M_2X_{10}^{4-}$, tetramerycznych $M_4X_{20}^{8-}$, polimerycznych łańcuchów typu *cis* i *trans* aż po polimeryczne łańcuchy w kształcie schodów, połańdowanej wstęgi czy plastra miodu. Następnie analizuje diagramy konformacyjne dla pierścieni sześćcio-, pięcio- i siedmioczłonowych, wskazując uprzywilejowane pod względem energetycznym konformery. To bardzo dobrze opracowane wprowadzenie czyta się z prawdziwą przyjemnością.

W rozdziale 2 zestawiono wykaz najważniejszych skrótów. W trzecim rozdziale Doktorant wyraźnie nakreśla cele swej pracy. W pierwszej kolejności zamierza otrzymać nowe związki w grupie haloantymonianów (III) i halobizmutanów (III), które zawierają kationy organiczne o dużej dynamice konformacyjnej. Następnie planuje wyhodować kryształy i określić strukturę poszczególnych faz, zbadać wydajność generacji drugiej harmonicznej dla wyłoniionych acentrycznych kryształów, określić stabilność i właściwości elektryczne nowych materiałów, znaleźć zależność między dynamiką kationu a strukturą oraz określić możliwość zastosowania otrzymanych hybryd w optyce nieliniowej czy elektronice.

W części doświadczalnej (rozdział 4) Doktorant w sposób jasny i przejrzysty przedstawia syntezę hybryd organiczno-nieorganicznych, a w Tabeli 4.1 podaje zastosowane metody badawcze dla każdego z otrzymanych związków. Do krótkiego i rzeczowego opisu wykorzystanych technik jest dołączona informacja o udziale mgr. Marcina Moskwy w tych pracach. Samodzielnie wykonał rentgenowską analizę strukturalną monokryształów i dyfraktogramy materiałów polikrystalicznych, analizę i interpretację wyników termicznych (DSC, TGA i DTA), pomiary dielektryczne i przewodnictwa stałoprądowego (dc) oraz widm absorpcyjnych UV-Vis. Pozostałe badania są efektem szerokiej współpracy z następującymi specjalistami: prof. dr. hab. Wojciechem Medyckim z Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu (1H NMR), prof. dr. hab. Janem Baranem z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu (widma IR od 13 do 300 K, widma Ramana w 300 K), prof. dr. hab. A. Miniewiczem z Wydziału Chemii Politechniki Wrocławskiej

(SHG) oraz dr. P. Dopieralskim z Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego (obliczenia teoretyczne).

Najważniejszą i najobszerniejszą część pracy stanowi 98-stronicowy rozdział 5 (Wyniki i dyskusja). W pierwszej kolejności omówione zostały haloantymoniany (III) i halobizmutany (III) z kationem homopiperydyniowym. Doktorant otrzymał cztery takie hybrydy (w tym trzy nowe) o wysokiej stabilności termicznej i bogatym polimorfizmie w fazie stałej:

- $(C_6H_{14}N)_2SbCl_5$ (**HSC**) – 3 fazy, Faza I – *Pnma*, Faza II – $P2_12_12_1$, Faza III – $P2_12_12_1$,
- $(C_6H_{14}N)_2SbBr_5$ (**HSB**) – 4 fazy, Faza I – *Pnma*, Faza IV – $P2_12_12_1$,
- $(C_6H_{14}N)_2(H_3O)BiCl_6$ (**HBC**) -5 faz, Faza I – *C2/m*, Faza II – *C2/m*, Faza III – *C2/c*,
- $(C_6H_{14}N)_2BiBr_5$ (**HBB**) – 2 fazy, Faza I – $P2_1/n$, Faza II – $P2_1/n$.

Stabilność termiczną potwierdziły badania TGA i DTA prowadzone od 300 do 900 K. Natomiast pomiary DSC wykonane w cyklu grzania i chłodzenia pozwoliły na określenie parametrów termodynamicznych przejść fazowych (takich jak temperatura i rodzaj przejścia fazowego, histerezy temperaturowe i wartości zmian entropii) dla wyżej wymienionych hybryd. Uwzględniając diagram fazowy, wykonano pomiary dyfraktometryczne i określono strukturę molekularną i krystaliczną otrzymanych kryształów (z pominięciem fazy II i III dla **HSB** oraz IV i V dla **HBC** z powodu zbliźniaczenia). Mgr Moskwa uporał się z nieuporządkowaniem w sieci krystalicznej spowodowanym zmianami konformacyjnymi kationu homopiperydyniowego.

Pomiary SHG przeprowadzono dla kryształu **HSC** i zaobserwowano drugą harmoniczną o intensywności ok. sześciokrotnie mniejszej niż w przypadku wzorcowej próbki KDP.

Z kolei wyznaczone dla badanych związków wartości przerw energetycznych są typowe dla półprzewodników. Na podkreślenie zasługuje fakt, że przewodnictwo elektryczne **HSC** powyżej 333 K (10^{-6} - 10^{-5} S/m) czyni tę hybrydę potencjalnym materiałem do wykorzystania w optoelektronice. Wyniki badań 1H NMR i dielektrycznych oraz obliczenia teoretyczne wskazują na dynamiczny charakter nieuporządkowania kationów.

Doktorant prowadzi dojrzałą dyskusję naukową i krytycznie odnosi się do wyników strukturalnych przedstawionych w pracy Zhanga i in, w której struktura **HSC** w Fazie I przyjmuje centrosymetryczną grupę przestrzenną *Pnma* z kationami homopiperydyniowymi w pozycji szczególnej tj. na płaszczyźnie symetrii. Zhang przyjął model z płaskim pierścieniem alicyklicznej aminy! Doktorant wykonał rentgenowską analizę strukturalną dla tej fazy w temperaturze 355 K i wyznaczył poprawną strukturę **HSC** z nieuporządkowanym kationem homopiperydyniowym (nieporządek położeniowy o współczynniku obsadzenia atomów równym 0,5).

Drugą grupę analizowanych związków stanowią haloantymoniany (III) z dikationem piperazyniowym:

- $(C_4H_{12}N_2)_2Sb_2Cl_{10} \cdot 2H_2O$ (**PSC**) – 2 fazy, Faza I – $P2_1/n$,
- $(C_4H_{12}N_2)_2Sb_2Br_{10} \cdot 2H_2O$ (**PSB**) – 2 fazy, Faza I – $P2_1/n$.

Hybrydę **PSC** otrzymano w celu zbadania widm 1H NMR do temperatury ciekłego helu oraz widm IR w funkcji temperatury. Wcześniejsza praca Sghaiera i in. obejmowała syntezę, strukturę rentgenowską, pomiary dielektryczne i 1H NMR dla **PSC** tylko do temperatury ciekłego azotu. Z kolei **PSB** jest nową hybrydą otrzymaną przez Doktoranta. Badania Pana Marcina Moskwy pokazały, że **PSC** i **PSB** krystalizują w tej samej grupie przestrzennej ($P2_1/n$) i są izomorficzne. Podobieństwo strukturalne tych związków nie ma jednak odzwierciedlenia we właściwościach fizycznych - **PSC** i **PSB** mają różne właściwości elektryczne.

Trzecią grupę – czyli haloantymoniany (III) i halobizmutany (III) z kationem piperydyniowym otrzymała, scharakteryzowała i przedstawiła w dwóch pracach współautorskich Pani dr Beata Bednarska-Bolek. Magister Moskwa otrzymał cztery poniższe związki w celu sprawdzenia nieliniowych własności optycznych (NLO) za pomocą SHG. Doktorant miał tu duże pole do popisu, ponieważ rozpoznano 5 faz charakteryzujących się niecentrosymetrycznymi grupami przestrzennymi:

- $(C_5H_{12}N)_2SbCl_5$ (**PSC5**) – 3 fazy, Faza I – $Pna2_1$, Faza II – $P2_12_12_1$,
- $(C_5H_{12}N)_2SbBr_5$ (**PSB5**) – 2 fazy, Faza II – $P2_12_12_1$,
- $(C_5H_{12}N)_2BiCl_5$ (**PBC5**) – 2 fazy, Faza II – $Pna2_1$,
- $(C_5H_{12}N)_2BiBr_5$ (**PBB5**) – 2 fazy, Faza II – $P2_12_12_1$.

Najlepszą wydajność SHG wykazuje hybryda **PBC5** (10 krotnie mniejszą niż wzorcowy KDP). Dodatkowo dla **PSC5** wykonano badania termiczne i elektryczne.

Wśród haloantymonianów (III) i halobizmutanów (III) z kationem cyklopentylamoniumowym (czwarta grupa) Pan Marcin Moskwa otrzymał aż sześć nowych, stabilnych hybryd, dla których nie zaobserwował przejść fazowych:

- $(C_5H_{12}N)_2SbCl_5$ (**CSC5**) – faza jednoskośna - $P2_1/c$,
- $(C_5H_{12}N)_2SbBr_5 \cdot 0,33 H_2O$ (**CSB5**) – faza tetragonalna - $P4_22_12$,
- $(C_5H_{12}N)_2BiBr_5 \cdot 0,33 H_2O$ (**CBB5**) – faza tetragonalna - $P4_22_12$,
- $(C_5H_{12}N)_3Sb_2Br_9$ (**CSB9**) – faza heksagonalna - $P6_3/m$,
- $(C_5H_{12}N)_3Sb_2I_9$ (**CSI9**) – faza heksagonalna - $P6_3/m$,
- $(C_5H_{12}N)_3Bi_2I_9$ (**CBI9**) – faza heksagonalna - $P6_3/m$.

Badania rentgenograficzne przeprowadzono dla wszystkich związków (**CSC5**, **CSB5**, **CBB5**, **CSB9**, **CSI9** oraz **CBI9**). O ile pierwszą grupę analizowanych kryształów cechował bogaty polimorfizm, to czwartą grupę zdominował izomorfizm. W strukturze **CSC5** obserwujemy aniony SbCl_5^{2-} w formie zdeformowanej piramidy kwadratowej łączące się w *pseudo* – łańcuchy oraz kationy cyklopentyloamoniowe o konformacji koperty. Dwa kolejne związki **CSB5** i **CBB5** są izostrukuralne. W obu kryształach występują 3 nierównoważne (wynikające ze stechiometrii) kationy cyklopentyloamoniowe A, B, i C. Kationy A i C są uporządkowane i przyjmują konformację kopertową, natomiast kation B jest nieuporządkowany i wyróżnia się konformacją półkrzesła. Również architektura sieci krystalicznej w obu przypadkach jest taka sama - aniony połączone w łańcuchy typu *cis* łączą się za pomocą wiązań wodorowych z cząsteczkami wody, które z kolei oddziałują z kationami cyklopentyloamoniowymi. Autor trafnie zauważa, iż pofałdowany łańcuch z nierównocennym nieuporządkowaniem kationów generuje acentryczność kryształu. Ostatnie trzy hybrydy **CSB9**, **CSI9** oraz **CBI9** są również izostrukuralne. W tych centrosymetrycznych kryształach zarówno kationy cyklopentyloamoniowe o konformacji kopertowej i symetrii C_s jak i aniony $\text{M}_2\text{H}_9^{3-}$ zajmują pozycje specjalne. Wnikliwa analiza strukturalna pozwoliła p. Marcinowi Moskwie odkryć pewne różnice w upakowaniu kryształów **CSB9** i **CSI9**.

Pomiary SHG wykonano dla dwóch hybryd. W przypadku **CBB5** po kilku impulsach lasera Nd następuje rozpad związku. Sukcesem zakończyły się natomiast pomiary dla **CSB5** - intensywność SHG jest porównywalna z tą uzyskiwaną dla wzorca KDP. Również wyniki pomiarów przewodnictwa *ac* i *dc* dla hybryd z grupy czwartej są optymistyczne – wartości przerw energetycznych są typowe dla półprzewodników (0,5-1,1 eV). Najlepsze rezultaty w zakresie przewodnictwa *ac* uzyskano dla **CSC5** i **CBI9**.

Rozdział 6 stanowi bardzo dobre podsumowanie pracy. Szczególnie chciałabym zwrócić uwagę na obszerną Tabelę 6.1, w której Doktorant zawarł najistotniejsze wyniki badań strukturalnych i fizykochemicznych.

Po rozdziale 7 (Uzupełnienie) Pan mgr Marcin Moskwa załączył informacje na temat dorobku naukowego (5 publikacji, 4 postery, jeden referat ustny), uczestnictwa w projektach badawczych, nagrodach, wyjazdach naukowych i działalności na rzecz popularyzacji nauki.

Uwagi

- 1) W rozprawie używano rusycyzmu „analiza rentgenostrukturalna” zamiast poprawnej formy „rentgenowska analiza strukturalna”.
- 2) We wszystkich tabelach i w tekście stosowano zapis liczb typowy dla języka angielskiego.

- 3) W tekście znalazłam kilka błędów edytorskich (tzw. „literówki”). Oto niektóre przykłady:
 - „konformacje” zamiast „konformację” (s. 18, 44, 85, 114, 117, 133),
 - „decyzje” zamiast „decyzję” (s. 45),
 - „geometrie” zamiast „geometrię” (s. 47),
 - „odgrywają kluczową rolę w mechanizm przejścia” (s.60).
 - „w skład badań elektrycznych wchodzi” (s. 69).
- 4) Zdarzają się też niepoprawne określenia, na przykład: „do zbierania refleksów” (s. 33), „atomy wodoru wstawiono” (s. 34), „pomiar X-ray” (s. 40), „kationy homopiperidyniowe są silnie rozporządkowane” (s. 49), „odległości wiązań” (s. 59), „obserwowany narost przenikalności elektrycznej” (s. 90), „charakteryzacja fizykochemiczna kryształów” (s. 157).
- 5) Na stronie 59 zamiast „kąt typu *cis*” można użyć zwrotu „konformacja *cis*”.
- 6) Podpis pod rys. 5.8 na stronie 53 powinien zaczynać się od określenia „Asymetryczna część komórki elementarnej” zamiast „Asymetryczna część sieci krystalicznej”.
- 7) We wzorach na konwencjonalny i ważony czynnik rozbieżności litery „o” i „c” zapisujemy w indeksie dolnym.
- 8) Brak jednostki dla kąta walencyjnego Bi-Br5-Biⁱⁱ (s. 61).
- 9) Na rys. 5.22 (s. 87) na osi rzędnych zamiast omega powinien być epsilon prim czyli część rzeczywista zespolonej przenikalności elektrycznej dla hybryd **PSC**.

Wypunktowane błędy i usterki nie umniejszają wartości pracy, która została napisana bardzo starannie i poprawnym językiem.

Pytania

- 1) Dlaczego pomiar dyfraktometryczny dla **CBB5** nie został wykonany w 100 K, jak to uczyniono dla pozostałych kryształów z tej grupy (**CSC5**, **CSB5**, **CSB9**, **CSI9** oraz **CBI9**)?
- 2) Dlaczego wartość R_{int} jest tak wysoka dla **CBB5**?
- 3) Dlaczego nie wykonano pomiarów SHG dla **HSB**, mimo iż postulowano dla Fazy IV grupę przestrzenną $P2_12_12_1$?

Podsumowanie

Rozprawę doktorską Pana mgr. Marcina Moskwy oceniam bardzo wysoko zarówno pod względem merytorycznym jak i redakcyjnym. Doktorant podjął się bardzo ambitnych zadań, których realizacja wymagała szerokiej wiedzy chemicznej, poznania wielu technik analizy instrumentalnej i umiejętnej współpracy z kilkoma grupami badawczymi. Wszystkie cele badawcze zostały zrealizowane.

Najważniejszymi osiągnięciami tej pracy doktorskiej są:

- synteza 11 nowych hybryd organiczno-nieorganicznych i ich kompleksowa charakterystyka za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej, metod termicznych, teoretycznych oraz spektroskopii dielektrycznej, IR, UV-Vis, ^1H NMR oraz SHG,
- otrzymanie pięciu hybryd wcześniej opisanych w literaturze w celu uzupełnienia danych o ich właściwościach fizykochemicznych,
- wskazanie uprzywilejowanych typów podsieci anionowej: izolowane bioktaedry, *pseudo*-łańcuchy i łańcuchy typu *cis*,
- potwierdzenie dynamiki pierścieni cyklicznych za pomocą spektroskopii dielektrycznej oraz ^1H NMR,
- zaproponowanie mechanizmów przemian fazowych,
- określenie właściwości półprzewodnikowych otrzymanych hybryd,
- wyodrębnienie 7 związków o właściwościach nieliniowych optycznie.

Rozprawa doktorska Pana mgr. Marcina Moskwy zasługuje na **wyróżnienie** z kilku powodów:

1. Bardzo ważna i aktualna tematyka badawcza.
2. Szerokie spektrum badań.
3. Otrzymano nowe materiały o właściwościach półprzewodnikowych.
4. Wnikliwa analiza wyników i dojrzała dyskusja.
5. Szczególna dbałość o estetykę pracy.
6. Na podkreślenie zasługuje fakt, że spora część wyników przedstawionych w rozprawie została opublikowana w renomowanych czasopismach naukowych:

a) „*Investigations of organic-inorganic hybrids based on homopiperidinium cation with haloantimonates (III) and halobismuthates (III). Crystal structures, reversible phase transitions, semiconducting and molecular dynamic properties*”, *Dalt. Trans.*, 2018, **47**, 13507-13522, w której Marcin Moskwa jest pierwszym i korespondencyjnym autorem.

Pozostali autorzy to Grażyna Bator, Magdalena Rok, Wojciech Medycki, Andrzej Miniewicz i Ryszard Jakubas.

b) „ *X-ray structure and investigation of molecular motions by dielectric, vibrational and ^1H NMR methods for two organic-inorganic hybrid piperazinium compounds: $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2[\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2[\text{Sb}_2\text{Br}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”*, Mater. Res. Bull., 2018, **104**, 202-211. **Marcin Moskwa**, Grażyna Bator, Anna Piecha-Bisiorek*, Ryszard Jakubas, Wojciech Medycki, Agnieszka Ciżman, Jan Baran.

W konkluzji stwierdzam, że przedłożona praca z nawiązką spełnia wszystkie warunki przewidziane Ustawą dla prac doktorskich i składam wniosek do Rady Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie Pana Mgr. Marcina Moskwy do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz **wyróżnienie** rozprawy.

E. Bartoszak-Adamska