



**UMCS**  
UNIWERSYTET NARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ  
W LUBLINIE

prof. dr hab. Barbara Gawdzik  
Wydział Chemii, Katedra Chemii Polimerów  
ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin,  
barbara.gawdzik@mail.umcs.pl

26.02.2024

## **RECENZJA**

**osiągnięć naukowych dr inż. Moniki TRZEBIATOWSKIEJ**

**w postępowaniu habilitacyjnym pt.**

**„Polimery koordynacyjne oparte na ligandach z wiązaniami wielokrotnymi:**

**przejścia fazowe porządek-nieporządek oraz właściwości zależne od  
temperatury”**

Recenzja została opracowana na podstawie pisma Przewodniczącego Rady Doskonałości Naukowej (DRKN.Z6.400.243.2023), powołującego część składu komisji habilitacyjnej dr inż. Moniki Trzebiatowskiej i Uchwały Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu z dnia 8 grudnia 2023 roku, w sprawie powołania komisji habilitacyjnej i podjęcia czynności recenzenta.

W recenzji przyjąłam kryteria wynikające z ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2023.0.742), Rozdział 3a. Szczegółowe zasady nadawania uprawnień do nadawania stopnia doktora i doktora habilitowanego. Wykorzystałam także wskazówki zawarte w Poradniku, ogłoszonym przez Radę Doskonałości Naukowej w sprawie postępowania dotyczącego nadawania stopnia doktora habilitowanego (ostatnia aktualizacja 9 sierpnia 2023 r.).

Recenzja obejmuje ocenę dorobku naukowego Pani dr Moniki Trzebiatowskiej, ze szczególnym uwzględnieniem osiągnięcia naukowego pt.: „Polimery koordynacyjne oparte na ligandach z wiązaniami wielokrotnymi: przejścia fazowe porządek-nieporządek oraz właściwości zależne od temperatury”. Została sporządzona na podstawie materiałów przygotowanych przez Kandydatkę.

## **I. Dane ogólne o Kandydatce**

Dr inż. Monika Trzebiatowska pracuje na stanowisku adiunkta w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu w Oddziale Spektroskopii Optycznej. Tytuł magistra inżyniera chemii uzyskała w 2002 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. W 2007 r. obroniła pracę doktorską pt.: „Zależności między strukturami dyfrakcyjnymi a widmami oscylacyjnymi kryształów kompleksów aminokwasów z kwasami nieorganicznymi i halogenkami metali”, której promotorem był prof. dr hab. Jan Baran. Stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii nadała Jej Rada Naukowa Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

W latach 2007-2011 była zatrudniona na stanowisku asystenta w Instytucie Chemii Fizycznej i Teoretycznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Od lutego 2010 r. do grudnia 2011 r. przebywała na stażu podoktorskim w grupie prof. Jamesa Swarta na University of Free State, Bloemfontein, RPA a od lutego 2012 do listopada 2012 na stażu w Instytucie Fizyki Stosowanej na Uniwersytecie w Bernie w grupie kierowanej przez prof. Thomasa Feurera. We wrześniu 2015 r. została zatrudniona na stanowisku adiunkta w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

## **II. Ocena osiągnięć naukowych, stanowiących znaczny wkład w rozwój dyscypliny**

W skład dorobku naukowego dr inż. Moniki Trzebiatowskiej wchodzi 45 artykułów naukowych, z czego 40 artykułów opublikowano w czasopiśmie z IF. 35 artykułów zostało opublikowanych po doktoracie. Ponadto, Kandydatka posiada 2 artykuły opublikowane w materiałach pokonferencyjnych oraz 25 prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Liczba cytowań, według bazy Web of Science, wynosi 546 a indeks Hirscha  $h = 15$ .

Analiza dokumentacji załączonej przez Kandydatkę wskazuje, że dr inż. Monika Trzebiatowska rozpoczęła działalność naukową już w czasie studiów doktoranckich. W trakcie pobytów na stażach podoktorskich włączyła się w nurt badań realizowanych w University of Bern (Szwajcaria) i University of Free State (RPA), poznając techniki charakteryzowania powierzchni ciał stałych. Później, uczestniczyła w realizacji krajowych projektów naukowych, przyznanych Instytutowi Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN: „Spektroskopia oscylacyjna kryształów związków glicyny i innych aminokwasów ze szczególnym uwzględnieniem kryształów typu TGS” – umowa nr 7 T09A 014 20; „Kryształy związków aminokwasów z solami i kwasami nieorganicznymi” – umowa nr 3 T09A 112 29; „Synteza i właściwości fizykochemiczne związków metaloorganicznych typu MOF o mieszanej walencyjności” – umowa nr 2013/11/B/ST5/01058; „Mechanizmy przemian fazowych i właściwości fizykochemiczne wybranych związków metaloorganicznych krystalizujących w strukturze perowskitu” – umowa nr

2017/25/B/ST5/00160; „Synteza i właściwości fizykochemiczne halogenków ołowiu zawierających w strukturze protonowaną metylohydrazynę: trójwymiarowe i warstwowe perowskity o przestrajalnych właściwościach optoelektrycznych” – umowa nr 2019/35/B/ST5/000043 a także w projekcie realizowanym przez Politechnikę Wrocławską pt.: „Kryształy molekularne w zastosowaniu do urządzeń techniki technologii terahercowej” – umowa nr N N515 537238. Brała również udział w projekcie EU (contract No RII3-CT-2004-506008) “Integrating Activity on Synchrotron and Free Electron Laser Science”, w trakcie którego prowadziła badania warstw metalicznych metodami fotoemisji (XPS) i spektroskopii elektronów Augera (AES) w Aarhus Universty (Dania).

### III. Ocena osiągnięcia naukowego

Ze swojego dorobku po doktoracie, dr inż. Monika Trzebiatowska wyodrębniła 8 artykułów naukowych, które wchodzą w skład osiągnięcia i stanowią podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego. Zbiór tych artykułów (oznaczonych w Autoreferacie jako poz. H1 – H8) nosi wspólny tytuł „Polimery koordynacyjne oparte na ligandach z wiązaniami wielokrotnymi: przejścia fazowe porządek-nieporządek oraz właściwości zależne od temperatury”.

Artykuły zostały opublikowane w latach 2019-2021 a ich sumaryczny IF wynosi 35,822. Wszystkie opublikowano w czasopiśmie z IF. Wśród 8 prac, 1 jest samodzielna a w 5 dr inż. Monika Trzebiatowska jest pierwszym lub korespondencyjnym autorem. Do cyklu publikacji habilitacyjnych Kandydatka włączyła 3 artykuły, które mają 7, 8 lub nawet 10 autorów, co oznacza, że udział dr inż. Moniki Trzebiatowskiej w ich powstaniu nie mógł być znaczący.

Przedmiotem badań Kandydatki były polimery koordynacyjne połączone ligandami posiadającymi wiązania wielokrotne, takie jak azydki, cyjanki i dicyjaniany. Swoją strukturą związki te przypominają perowskity. Typowa struktura krystaliczna perowskitu o wzorze  $ABX_3$  składa się: z kationów metali A (zwykle litowców lub berylowców), jonów metali B ( $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) o liczbie koordynacyjnej równej 6, które są skoordynowane przez aniony X ( $HCOO^-$ ,  $N_3^-$ ,  $CN^-$ ,  $N(CN)_2^-$ ), tworzące zniekształcone ośmiościany. Aniony służą jako mostki pomiędzy sąsiednimi jonami metali. Kationy A, znajdujące się wewnątrz wnęk, ulegają rozporządkowaniu w określonej temperaturze, co prowadzi do pojawienia się interesujących właściwości pod wpływem zmian temperatury.

Badaniu struktury polimerów koordynacyjnych z ligandami azydowymi poświęcone są prace H1, H2 i H5. W pracy H1 Kandydatka ustaliła strukturę krystaliczną polimerów, należących do klasy perowskitów, z kationami dimetyloamoniowymi (DMA). Stwierdziła, że w fazie wysokotemperaturowej, kryształy zbudowane są z kationów kadmu połączonych siecią jonów azydowych, tworzących trójwymiarową sieć z pseudoregularnymi klatkami, zawierającymi pojedyncze kationy  $DMA^+$ . W tych

warunkach należą one trygonalnej grupy przestrzennej R-3. Natomiast w fazie niskotemperaturowej tworzy się struktura centrosymetryczna trójskośna P-1 i pojawia się nieporządek związany z położeniem DMA<sup>+</sup>.

W pracy H2 przedstawiła wyniki otrzymane metodą spektroskopii wibracyjnej, potwierdzające istnienie przejść fazowych w perowskitach, zawierających kationy manganu połączone siecią jonów azydkowych (Mn(N<sub>3</sub>)). Oprócz DMA, badała także struktury z kationami tetrametyloamoniowymi (TeMA). Kandydatka wykazała, że mechanizmy przejść fazowych w tych kryształach są złożone i wiążą się ze znacznym udziałem procesów porządek-nieporządek, wywołanych ruchami sieci manganowo-azydkowej.

Natomiast praca H5 dotyczyła materiałów o charakterze podwójnych perowskitów z jonami Cr<sup>3+</sup> a kationem organicznym był jon metyloamoniowy (MA). Kandydatka zauważyła, że niezależnie od tego czy w układzie występują jony Na<sup>+</sup> czy K<sup>+</sup> związki są izostrukturne a ich struktura zmienia się w ten sam sposób pod wpływem ogrzewania. Dzięki badaniom spektroskopowym, Kandydatka doszła do wniosku, że główną przyczyną przemian fazowych w obu kryształach był porządek-nieporządek organicznych kationów, po którym w fazie wysokotemperaturowej następowało porządkowanie, polegające na zatraskiwaniu się mostków azydkowych w nowych pozycjach.

Badania dotyczące układów z ligandami cyjankowymi Kandydatka przedstawiła w artykułach H3, H4 i H6. Praca H3 poświęcona jest związkowi krystalizującym w układzie podwójnych perowskitów, o wzorze FA<sub>2</sub>MK(CN)<sub>6</sub>, gdzie FA oznacza kation formamidynowy a M = Fe<sup>3+</sup> lub Co<sup>3+</sup>. Kandydatka zaobserwowała, że obydwa materiały są izomorficzne i przyjmują tę samą strukturę krystaliczną zarówno w fazie nisko- jak i wysokotemperaturowej. Krystalizują w trójskośnej, centrosymetrycznej grupie przestrzennej P-1 z trójwymiarową siecią połączeń metal-cyjanek. Ich struktura jest faktycznie bliska strukturze perowskitu, w którym do jonów K<sup>+</sup> koordynują atomy azotu a formamid znajduje się w lukach sieci koordynacyjnej. W niskiej temperaturze, kationy FA znajdujące się w pseudoregularnych wnękach kryształu są uporządkowane i zakotwiczone dzięki wiązanom wodorowym, natomiast w fazie wysokotemperaturowej, kationy FA obracają się swobodnie wokół centralnego atomu C. Dzięki badaniom spektroskopowym, doszła do wniosku, że przemiana fazowa jest tu głównie związana z ruchami kationów organicznych a nie z siecią cyjankową.

Strukturę podwójnego perowskitu posiadają także układy z kationami metyloamoniowymi (MA), przy czym przejścia fazowe zachodzą gdy w strukturze znajduje się MA, TMA i TeMA a dla DMA struktura pozostaje niezmienną [H6].

W przypadku cyjanków z pirolidyną Pyr<sub>2</sub>KM(CN)<sub>6</sub>, gdzie M = Co lub Fe, pomimo tej samej stechiometrii, symetria kryształów jest inna ze względu na wielkość cząsteczek Pyr i tworzy struktury

filarowo-warstwowe z kanałami, wypełnionymi przez  $\text{Pyr}^+$ [H4]. W efekcie powstaje polimer jednowymiarowy nieorganiczny a pomiędzy łańcuchami znajduje się pirolidyna. Analiza jego struktury pozwoliła dostrzec ciekawą asymetryczną koordynację potasu: z jednym atomem Fe sfera koordynacyjna potasu dzieli naroża a z drugim ma wspólne ściany. Niezależnie od tego czy związki zawierają Co czy Fe, krystalizują w układzie jednoskośnym, chociaż badania DSC potwierdziły wpływ podstawienia. Wyniki badań spektroskopowych i przenikalności dielektrycznej, pozwoliły Kandydatce na wysnucie hipotezy, że przemiany fazowe w tych związkach wywołane są pseudorotacją kationu organicznego i ruchami pozapłaszczynowymi jego atomów, po których kolejno następuje zatrzaśnięcie mostków cyjankowych, co również potwierdziły regularne zmiany między stanami nisko- i wysoko-dielektrycznymi.

Artykuł H7 dotyczy uwodnionych związków z ligandami dicyjanamidowymi (dca). Związki, w których  $M = \text{Mn}, \text{Co}$  lub  $\text{Ni}$  z kationami benzylotrimetyloamoniowymi ( $\text{BeTriMe}$ ), krystalizują w podobny sposób, tworząc warstwowe struktury krystaliczne, z mostkami  $M\text{-dca}$ . Cząsteczki wody koordynują do kationów  $\text{Mn}, \text{Co}$  lub  $\text{Ni}$  a kationy organiczne  $\text{BeTriMe}^+$  znajdują się pomiędzy warstwami [H7]. Natomiast w H8, Kandydatka opisała struktury układu  $\text{BeTriMe-Cd-dca}$ . Stwierdziła, że związek krystalizuje w rombowej (nie ortorombowej - jak zapewne omyłkowo napisała w aaautoreferacie) grupie przestrzennej  $\text{Cmc2}_1$  a poniżej temperatury przemiany fazowej (268 K) przechodzi w jednoskośną  $\text{P2}_1$ . W temperaturze pokojowej tworzy bardzo interesującą strukturę, w której każdy atom  $\text{Cd}$  jest koordynowany sześcioma ligandami dca, z których trzy tworzą potrójny mostek dca z innymi  $\text{Cd}$ . W efekcie powstają łańcuchy, połączone jonami  $\text{BeTriMe}^+$ , które układają się jodełkę. Struktury tworzą odbicia lustrzane, w których atomy azotu z nieuporządkowanych mostków dca są rozdzielone. Poniżej temperatury przemiany fazowej tworzy się pojedyncza struktura, w której mostki dca porządkują się.

Artykuł H8 zawiera także interesujące właściwości materiałów opartych na dicyjanamidzie ( $\text{BeTriMeCd}$ ). Kandydatka zaobserwowała, że związek wykazywał intensywną emisję przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 266 nm. Kolor i intensywność tej emisji wykazywały zależność od temperatury, co zdaniem Autorki wskazuje na potencjalne zastosowania, np. w bezdotykowych pomiarach temperatury.

Przy opisie struktur badanych związków, Kandydatka nie mogła pominąć roli wiązań wodorowych. Kandydatka udowodniła mi., że w strukturze azydków z kationami DMA i TMA [H2], wiązania wodorowe odgrywają rolę jedynie w przypadku kryształu z DMA, powstając na skutek oddziaływań grupy  $\text{NH}$  z  $\text{DMA}^+$  i końcowym atomem  $\text{N}$  azydku.

Podsumowując, należy stwierdzić, że artykuły, wchodzące w skład osiągnięcia naukowego dr inż. Moniki Trzebiatowskiej są powiązane tematycznie. Zaprezentowana problematyka jest aktualna. Trochę

dziwi fakt, że w skład osiągnięcia wchodzi prace z bardzo wąskiego przedziału czasu (lata 2019-2021), podczas gdy od doktoratu Kandydatce upłynęło 17 lat. Z drugiej strony, mam wrażenie, że impulsem do złożenia habilitacji były wyniki uzyskane w projekcie „Mechanizmy przemian fazowych i właściwości fizykochemiczne wybranych związków metaloorganicznych krystalizujących w strukturze perowskitu”, którego była pomysłodawcą i wykonawcą.

Niewątpliwymi osiągnięciami Kandydatki było wytworzenie kryształów do kilku artykułów, ustalenie struktury związków opisanych w H1, H2, H3, H4 i H8 i wykorzystanie możliwości spektroskopii oscylacyjnej do wyjaśnienia przyczyn i przebiegu przejść fazowych. Z dokumentacji wynika, że Kandydatka wytworzyła kryształy również do publikacji H5 i H6 ale nie podała żadnych informacji odnośnie badania struktury tych związków. Również nie wiadomo kto ustalił strukturę związków opublikowanych w H7.

Należy także dodać, że dr inż. Monika Trzebiatowska w 2023 r. zdała egzamin kwalifikacyjny i została polskim rzecznikiem patentowym. W moim odczuciu jest to fakt zasługujący na szczególne podkreślenie.

#### **IV. Ocena działalności dydaktycznej i organizacyjnej**

Wprawdzie o nadaniu stopnia naukowego decydują osiągnięcia naukowe a nie działalność dydaktyczna czy popularyzatorska ale dla dopełnienia obrazu aktywności zawodowej należy odnieść się do innych typów działalności Kandydatki. Z tytułu zatrudnienia w jednostce PAN, dr inż. Monika Trzebiatowska nie prowadzi działalności dydaktycznej ale posiada pewne doświadczenia z okresu zatrudnienia na stanowisku asystenta naukowo-dydaktycznego Instytucie Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej. W tamtym czasie prowadziła ćwiczenia laboratoryjne z fizyki, chemii fizycznej i metod spektroskopowych. Sprawowała także opiekę na studentami wykonującymi swoje prace licencjackie. Miała także udział w przygotowaniu podręcznika „Chemia Fizyczna 3. Obliczenia fizykochemiczne”, wydanego przez PWN w 2010 r. Była bowiem autorem rozdziału „Właściwości elektryczne, optyczne i magnetyczne cząsteczek”.

#### **V. Ocena końcowa**

Podsumowując należy stwierdzić, że Kandydatka posiada dorobek naukowy uprawniający do ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne. Dr inż. Monika Trzebiatowska jest uznaną specjalistką w dziedzinie badania struktury ciał stałych. Uważam, że prowadzi badania na wysokim poziomie a uzyskane przez Nią wyniki znacząco wpływają na rozwój dyscypliny.

Na podstawie oceny osiągnięcia naukowego jak i pozostałego dorobku naukowego, uważam że dr inż. Monika Trzebiatowska spełnia wymagania określone w art. 219 ust. 1 pkt 2 Prawa o szkolnictwie wyższym i nauce, dotyczące nadania stopnia doktora habilitowanego i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o nadanie stopnia doktora habilitowanego dr inż. Monice Trzebiatowskiej w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Gamin', is positioned to the right of the main text block.