

Kraków 2024.01.28

Prof. dr hab. Janusz Szklarzewicz
Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego
Ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

Ocena osiągnięcia naukowego

„Polimery koordynacyjne oparte na ligandach z wiązaniami wielokrotnymi: przejścia fazowe porządek-nieporządek oraz właściwości zależne od temperatury ”
oraz całokształtu dorobku naukowego dr inż. Moniki Trzebiatowskiej

Pani dr inż. Monika Trzebiatowska studia magisterskie ukończyła w 2002 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem profesora J. Biernata w Zakładzie Technologii Chemicznej. Praca magisterska była zatytułowana „Synteza makrocyklicznych eterów koronowych pochodnych 2,5-dimerkapto-1,3,4- tiadiazolu i badanie ich zdolności kompleksujących w jonoselektywnych elektrodach membranowych”. Praca doktorska pt. „Zależności między strukturami dyfrakcyjnymi a widmami oscylacyjnymi kryształów kompleksów aminokwasów z kwasami nieorganicznymi i halogenkami metali” została obroniona w 2007 r. pod kierunkiem prof. J. Barana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu w Zakładzie Spektroskopii Molekularnej. W tym też roku zostaje zatrudniona na stanowisku asystentki w Instytucie Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Wydziału Chemii, Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem prof. M. Szostak. Będąc asystentką odbywa staż podoktorski (2010-2011, 23 miesiące) w grupie prof. J. Swartsa (Department of Chemistry, University of the Free State, Bloemfontein, RPA) a następnie (2012 r, 10 miesięcy) w grupie prof. T. Feurera (Institute of Applied Physics, Bern University, Berno, Szwajcaria). Od 2015 r. Pani Monika Trzebiatowska pracuje w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu w Oddziale Spektroskopii Optycznej pod kierunkiem prof. Mirosława Mączki. Wniosek związany z procedurą nadania stopnia doktora habilitowanego, w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne, złożyła 6-go września 2023 roku.

Ocena dorobku naukowego

W skład rozprawy habilitacyjnej wchodzi w sumie **8 publikacji** opublikowanych w czasopiśmie o IF > 3.23 (o **sumarycznym IF = 35.822**) cytowanych już 109 razy (prace pochodzą z lat 2019-2021). **Sumaryczny dorobek habilitantki to 45 publikacji** (8 przed doktoratem) **cytowanych łącznie 553 razy (Scopus), indeks H = 15**. Pani dr Trzebiatowska uczestniczyła w 25 międzynarodowych konferencjach naukowych, przy czym tylko 3 razy były to wystąpienia ustne. Jest autorką rozdziału w książce pt. „Elektryczne, optyczne i magnetyczne właściwości cząsteczek” t.3, ed. K. Pigoń i Z. Ruziewicz, PWN, Warszawa. Była też współorganizatorką 4 konferencji: International Conference on Molecular Spectroscopy (2003, 2005) i Konwersatorium

Krystalograficznego (2004, 2005). Była też zapraszana do recenzowania publikacji w czasopismach naukowych takich jak: Spectrochimica Acta A, Journal of Molecular Structure, Journal of Solid State Chemistry, Journal of Raman Spectroscopia, Journal of Cooperative Chemistry, Journal of Materials Chemistry C, Vibrational Spectroscopic, Dalton Transactions, Journal of Physical Chemistry C i inne.

Pani Trzebiatowska uzyskała kilka stypendiów w tym: Scientific Exchange Program (Sciex) ufundowane przez Konferencję Rektorów Szwajcarskich Uniwersytetów, 2012, Berno, Szwajcaria, Innovation Postdoctoral Fellowship, 2010-2011, Bloemfontein, Republika Południowej Afryki, Postdoctoral Fellowship finansowany przez SASOL, 2010-2011, Bloemfontein, Republika Południowej Afryki, oraz stypendium dla najlepszego doktoranta finansowane przez Unię Europejską, 2005-2006, oraz stypendium za wybitne osiągnięcia naukowe ufundowane przez Politechnikę Gdańską, 2002, Gdańsk, Polska.

Publikacje wchodzące w skład habilitacji są wieloautorskie (do 10-ciu współautorów), jedynie jedna publikacja jest monoautorska a dwie z jednym współautorem. W 6-ciu publikacjach jest pierwszym autorem/autorem korespondencyjnym. Należy jednak zaznaczyć, że Habilitantka wydaje się mieć we wszystkich 6-ciu publikacjach H1-H6 dominującą rolę o czym świadczy fakt, że jest w nich autorem korespondencyjnym i/lub pierwszym autorem. Jedynie w publikacjach H7 i H8 jej udział jest mniejszy, jednak uważam, że w dalszym ciągu te publikacje, jako pasujące do ogólnego schematu, w dużej mierze są osiągnięciem naukowych Habilitantki. Jeżeli chodzi o oświadczenia współautorów, to generalnie nie budzą one moich wątpliwości i nie zauważyłem nakładania się oświadczeń Pani Trzebiatowskiej z oświadczeniami współautorów (widać rozdział odpowiedzialności w publikacjach).

Oceniając powyższe wskaźniki scjentometryczne należy stwierdzić, że wszystkie prace opublikowane po doktoracie są publikacjami w bardzo dobrych czasopismach naukowych, o czym świadczy nie tylko ranga samych czasopism ale i sumaryczny, bardzo wysoki IF. Z drugiej strony liczba publikacji jest mała, zwłaszcza jak na długi okres pracy (średnio 2,3 publikacji rocznie). Przy pracach bardzo wieloautorskich, gdzie każdy współautor wnosi swój niebagatelny wkład w publikację, nie jest to liczba imponująca, oczekiwałbym raczej wartości w okolicach 4 publikacji rocznie. Oczywiście długie wyjazdy zagraniczne mogą skutkować zmniejszeniem liczby publikacji i skutkują zwyczajowo spadkiem wskaźników, przynajmniej w krótkim okresie, jednak wyjazdy odbywały się do lat 2015, więc ich wpływ na liczbę publikacji powinien być pozytywny. Liczba publikacji, zwłaszcza w przypadku pracowników PAN powinna być znacząco wyższa niż w uczelniach prowadzących intensywną dydaktykę.

Tematyka pracy habilitacyjnej jest zdecydowanie odmienna od tematyki pracy magisterskiej i doktorskiej, choć część stosowanych technik jest podobna, co jest bardzo dobrą tendencją, że znane techniki badawcze i nabyte umiejętności pomiarowe jak i interpretacyjne stosuje się do nowych układów. Badania związane są ze związkami kompleksowymi posiadającymi ligandy cyjanowe, dicyjanamidowe lub azydkowe (układy homoleptyczne), tworzącymi układy polimeryczne z wykorzystaniem w/w ligandów jako mostków. Ligandy azydkowe, jako ligandy liniowe i dodatkowo przewodzące prąd są stosowane bardzo często, zwłaszcza w badaniach nad procesami transferu elektronu (dla np. rozróżnienia przeniesienia zewnątrzferowego od wewnątrzferowego), ligandy cyjanowe stosowane są powszechnie w badaniach nad pochodzeniem życia na Ziemi, układach wykazujących ciekawe właściwości magnetyczne itp. Oba ligandy jak i kompleksy z ich udziałem badane są od początku chemii koordynacyjnej, choć ciągle są frapującym przedmiotem badań.

W pierwszych 3 pracach (H1, H2 i H5) badano kompleksy azydkowe Cd(II), Mn(II) i Cr(III) o ogólnym wzorze anionu $[M(N_3)_6]^{4-3-}$. O dziwo Autorka stosuje różny zapis wzorów związków (np. dla Cd i Mn to $K[M(N_3)_3]$ zamiast $\{K[M(\mu-N_3)_3]\}_n$ natomiast dla Cr zapis jak dla układu monomerycznego $K_2K'[Cr(N_3)_6]$, gdzie K, K' oznaczają kationy jedno dodatnie, a M oznacza metal bloku d). Oczywiście struktury tych dwóch typów soli (M^{2+} i M^{3+}) są zupełnie inne, gdyż w przypadku Cd i Mn mamy do czynienia z rzeczywistymi polimerami połączonymi mostkami N_3^- , podczas gdy dla Cr(III) są to aniony połączone słabym oddziaływaniem elektrostatycznym z kationami K^+ (brak mostków azydkowych), choć struktury przypominają układy perowskitowe. Bardzo nie podoba mi się formułowanie wzoru kompleksu z kationem (K^+ = sód lub potas) wewnątrz sfery koordynacyjnej, typowe dla naukowców zajmujących się podobnymi związkami. Układ kompleksowy (jon, cząsteczka obojętna) powinien historycznie odróżniać się właściwościami od „zwykłych” soli, m.in. nie powinien w roztworze dysocjować z uwalnianiem jonów kompleksowych, tutaj kation potasowy pod tym względem niczym nie różni się od typowych kationów połączonych wiązaniem jonowym. Ale może jestem „starej daty” naukowcem. Struktury soli w dużej mierze przypominają strukturę błękitu pruskiego i jego analogów. Kationy organiczne lokują się w lukach sieci, co powoduje, że mają one ułatwione możliwości rotacji i drgań, co skutkuje przemianami fazowymi badanych układów. Np. w pracy H1 wykazano, że porządkowanie ułożenia kationów DMA^+ jest odpowiedzialne za przemianę fazową z anomalną zmianą stałej dielektrycznej. Udało się również wprowadzić jony Mn(II), które pozwoliły nie tylko na ich detekcję spektroskopią EPR, ale i wykazać ich symetrię oktaedryczną. Jest to ciekawy aspekt wykorzystania tworzenia niestechiometrycznych związków do wyznaczenia struktury innego metalu drogą pośrednią. Badania te następnie zostały rozwinięte w pracy H2, gdzie badano kompleks manganu(II), tutaj zastosowano nie tylko kation DMA^+ ale i kation symetryczny, TMA^+ (bardziej typowe oznaczenie to Me_4N^+). Badania widm IR i R w różnych temperaturach pozwoliły nie tylko na badanie przejść fazowych, ale i pozwoliło znaleźć nowe typy oddziaływań, pominięte w pracy H1. Podobną technikę zastosowano w badaniach kompleksu Cr(III) – praca H5. Zmiana fazowa spowodowała zmianę grupy punktowej kryształów i np. zmianę właściwości luminescencyjnych związków z kationem TMA^+ . Dodatkowo, wykazano obecność jonu chromu w otoczeniu o niższej symetrii niż oktaedryczna. Ponieważ Cr(III) nie może wykazywać efektu Jahn'a-Tellera należałoby w przyszłości sprawdzić skąd taka domieszka może znajdować się w badanych próbkach.

W grupie kompleksów cyjanowych pojawiają się 3 publikacje opisujące ich właściwości (H3, H4 i H6). Są to doskonale znane od początków chemii koordynacyjnej kompleksy heksacyjanowe Fe(III) i Co(III) (H3 i H4) tym razem łączące się z mieszanymi kationami, K^+ (lub Na^+) i kationami organicznymi typu formamidyna. Tutaj zdecydowanie nie podoba mi się wzór $(CH_2)_4NH_2^+$ który sugeruje, że cztery grupy CH_2 są dołączone do azotu, podczas, gdy jest to związek $C_4H_8NH_2^+$ (pięcioczłonowy cykliczny z azotem w pierścieniu). Nigdy nie zdarzyło mi się widzieć np. zapisu benzenu jako $(CH)_6$, choć formalnie jest to cykliczny polimer układu CH. Kationy organiczne lokowane są, podobnie jak w przypadkach kompleksów z ligandami azydowymi, w lukach sieci krystalicznej anionów. Kompleksy heksacyjanowe pierwiastków *d*-elektronowych, w tym badane przez habilitantkę, są izomorficzne. Podobnie jak w kompleksach azydowych, w lukach struktury lokują się kationy organiczne, podczas gdy kationy litowców oddziałują z ligandami cyjanowymi tworząc mniej więcej liniowe układy Me-CN-K-NC-Me. Obecność niesymetrycznych kationów organicznych, jak również słabych oddziaływań potas-azot skutkuje ich nieuporządkowaniem i obecnością przejść fazowych w zależności od temperatury. Ciekawym przykładem jest tu sól z kationem pirolidyniowym.

Badając przejścia fazowe, wykazano, że w kompleksach cyjanowych, zamiana Fe na Co jest praktycznie niezauważalna dla kationów formamidynowych, jeśli chodzi o temperaturę przejścia fazowego, zmianę przenikalności dielektrycznej czy stratność dielektryczną. Jediną zmianę jaką zaobserwowano to zmiany pasm w widmach IR i R, co wskazuje, że zmiany te nie mają wpływu na wyżej opisane właściwości. Tak więc wpływ kationu organicznego był tutaj marginalny. Natomiast dla kationu pyr^+ zaobserwowano zmianę temperatury przejścia fazowego o 20°C , co wskazuje na wpływ metalu. Zastanawiające jest, że Autorzy publikacji nie brali pod uwagę efektu Jahn'a-Teller'a, który powinno się obserwować dla niskospinowych kompleksów Co(III). Trzeba pamiętać, że efekt ten, o ile niewidziany przez technikę rentgenowską przy wyznaczaniu struktury, daje swój znaczący wpływ na widma elektronowe, IR i R. Dla kompleksów Cr(III) z ligandami azydowymi wykazano, że zamiana kationu Na^+ na K^+ wpływa, choć w bardzo niewielkim stopniu, na właściwości badane w pracach. Zmiany te wyjaśniono bardziej zwartą strukturą kation-anion dla sodu, co ogranicza ruchy kationów organicznych w lukach sieci krystalicznej. Dla kompleksów z ligandami dicyjanamidowymi, ze względu na różnice w strukturach soli Mn, Ni i Co obserwuje się bardziej skomplikowane zachowanie wraz ze zmianami temperatury. Ponownie w autoreferacie Habilitantka bardzo nieszczęśliwie opisuje zmiany położenia pasm ligandów cyjanowych, podając, że ze wzrostem temperatury obserwuje się spadek liczby pasm i ich przesunięcie opisane jako „red shift” a objawiające się jako zmianę położenia pasm do niższych liczb falowych. Trzeba pamiętać, że o ile przesunięcie do czerwieni, w przypadku widm UV-VIS oznacza przesunięcie do niższych energii (czerwień znajduje się w najniższej energetycznej części widma), to w przypadku widm IR i R oznacza przesunięcie w stronę wyższych energii (czerwień znajduje się po stronie najwyższej energetycznie części widma oscylacyjnego). Na szczęście w publikacji oryginalnej (H8) nie ma tego lapsusu. Nie bardzo też rozumiem stwierdzenie (H8, opis w okolicy rys. 9), że obniżenie symetrii kryształu powoduje zawężenie pasm w widmach IR. Wydaje mi się, że obserwacja powinna być dokładnie odwrotna. Zgadzam się natomiast z drugą częścią opisu, że obniżenie symetrii powinno skutkować (choć nie zawsze tak jest, co związane jest z regułami wyboru) zwiększeniem liczby pasm.

Ostatnia grupa kompleksów, posiada nieliniowe ligandy dicyjanamidowe i tworzą one oczywiście inne struktury w fazie stałej, niż opisane wcześniej układy z liniowymi ligandami. Grupa ta opisana jest w publikacjach H7 i H8. W strukturach soli dwuwartościowych Mn, Co i Ni obecne są warstwy. Jako kation użyto niesymetryczny kation benzylotrimetyloamoniowy. Znowu Autorka używa dziwnego oznaczenia kationu, BeTriMe^+ , które dla mnie oznacza sól berylu. Zwłaszcza, że w kompleksie kadmu podano wzór BeTriMeCd (bez ładunku) sugerujący związek berylu i kadmu. Zwyczajowo w publikacjach podaje się numer związku, a jeśli podaje się wzór to przynajmniej nie składający się wyłącznie z kationów (BeTriMe^+ i Cd^{2+}). Proces ogrzewania związków Mn i Co prowadzi do ich odwadniania, co skutkuje zmianami w symetrii i innymi zmianami właściwości nowych faz. Oziębienie preparatów prowadzi co prawda do uporządkowania kationów organicznych, jednak równocześnie następuje spadek uporządkowania sieci związanej z deformacją nieliniowych ligandów organicznych (dicyjanamidowych). Ogólnie, symetria spada ze spadkiem temperatury (H7). Jeżeli chodzi o sól kadmową, to w niskiej temperaturze (268 K) następuje przemiana fazowa drugiego rzędu. Wzrost temperatury prowadzi do spadku uporządkowania i przemiany fazowej w 391 K, faza wysokotemperaturowa nie powraca do niskotemperaturowej, ale przechodzi przez nową przemianę fazową przy 266 K do fazy o nieokreślonej w pracy strukturze. Zachowanie soli kadmowej powoduje, że jest ona kandydatem na czujniki temperatury.

W podsumowaniu należy stwierdzić wysoki poziom prowadzonych badań i analiz, co po części wynika też z liczby współautorów, którzy są znakomitymi specjalistami w swoich dziedzinach.

Ocena osiągnięć dydaktycznych i organizacyjnych

Pani dr Monika Trzebiatowska uczestniczy aktywnie w projektach badawczych. Tutaj muszę stwierdzić, że pliki ‘Wykaz osiągnięć...’ i ‘Autoreferat...’ wykazują dziwne różnice. Np. W Autoreferacie nie ma projektu z lat 2020-2024, a w Wykazie osiągnięć już jest, pojawiają się też różnice w innych miejscach. Projekty te to:

2020-2024, umowa nr 2019/35/B/ST5/00043 „Synteza i właściwości fizykochemiczne halogenków ołowiu zawierających w strukturze protonowaną metylohydrazynę: trójwymiarowe i warstwowe perowskity o przestrajalnych właściwościach optoelektronicznych” (wykonawca);

2018-2021, umowa nr 2017/25/B/ST5/00160 „Mechanizmy przemian fazowych i właściwości fizykochemiczne wybranych związków metalo-organicznych krystalizujących w strukturze perowskitu” (pomysłodawca i wykonawca);

2014-2017, umowa nr 2013/11/B/ST5/01058 „Synteza i właściwości fizykochemiczne związków metaloorganicznych typu MOF o mieszanej walencyjności” (wykonawca);

2010 – 2012, umowa nr N N515 537238 “ Krysztály molekularne w zastosowaniu do urządzeń techniki i technologii terahercowej” (pomysłodawca i główny wykonawca);

2005 – 2007, umowa nr 3 T09A 112 29 “Krysztály związków aminokwasów z solami i kwasami nieorganicznymi” (główny wykonawca);

2005 - 2006 EU contract nr RII3-CT-2004-506008 "Integrating Activity on Synchrotron and Free Electron Laser Science" (wykonawca), project lokowany w Aarhus University, Institute for Storage Ring Facilities, Aarhus, Dania

2001 – 2004, umowa nr 7 T09A 014 20 “Spektroskopia oscylacyjna krysztályów związków glicyny i innych aminokwasów ze szczególnym uwzględnieniem krysztályów typu TGS” (wykonawca);

Należy więc stwierdzić, że habilitantka aktywnie i bardzo skutecznie pozyskuje fundusze na swoje badania. Pani Trzebiatowska została też, w 2023 r., krajowym rzecznikiem patentowym.

Jeżeli chodzi o działalność dydaktyczną, która stanowi zwyczajowe uzupełnienie oceny to habilitantka prowadzi zajęcia z fizyki, chemii fizycznej i metod spektroskopowych. Opiekuje się też studentami studiów licencjackich, choć nie znalazłem wyjaśnienia w jakim zakresie (czy prowadzenie prac licencjackich czy jak opiekun roku?).

Działalność organizacyjna to prace przy platformie e-learningowej dla PW, o czym wspomniałem wcześniej, była też współorganizatorką 4 konferencji, w tym 2 międzynarodowych oraz dwóch krajowych na rodzimej uczelni. Generalnie działalność organizacyjna jest, w mojej ocenie akceptowalna.

Podsumowanie

W podsumowaniu, uważam, że Pani dr Monika Trzebiatowska posiada wysokie kwalifikacje naukowe i ma swoją ustaloną, ścieżkę badawczą potwierdzoną publikacjami i cytowaniami jej prac. Jest specjalistką w swojej dziedzinie. Prowadzi aktywną współpracę na forum krajowym i zagranicznym i potrafi zdobywać środki na swoje badania. Jest więc dojrzałym i odpowiedzialnym naukowcem. **Na podstawie danych należy stwierdzić, że:**

- spełniony jest warunek posiadania stopnia doktora

- spełniony jest warunek odbycia stażu w innym ośrodku naukowym. Zaliczyłbym tu długoterminowy staż podoktorski, 23 miesiące, w grupie prof. J. Swartsa (Department of Chemistry, University of the Free State, Bloemfontein, RPA) a następnie, 10 miesięczny, w grupie prof. T. Feurera (Institute of Applied Physics, Bern University, Berno, Szwajcaria).

- spełniony jest warunek dotyczący posiadania cyklu tematycznie powiązanych publikacji opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora,

- spełnione jest kryterium zwyczajowe aktywnego pozyskiwania funduszy na badania naukowe, na co wskazuje udział w projektach badawczych jako wykonawca (7 projektów), choć brakuje mi tutaj kierowania projektem.

Podstawowe wady przedstawionych dokumentów i osiągnięć to:

- stosunkowo proste związki (bardzo dobrze znane kompleksy cyjanowe i azydkowe), których synteza nie nastęrcza żadnych problemów eksperymentalnych. Znanych jest tylko kilka heksacyjanowych kompleksów metali *d*-elektronowych, a liczba możliwych i odpowiednich do zastosowania kationów jest niewielka i praktycznie już wyczerpana. Dziedzina badawcza jest więc bardzo wąska i nie rokująca dużych nadziei na dalszy rozwój. Chciałbym tutaj na posiedzeniu komisji usłyszeć o dalszych planach badawczych i kierunków dalszego rozwoju.

- duża liczba współautorów w publikacjach naukowych, co wskazuje na niewielką aktywność publikacyjną autora, wyniki na poziomie 4 i więcej publikacji rocznie byłyby tutaj bardziej naturalne, przy tej liczbie współautorów (którzy w swoich oświadczeniach wskazują na pomoc w opracowywaniu i interpretacji danych a nawet pomoc w przygotowywaniu publikacji) i przy ograniczonym zakresie obciążeń dydaktycznych,

Wnioski końcowe

Badania nad układami o wysokiej symetrii typu błękitu pruskiego, lub modniej nazywane analogami perowskitów mają obecnie dużo zwolenników i są modne, a więc wpisują się w obecne trendy badawcze. Uważam, że przedłożony zbiorczo cały dorobek naukowy wskazuje, że Pani Monika Trzebiatowska ma własną, choć dosyć wąską, tematykę badawczą i twórczo rozwija ją na kompleksy z ligandami mniej przebadanymi (jak azydki czy ligandy pseudohalogenowe), co dobrze rokuje na przyszłość. Oceniam dobrze przedstawioną rozprawę oraz całokształt dokonań naukowych i uważam, że Habilitantka jest przygotowana do samodzielnej pracy naukowej.

Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione aspekty oceny, uważam, że przedstawione badania spełniają warunek istotnego osiągnięcia naukowego oraz znacznego wkładu Habilitantki w rozwój dyscypliny naukowej. Spełnione zostały więc warunki ustawowe określone w art. 219 ust. 1 pkt. 2 z dnia 20 lipca 2018 roku – Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dziennik Ustaw z 2023 r. poz. 742). Na tej podstawie rekomenduję Radzie Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego Pani dr. inż. Monice Trzebiatowskiej w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

Prof. dr hab. Janusz Szklarzewicz