



UNIwersytet
Opolski

WYDZIAŁ CHEMII
ul. Oleska 48, 45-052 Opole
Tel. 77 452 71 00
Faks 77 452 71 01
chemia@uni.opole.pl
www.chemia.uni.opole.pl

dr hab. Bartosz Zarychta, prof. uczelni
Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii,
Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej
e-mail: Bartosz.Zarychta@uni.opole.pl

Opole, 09.11.2020 r.

RECENZJA

Rozprawy Doktorskiej mgr Klaudii Mencil

Pani mgr Klaudia Mencil przedstawiła Radzie Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego rozprawę doktorską, zatytułowaną *Wielofunkcyjne materiały hybrydowe na bazie kationu formamidyniowego i acetamidyniowego*. Promotorem rozprawy jest dr hab. Anna Piecha-Bisiorek. Pismem z dnia 29 października 2020 roku Przewodniczący Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego, Prof. Dr hab. Marcin Stępień, poinformował mnie, że ww. Rada podjęła uchwałę powołującą mnie na recenzenta tej rozprawy i zwrócił się z prośbą o opracowanie recenzji.

Pani magister Mencil podejmuje w swej dysertacji ważny i aktualny temat poszukiwania materiałów ferroelektrycznych, ich syntezy i charakterystyki fizykochemicznej. W tym celu wybrała jako obiekt badań: serię organiczno-nieorganicznych soli o ogólnej nazwie halogenoantymonianów(III) i halogenobizmutanów(III) z kationami organicznymi; jako metody badawcze: różnicową kalorymetrię skaningową, termogravimetrię i różnicową analizę termiczną, dylatometrię, spektroskopię dielektryczną, pomiar prądu piroelektrycznego, rejestrację pętli histerezy, rentgenografię strukturalną, spektroskopię oscylacyjną IR i Ramana, protonowy rezonans magnetyczny (^1H NMR), mikroskopię polaryzacyjną oraz obliczenia statyczne DFT w stanie stałym i w fazie gazowej. Wyniki, które uzyskała Doktorantka

są imponujące, a są to: uzyskanie pierwszego prostego połączenia molekularno-jonowego z cechami fazy plastycznej oraz charakterystyka fizykochemiczna:

- dwóch nowych połączeń o stechiometrii $R_3M_2X_9$;
- związku ferroelektrycznego charakteryzującego się rzadkim typem podsięci anionowej $R_5M_2X_{11}$;
- nowego ferroelektryka na bazie acetamidyny.

Praca jest klasyczną dysertacją, zbudowaną w sposób tradycyjny. Rozprawę tworzy osiem rozdziałów. Rozpoczyna ją wstęp literaturowy, następnie przedstawione są cele pracy oraz część eksperymentalna. Kolejna część składa się z czterech rozdziałów, w których na 86 stronach Pani mgr Mencil przedstawia wyniki prowadzonych badań. Końcowe rozdziały to podsumowanie, lista publikacji Doktorantki jak również bibliografia licząca 240 pozycji literaturowych. Rozprawa jest czytelna i układa się w logiczną całość. Należy podkreślić wysokie umiejętności piśmiennicze Autorki recenzowanej pracy doktorskiej, w której doszukałem się jedynie kilku drobnych usterek językowych czy edytorskich, tj. na stronie 6.: „z stosunkowo” (nieprawidłowy przyimek), str. 14: „odrywać” zamiast odgrywać, str. 15 „tysiący”, str. 34 nieprawidłowy symbol angstrema, str. 38 „zjawisko te”, str. 54 „sprzężona z symetrycznymi”, str. 67 nawiasy klamrowe ({}) w nazwach atomów, str. 62 „komórka B-centrowana”; str. 64., 66. „Operacje symterii” str. 81 faza paralektryczna; str. 112 „polarności”, str. 118 „uporządkowania w jest znaczna”, swobodne formatowanie tabel (p. Tab. 1.1/5.1/6.1). Zaznaczyć chciałbym również, iż odnalazłem znikomą ilość pomyłek typograficznych co nie pozostawia wątpliwości, iż tekst został przygotowany w sposób staranny pod względem edytorskim. Te nieliczne potknięcia nie zakłócają lektury rozprawy i nie umniejszają wysokiej wartości recenzowanej przeze mnie pracy.

We wstępie rozprawy doktorskiej Autorka rzeczywiście wprowadza czytelnika w tematykę swojej pracy. Przedstawia krótki rys historyczny oraz charakterystykę badań nad zjawiskami ferroelektryczności. Omawia precyzyjnie pojęcie ferroicności, możliwości występowania w danym związku zjawiska ferroelektryczności oraz podstawy termodynamiczne przejść fazowych. W drugiej części wstępu, Pani mgr Mencil charakteryzuje pod względem strukturalnym sole molekularno-jonowe typu kation organiczny – halogenoantymonian(III)/halogenobizmutan(III), szczególną uwagę poświęcając budowie i połączeniom wielościanów koordynacyjnych w kompleksach o stechiometrii $R_3M_2X_9$, R_3MX_6 oraz $R_5M_2X_{11}$. Rozdział kończy przegląd literaturowy

w pełni uzasadniający wybór przedmiotu oraz problematykę podjętych badań. Warto zauważyć, iż trudne zagadnienia poruszone w tej części przedstawione zostały w sposób klarowny i merytoryczny, co wskazuje na wysoki stopień ich zrozumienia przez Doktorantkę.

Po wprowadzeniu P. mgr Mencil precyzyjnie i rzeczowo formułuje „Cel pracy” w postaci ośmiu punktów. W części eksperymentalnej Doktorantka w sposób surowy i bardzo zwięzły opisuje aparaturę pomiarową, która była wykorzystywana do badań, nie odnosząc się, w jaki sposób dana metoda miała pomóc w osiągnięciu zamierzonych celów badawczych. Jest to szczególnie ważne, gdyż nie wszystkie metody były zastosowane do wszystkich badanych związków.

Uwagi i pytania:

- (i) wzór na stronie 20. $(\text{NH}_2\text{CH}(-\text{CH}_3)=\text{NH}_2^+)$ jest oczywiście błędny i prawdopodobnie wynika ze skopiowania wzoru kationu formamidyniowego.
- (ii) co Autorka miała na myśli pisząc o strukturalnym podobieństwie kationu formamidyniowego $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$ do kationu metyloamoniowego CH_3NH_3^+ ?

Teraz następuje najbardziej rozbudowana i oczywiście najważniejsza część pracy. Autorka podzieliła zbadane przez siebie związki na cztery grupy, w zależności od typu związku (Rozdział IV) oraz stechiometrii otrzymanych związków (Rozdział V, VI i VII). W ramach rozprawy doktorskiej Doktorantka przebadala pięć związków, tj.: (1) jodek formamidyniowy, (2) chlorobizmutan(III) trisformamidyniowy, (3) bromobizmutan(III) trisformamidyniowy, (4) bromoantymonian(III) pentakisformamidyniowy oraz (5) bromobizmutan(III) trisacetamidyniowy. Rozdziały IV-VII są zbudowane na podstawie tej samej konstrukcji: na początku Autorka przedstawia stan faktyczny (obecność przejść fazowych oraz opisuje struktury krystalograficzne w opowiadających fazach), później racjonalizuje wykorzystanie różnych metod badawczych, wyjaśniając zjawiska zachodzące podczas przejść fazowych. Każdy rozdział kończy się podsumowaniem, dzięki czemu czytelnik pozostaje w ciągłym kontakcie z prezentowanym zagadnieniem.

Pierwszy opisany związek (1) ujawnia obecność dwóch przemian fazowych. Faza wysokotemperaturowa jest typu „plastycznego”. Autorka prezentuje strukturę krystalograficzną opublikowaną wcześniej i mimo braku wyznaczonej struktury związku w pozostałych fazach, Autorka w przekonujący sposób omawia i przewiduje możliwe zmiany w dynamice kationu, opierając się m.in. na właściwościach dielektrycznych, badaniach DSC czy ^1H NMR w różnych temperaturach.



Uwagi i pytania:

- (i) Czy podjęto próbę pomiarów XRD próbki w temperaturach dwóch pozostałych faz?
- (ii) Powiększenie obrazu na rys. 4.2.a jest rzędu 50x a nie jak zaznaczone 4x. Podejrzewam, że użyto obiektywu o powiększeniu 4x.
- (iii) Autorka zaznacza, iż „Powstałe pary jonowe łączą się ze sobą (poprzez wiązania wodorowe) tworząc zygzakowate łańcuchy rozwijające się wzdłuż osi a.” (str. 33). Później natomiast pisze o powstających zygzakowatych łańcuchach rozprzestrzeniających się w kierunku [201] (str. 35). Czy to te same łańcuchy?
- (iv) Nie doszukałem się rysunku „4.13b” (str. 49), porównania widm (wnioskuję, że widm IR) eksperymentalnego i teoretycznego.

Rozdziały V-VII (str. 57-114) opisują badania i właściwości otrzymanych pochodnych halogenoantymonianów(III) oraz halogenobizmutanów(III). Podobnie jak w przypadku jodku formamidyniowego, Autorka prezentuje bardzo ciekawe wyniki. W sposób naukowo poprawny i przekonujący opisuje właściwości badanych związków. Mgr Mencil wykazała się bardzo ważną umiejętnością wysuwania właściwych wniosków (zarówno szczegółowych jak i ogólnych) popartych silnym uzasadnieniem. Ta część dysertacji dostarcza wielu cennych informacji na temat nie tylko krystalochemii badanych związków (skorelowanie właściwości fizykochemicznych związków z ich parametrami strukturalnymi), ale również mechanizmów odpowiedzialnych za wystąpienie ferroelektryczności oraz przemian fazowych, czy także sprzężenia polaryzacji deformacyjnej z orientacyjną. Bukiet zastosowanych metod badawczych jest imponujący i w mojej opinii całkowicie uzasadniony.

Uwagi i pytania:

- (i) (str. 62) $B2_1/c$ to alternatywny *setting* dla $P2_1/c$. Co uzasadnia wybór akurat tej grupy przestrzennej? Przemiana fazowa (porządkowanie się dwóch kationów) zachodzi bez zmiany grupy przestrzennej, co wbrew pozorom jest sytuacją dość częstą.
- (ii) (str. 67) Nie do końca zrozumiałe jest stwierdzenie „W fazie II wygięcie to wynosi ok. 7-10°, natomiast przejście do fazy III pogłębia je do ok. 15°”. Proszę o wyjaśnienie.
- (iii) (str. 71) Podobnie w przypadku zdania: „Kationy formamidyniowe zajmują statystycznie 1/6 wszystkich centrów zniekształconych oktaedrów”.
- (iv) Na str. 81 Doktorantka zadaje pytanie „dlaczego **FBB** w fazie niskotemperaturowej nie posiada właściwości ferroelektrycznych?”. Pytanie wbrew pozorom nie jest błahe i można rzec, że pod pewnym względem ma charakter filozoficzny. Niemniej jednak

porównanie użytego kationu formamidyniowy do kationu metyloamoniowego może przynieść pewną odpowiedź. Autorka skupiła się tutaj nad zagadnieniem polarności cząsteczek organicznej części struktury, pomijając inne bardzo ważne zjawisko będące często siłą napędową orientacji molekuł w ciele stałym, otóż tworzenia wiązań wodorowych. Czy możliwe jest, że w przypadku cząsteczki o symetrii C_{2v} (kation formamidyniowy), właśnie siły wiązań wodorowych będą dominować w procesie „zamrażania” ruchów reorientacyjnych? Czy zachowanie się kationów w niskich temperaturach nie jest zdeterminowane już podczas samego procesu krystalizacji? Czyli parafrazując znaną koncepcję filozoficzną, czy nie mamy tu do czynienia z pewnym „determinizmem strukturalnym”?

(v) (str. 105) proszę wyjaśnić stwierdzenie: „Niezależna część struktury krystalicznej w temperaturze pokojowej (rysunek 7.3) składa się z jednego oktaedru $[BiBr_6]^{3-}$ oraz czterech kationów acetamidyniowych (AC^+)”. Taki fakt wskazywałby, iż w strukturze tego związku nie jest zachowana stechiometria, a ładunki nie znoszą się.

(vi) (str. 109) Czy zmiany długości wiązań o ok. 0,08 Å mogło być spowodowane przez wiązania wodorowe typu N–H...Br?

(vii) Uwaga ogólna do Rozdziału VII: Jakość pomiarów XRD w fazach poniżej temperatury pokojowej pozostawia wiele do życzenia. Autorka racjonalnie wskazuje na „rozległe i obszerne zbliźniaczenie kryształu w fazach II, III i IV”. Proces ten może w konsekwencji skutkować nieprawidłowym wyborem układu krystalograficznego oraz niewłaściwym wyznaczeniem struktury krystalicznej. Pomiar, indeksowanie oraz redukcja danych tego typu „bliźniaków” (*transition twins*) nie jest rzeczą trywialną, nawet dla krystalografa z dużym doświadczeniem eksperymentalnym. Niemniej jednak Doktorantka zdołała przekonać mnie do opisu dynamiki kationowej oraz charakterystyki badanego związku opierając się na pozostałych badaniach. Podjęcie dyskusji w obliczu takiego problemu świadczy jednoznacznie o dużej dojrzałości naukowej Kandydatki i gruntownym opanowaniu swojego rzemiosła.

Ostatni rozdział przedstawionej mi do recenzji rozprawy obejmuje syntetyczne podsumowanie badań z uwzględnieniem najważniejszych wyników i wniosków.

Na dodatkowe podkreślenie zasługuje bogaty dorobek naukowy P. mgr Mencil. Oprócz trzech publikacji, które ukazały się w czasopismach o bardzo wysokim współczynniku wpływu (IF), i które zawierają wyniki z pracy doktorskiej, jest ona współautorem trzech kolejnych artykułów opublikowanych również w czasopismach

o bardzo wysokim poziomie naukowym. Świadczy to nie tylko o wysokim merytorycznym poziomie prowadzonych przez P. mgr Mancel badań, ale również o wysokiej ocenie współpracowników, doceniających wiedzę i zaangażowanie Kandydatki.

Reasumując: Stwierdzam, iż rozprawa doktorska mgr Klaudii Mancel zawiera istotne elementy nowości naukowej. Doktorantka w sposób profesjonalny postawiła problem badawczy, wykazała się biegłością w zakresie prezentowanej tematyki przedmiotu oraz warsztatu z zakresu chemii strukturalnej i ciała stałego, analizy wyników i profesjonalnej ich prezentacji, dowodząc tym samym swej dojrzałości naukowej. Uważam, że uzyskane przez nią wyniki stanowią znaczący wkład w rozwój chemii i są inspirujące do podjęcia dalszych badań. Pomimo przedstawionych uwag uważam, że rozprawa doktorska została przygotowana z należytą starannością. Zapoznanie się z nią stanowiło dla mnie przyjemność.

Wobec powyższego stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Klaudii Mancel spełnia warunki określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017r. poz. 1789) jak również stosowne zapisy ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668). Wnoszę zatem do Wysockiej Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego, o dopuszczenie Pani mgr Klaudii Mancel do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

Biorąc pod uwagę fakt, iż jest to praca będąca dorobkiem głębokich analiz i systematycznych badań oraz prezentuje bardzo wysoki poziom naukowy, wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Klaudii Mancel.

