

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr. Marcina Moskwy

*Wpływ dynamiki alicyklicznych amin na właściwości fizykochemiczne ich
hybryd organiczno–nieorganicznych*

Przedstawiona do recenzji rozprawa składa się z siedmiu rozdziałów, 171 stron maszynopisu, 77 rysunków, 34 tabel i 117 pozycji literaturowych.

W ramach omawianej rozprawy Autor wyhodował 16 hybryd organiczno-nieorganicznych a w tym 11 nowych hybryd w grupie haloantymonianów(III) i halo bizmutanów(III) wcześniej nieopisanych w literaturze. Wykonał szereg charakterystyk fizyko-chemicznych uzyskanych materiałów, korzystając z wielu metod eksperymentalnych: różnicowa kalorymetria skaningowa, rentgenografia strukturalna, spektroskopia dielektryczna, przewodnictwo stałoprądowe, protonowy rezonans magnetyczny generacja drugiej harmonicznej, spektroskopia w podczerwieni i Ramana czy spektroskopia UV-Vis.

Kandydat przedstawił wyniki badań hybryd zawierających w swej strukturze aminy o siedmio-, sześć- i pięcioczłonowych, ale niearomatycznych, pierścieniach: kation

homopiperydyniowy (4 związki - HSC, HSB, HBC i HBB), kation piperazyniowy (2 związki - PSC i PSB), kation piperydyniowy (4 związki PSC5, PSB5, PBC5, PBB5) kation cyklopentyloamoniowy (6 związków). Część nieorganiczną badanych materiałów stanowiły podsieci utworzone z piramid SbCl_5 , oktaedrów SbX_6 lub BiX_6 , a związki krystalizowały w stechiometrii RMX_5 , $\text{R}_3\text{M}_2\text{X}_9$ oraz R_3MX_6 .

W pięciu związkach na podstawie przeprowadzonych badań Autor zaproponował mechanizmy przemian fazowych tych hybryd. Obserwował porządkowanie się kationów z obniżaniem temperatury i tworzenie się nowej konfiguracji wiązań wodorowych powoduje deformację podsieci anionowej, dając wkład do mechanizmów typu *przesunięcie*.

Dodatkowo, wykonane pomiary przewodnictwa oraz określenie przerwy energetycznej dla wybranych związków, wskazują na ich właściwości półprzewodnikowe.

Analiza uzyskanych wyników pokazała, że hybrydy te najczęściej krystalizują w stechiometrii R_2MX_5 , lub (rzadziej) $\text{R}_3\text{M}_2\text{X}_9$. Dla tej ostatniej konfiguracji obserwowano tworzenie izolowanych anionów w formie bioktaedrów połączonych ścianami.

Z punktu widzenia właściwości elektrooptycznych najciekawsze okazały się połączenia typu R_2MX_5 krystalizujące w strukturach bez centrum symetrii co zostało potwierdzone badaniami generacji drugiej harmonicznej.

Warto tutaj zauważyć, że Autor mógł w swoich analizach zastosować tzw. regułę wykluczania (zakaz alternatywny), która też jest bardzo wrażliwym narzędziem do wyłączania z zestawu elementów symetrii badanych związków centrum symetrii. Wymaga to porównania widm IR oraz Ramana. Będę prosił o komentarz w tej sprawie w trakcie obrony.

Poniżej omawiam osiągnięcia Autora uzyskane dla pięciu grup hybryd.

W grupie hybryd haloantymonianów(III) i halobizmutanów(III) homopiperydyniowych Autor wykonał syntezy i scharakteryzował cztery hybrydy, **HSC**, **HSB**, **HBC** i **HBB**. Podsieć anionowa w omawianych hybrydach organiczno-nieorganicznych przybiera formy łańcucha typu *cis* (**HSC**, **HSB**, **HBB**) lub łańcucha utworzonego dzięki wiązaniami wodorowym pomiędzy kationem hydroniowym (H_3O^+) a izolowanym oktaedrem BiCl_6 (**HBC**).

Przemiany fazowe w tej grupie związków najlepiej zostały opisane dla odmiany HCS, aczkolwiek mamy tu tylko do czynienia z ze znikaniem centrum symetrii wewnątrz układu rombowego.

222 ← 222 ← *mmm* dla HSC
242 K 333 K

i

222 ← ?? ← ?? ← *mmm* dla HBC.
258 K 266 K 281 K

Haloantymoniany(III) i halobizmutany(III) na bazie kationu alicyklicznej aminy w formie pierścienia sześcioczołowego (PSC, PSB)

Oba kryształy w temperaturze pokojowej wykazują symetrię grupy punktowej 2/m aczkolwiek Autor sugeruje, dla PSC poniżej T_c w 70 K, możliwość istnienia fazy polarnej i ewentualnie własności ferroelektrycznych. Ta sugestia (dotycząca też PSB poniżej 50 K) wymaga dalszej weryfikacji doświadczalnej.

Grupa kryształów opartych na kationie piperydyniowym (PSC5, PSB5, PBC5 i PBB5), to hybrydy już zbadane przez Panią Bednarską-Bolek. Autor uzupełnił wiedzę o tych materiałach badając ich nieliniowe własności optyczne metodą generacji drugiej harmonicznej (SHG)

Jednym z ciekawszych przypadków jest hybryda PSC5. Zgodnie ze standardami termodynamicznymi materiał ten wykazuje następującą sekwencję przemian fazowych (w notacji grup punktowych):

?? ← 222 ← *mm2*
200 K 340 K

Powyżej 340 K PCS5 ma symetrię polarną (potencjalny ferroelektryk). Może warto sprawdzić jego własności piroelektryczne. To samo dotyczy hybrydy PBC5 poniżej $T_c = 343$ K.

(błąd w tabeli 6.1 str 139 – wiersz 8 od dołu: jest PBC5, powinno być PBB5 uzupełnione danymi tego materiału).

Haloantymoniany(III) i halobizmutany(III) na bazie kationu alicyklicznej aminy w formie pierścienia pięcioczłonowego: CSC5, CSB5, CBB5, CSB9, CBI9, CSI9. Związki te w zakresie temperatur od 80 K do temperatury rozkładu nie wykazują żadnych anomalii cieplnych. Hybrydy CSB5 i CBB5 krystalizują w niecentrosymetrycznej tetragonalnej grupie punktowej 422. Dla CSB5 wydajność generacji drugiej harmonicznej światła jest porównywalna z kryształem KDP, ale jest o rząd mniejsza niż dla diamentu kwasu węglowego.

Uwagi ogólne:

Na zakończenie tej części rozprawy dwa cytaty

1. „Znalezienie siedmiu związków o właściwościach nieliniowych optycznie jest niewątpliwie najważniejszym osiągnięciem tej pracy”

2. „Poczynione obserwacje i wyniki badań mają niewątpliwie istotny wpływ na poszerzenie wiedzy na temat obserwacji i śledzenia zmian struktur konformacyjnych przy użyciu metod rentgenostrukturalnych w związkach zawierających w swej budowie aminy alifatyczne z siedmio- sześć- i pięcioczłonowym pierścieniem.”

Oba zabierają chleb recenzentowi. Z pierwszym się nie zgadzam. Drugi oddaje moją opinię o całej rozprawie.

Praca jest miejscami zbyt emocjonalna. I tutaj cytat nr 3:

„Wszystkie rysunki na podstawie otrzymanych danych wykonałem samodzielnie”

Jeśli jakiś rysunek się zapożycza to trzeba zacytować skąd jest. Pan Marcin Moskwa jest jedynym Autorem rozprawy także uwierzyłbym, że sam rysował bez tego oświadczenia.

To samo dotyczy stwierdzeń o samodzielnym zbadaniu czegoś zaznaczonych czcionką **bold**.

Jeśli oceniać język rozprawy to jest kilka miejsc gdzie Autor nie uniknął slangu naukowego. Chodzi o określenia typu: narost piku, atmosfera inertyjnej czy acentryczność struktury.

Uwagi końcowe

Kandydat wykonał ogromną pracę doświadczalną badając dużą grupę nowych materiałów z rodziny tzw. hybryd organiczno – nieorganicznych. Pokazał, że niektóre z wyhodowanych przez niego kryształy wykazują ciekawe sekwencje przemian fazowych. Pokazał także, że

dobrze się czuje interpretując wyniki eksperymentów. Także tych, którymi potrafił zainteresować kolegów z innych laboratoriów.

Taka ilość materiału doświadczalnego daje nadzieję na zwiększenie liczby publikacji Kandydata o równie dobre i wysoko notowane pozycje jak te wymienione na końcu rozprawy.

Podsumowanie

Biorąc pod uwagę tematykę badawczą, jakość uzyskanych wyników, ich interpretację oraz wnioski stwierdzam bez wątpliwości, że rozprawa doktorska Pana Marcina Moskwy pt.

"Wpływ dynamiki alicyklicznych amin na właściwości fizykochemiczne ich hybryd organiczno-nieorganicznych" spełnia w zupełności wymagania art. 13 Ustawy z 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki” (Dz. U. 2003 nr 65 poz.595, z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie Autora do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Roman, 10.05.2019

