

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

Opole, 08.09.2023 r.

RECENZJA

Rozprawy Doktorskiej mgra Michała Chańskiego

Pan mgr Michał Chański przedstawił Radzie Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego rozprawę doktorską, zatytułowaną *Struktura i charakterystyka halogenoantymonianów(III) i halogenobizmutanów(III) triazoliowych*. Promotorem rozprawy jest Dr hab. Anna Piecha-Bisiorek, prof. UW. Pismem z dnia 29 czerwca 2023 roku Przewodniczący Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego, Prof. Dr hab. Marcin Stępień, poinformował mnie, że ww. Rada powołała mnie na Recenzenta w przewodzie doktorskim Pana mgr. Michała Chańskiego i zwrócił się z prośbą o opracowanie recenzji załączonej rozprawy doktorskiej.

Halogenoantymoniany(III) i halogenobizmutany(III) z kationami organicznymi klasyfikowane są jako sole organiczno – nieorganiczne, charakteryzujące się jonowo – molekularną budową. Stanowią one bardzo interesującą grupę związków ze względu na właściwości polarne i obecność przemian fazowych występujących u szeregu ich przedstawicieli. Związki te wpisują się w tematykę badań inżynierii krystalicznej skupiającej się na powiązaniu budowy wewnętrznej ciał stałych z ich właściwościami fizycznymi. Na bazie zgromadzonych zasobów wiedzy i obserwacji, inżynieria krystaliczna umożliwia projektowanie nowych materiałów o zadanych właściwościach ściśle dostosowanych do konkretnych potrzeb, oczekiwań i zastosowań. Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska mgra Michała Chańskiego podejmuje tematykę

poszukiwania materiałów ferroelektrycznych, ich syntezy i charakterystyki fizykochemicznej. Należy zatem stwierdzić, że wybór tematyki badawczej recenzowanej rozprawy doktorskiej jest w pełni uzasadniony i mieszczący się w nurcie aktualnie uprawianych kierunków badań naukowych w dyscyplinie nauk chemicznych.

Recenzowana dysertacja posiada układ klasyczny i obejmuje 114 stron. Składają się na nią cztery rozdziały i dziewięć podrozdziałów: Różnorodność strukturalna w grupie *halobizmutanów(III)* i *haloantymonianów(III)*, Ferroelektryczność w grupie *halobizmutanów(III)* i *haloantymonianów(III)*, Cel pracy, Część eksperymentalna z opisem badań sześciu hybryd organiczno-nieorganicznych, Podsumowanie i Bibliografia zawierająca 139 cytowanych pozycji literaturowych. I tu uwaga, autor w temacie rozprawy używa dobrze znanego nazewnictwa badanej grupy związków z przedrostkiem *halogeno-* podczas gdy w tekście napotykamy kilkakrotnie na spolszczoną wersję stosowanego często w języku obcym przedrostka *halo-*. O ile nie uważam tych nazw za niewłaściwe, jedynie zwracam uwagę na jednolitość tekstu.

We wstępie rozprawy doktorskiej Autor przedstawia obszerną i bardzo dokładną charakterystykę budowy znanych podsięci anionowych w grupie opisywanych soli. Ze względu na fakt, że różnorodność tych struktur jest ogromna, rozdział ten jest dość obszerny. O ile opis niewielkich struktur nie przysparza trudności, tak jednostki oligo- lub polimeryczne ze względu na swoją złożoność są dość trudne do deskrypcji, nawet jeśli ta jest wsparta odpowiednim rysunkiem. Autor poradził sobie z tą trudnością bardzo dobrze mimo użycia dość abstrakcyjnych dla krystalografa form „*w lewo*”, „*w prawo*” czy „*do góry*”. Rozdział ten obfituje w liczne przykłady literaturowe dzięki czemu może on się stać podstawą przyszłej publikacji przeglądowej dotyczącej badanej grupy związków. W kolejnym podrozdziale (I.2) Autor przedstawia zestawienie znanych związków ferroelektrycznych z grupy *halogenobizmutanów(III)* i *halogenoantymonianów(III)* w oparciu o niedawno opublikowany przez zespół Profesora Ryszarda Jakubasa (R. Jakubas *i.in.* Inorganic Chemistry Frontiers, 2020, 7, 2107) artykuł przeglądowy oraz opisuje dwa przykłady literaturowe badań związków hybrydowych charakteryzujących się obecnością faz ferroelektrycznych. Rozdział ten (oraz wstęp Rozdziału II Cel pracy) wprowadza czytelnika w tematykę pracy i nakreśla ogólną problematykę podjętych badań.

W Rozdziale „Cel pracy” Autor sugeruje, iż badana grupa związków charakteryzuje się „odpornością na czynniki zewnętrzne”. Z doświadczenia wiem, że

wiele przykładów z tej grupy niestety jest podatna na warunki zewnętrzne (np. pochodne antymonu dość szybko pokrywają się białym nalotem a monokryształy matowieją). Czy Doktorant mógłby doprecyzować swoje stwierdzenie? Dodatkowo zdanie: „*Stanowią one również obiecującą alternatywę dla związków hybrydowych, zawierających w strukturze toksyczny ołów (tzw. perowskity)*” sugeruje, że perowskity, czy też może związki typu perowskitu oparte są wyłącznie na toksycznym ołowiu, co nie jest prawdą.

Po wprowadzeniu Autor precyzyjnie i rzeczowo formułuje „Cel pracy” w postaci sześciu punktów. W części eksperymentalnej Doktorant 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.

Rozdział III to najbardziej rozbudowana i oczywiście najważniejsza część pracy. Autor podzielił ją na cztery podrozdziały w zależności od typu związku (Rozdział IV) i stechiometrii otrzymanych związków. W ramach rozprawy doktorskiej Doktorant przebadiał sześć związków. Podrozdziały III.1 – III.4 są zbudowane na podstawie tej samej konstrukcji: na początku Autor przedstawia syntezę, analizę termiczną wykonaną w celu zbadania obecności przejść fazowych, opisuje struktury krystaliczne oraz w zależności od potrzeb przedstawia pozostałe wykonane analizy. Każda część jest zakończona dyskusją wyników, w której Autor podsumowuje podrozdział, racjonalizuje wykorzystanie różnych metod badawczych oraz wyjaśnia zjawiska zachodzące podczas przejść fazowych. Od strony krystalograficznej wszystkie prezentowane struktury zostały zmierzone i udokładnione w sposób solidny i charakteryzują się prawidłowymi danymi statystycznymi.

Pierwsza grupa związków (Rozdział III.1- III.3) to bromoantymoniany(III) triazoliowe (TBA, TBA2, TBA3, TBA4) otrzymane w różnych stechiometriach atomu centralnego do liganda i do przeciwjonu. To co najbardziej imponuje w tej części rozprawy to dociekliwość Autora, która związana jest z dodatkowym sprawdzeniem obecności przemian fazowych w materiale pozostałym po nieodwracalnej (i zakładam destrukcyjnej dla monokryształu) przemianie wysokotemperaturowej dla pochodnych TBA2 i TBA3. Ujawnione przemiany odpowiadają jakościowo i ilościowo przemianom fazowym heksabromoantymonianu(III) tris(1,2,3-triazoliowego) (TBA). Na tej

podstawie Autor sugeruje, iż wspomniana przemiana fazowa prowadzi do zmiany struktury krystalicznej TBA2 i TBA3 do TBA. Trudno się nie zgodzić z tym wnioskiem, lecz w mojej opinii powinien on być potwierdzony dodatkowymi badaniami, na przykład krystalografii proszkowej, zwłaszcza że takie badania zostały wykonane dla pochodnej TBA. Dla kolejnego nowo otrzymanego związku (TBA4) niestety nie znaleziono fazy ferroelektrycznej mimo obiecującego typu podsięci nieorganicznej. Kolejne dwa podrozdziały (III.4.1 i III.4.2) poświęcone zostały badaniom otrzymanych chlorobizmutanów(III) 1,2,3-triazoliowych (TCBA i TBC – nazywany na stronie 101 TCB). Autor opisuje tu badania termiczne, spektroskopowe (tylko dla TCBA) oraz strukturalne, które dla pochodnej TCBA ujawniają obecność odwracalnej przemiany fazowej w temperaturze 415/405 K (grzanie/chłodzenie).

Uwagi i pytania:

- (i) Czy Autor mógłby graficznie zaproponować mechanizmy strukturalne nieodwracalnej przemiany fazowej dla TBA2 i TBA3?
- (ii) Jakie równanie reakcji można skonstruować dla reakcji w stanie stałym $TBA2 \rightarrow TBA$ i $TBA3 \rightarrow TBA$.
- (iii) Zdanie na str. 59: „Dodatkowo, dla TBA obserwujemy silną rozbudowę podsięci kationowej...” jest niewłaściwe. Choć rozumiem co Autor miał na myśli, podsięć kationowa nie może się „rozbudować”, następuje zmiana symetrii komórki elementarnej, a co za tym idzie zmienia się zawartość części niezależnej symetrycznie.
- (iv) Czy podjęto próbę pomiaru XRD dla fazy wysokotemperaturowej pochodnej TCBA? Jeśli nie to z jakiej przyczyny?
- (v) Nie do końca zrozumiały jest fragment na str. 102:

„Dzieje się tak, ponieważ kationy w TBC są zaangażowane w wiązania wodorowe typu C-H...N i tym samym kationy są uporządkowane (biorąc pod uwagę jedynie pojedynczy łańcuch). Aczkolwiek kierunek wiązania wodorowego w sąsiadujących łańcuchach (oddzielonych łańcuchami anionowymi) jest losowy (Rys. 3.4.9). Dlatego struktura uśredniona jest centrosymetryczna.”

Proszę o wyjaśnienie, szczególnie ostatniego twierdzenia.

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

W rozdziale tym Autor sformułował cztery wiodące wnioski i osiągnięcia, przy czym każdy z nich jest efektem znaczącego nakładu pracy eksperymentalnej oraz wnikliwej analizy uzyskanych wyników.

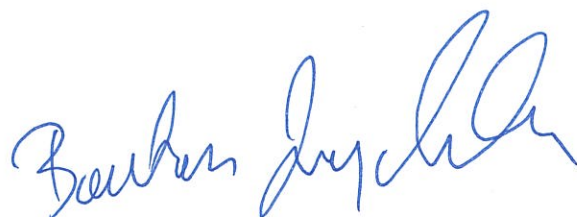
Autor recenzowanej pracy doktorskiej posługuje się swobodnie językiem naukowym. W dysertacji doszukałem się jedynie kilku drobnych usterek językowych, tj. na stronie 7.: „dwurzędowy twór”, str. 12: „długim kationem”, str. 29 „poprze” zamiast poprzez, str. 83 „trimer z wiązaniami wodorowymi”. I dwa powtarzające się określenia tj. „acentryczny” (nietrafne spolszczenie) zamiast niecentrosymetryczny oraz „w typie grup przestrzennych...” zamiast w grupie przestrzennej. Zaznaczyć chciałbym, iż odnalazłem niewielką ilość pomyłek typograficznych co nie pozostawia wątpliwości, iż tekst został przygotowany w sposób staranny pod względem edytorskim. Te nieliczne potknięcia mają drugo- lub nawet trzeciorzędne znaczenie i nie zakłócają lektury rozprawy oraz co najważniejsze nie umniejszają wysokiej jej wartości.

Jedynym mankamentem recenzowanej dysertacji jest brak w niej informacji dotyczących dorobku i aktywności naukowej Autora, która zwyczajowo jest w nich zamieszczana. Szczególnie dlatego, iż Autor posiada bogaty dorobek. Pan mgr Michał Chański jest współautorem czterech publikacji, które ukazały się w czasopismach o bardzo wysokim współczynniku wpływu (Impact Factor), a suma ich cytowań wg web of science (22.09.2023) wynosi ponad osiemdziesiąt. Świadczy to nie tylko o wysokim merytorycznym poziomie badań, w których uczestniczy Autor, ale również o wysokiej ocenie wśród współpracowników doceniających jego wiedzę i zaangażowanie.

Rozprawa doktorska mgr Michała Chańskiego zawiera istotne elementy nowości naukowej. Doktorant w sposób niebudzący wątpliwości postawił problem badawczy, wykazał się wyszkoleniem w zakresie prezentowanej tematyki przedmiotu oraz warsztatu z zakresu chemii strukturalnej ciała stałego i analizy wyników, dowodząc tym samym swej dojrzałości naukowej. Uważam, że uzyskane przez niego wyniki stanowią istotny wkład w rozwój chemii i są inspirujące do podjęcia dalszych badań. Pomimo przedstawionych uwag krytycznych uważam, że rozprawa doktorska została przygotowana z należytą starannością.

Wobec powyższego stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Michała Chańskiego 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 Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego, o dopuszczenie Pana mgr Michała Chańskiego do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Zdzisław Jędrzejko", is written in a cursive style.