



Politechnika
Wrocławska

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
Wydział Chemiczny
Zakład Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej

Wybrzeże St. Wyspiańskiego 27, 50-370 WROCŁAW
tel: (0 71) 320 39 09

piotr.drozdzewski@pwr.edu.pl

Prof. dr hab. inż. Piotr Drożdżewski
prof. zw. PWr.

Wrocław, 19.02.2018

RECENZJA

ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Anety Ciupy

p.t.

Synteza, struktura i właściwości fizykochemiczne nowych materiałów wykazujących uporządkowanie magnetyczne i elektryczne - mrówczany Mg, Cd, Zn, Mn, Fe, Co, Ni i Cu z wybranymi kationami amoniowymi

wykonanej w

Oddziale Spektroskopii Optycznej
Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
Polskiej Akademii Nauk
we Wrocławiu

Promotor: Prof. dr hab. Mirosław Mączka

Praca doktorska mgr inż. Anety Ciupy należy do obszarów chemii i fizykochemii zajmujących się otrzymywaniem i badaniem związków określanych skrótem **dMOF** (ang. *dense metal-organic framework*). Doktorantka skupiła się na związkach, w których zasadniczy szkielet tworzą wymienione w tytule jony metali połączone anionami mrówczanowymi. Występujące w tych strukturach pory są wypełniane przez organiczne kationy amoniowe. Kombinacje jonów różnych metali i organicznych kationów dały dwie grupy związków – jedna o topologii perowskitu, a druga nikolitu. W sumie Autorka przebadła 13 związków, w tym 10 nowych. Do nowych związków o topologii perowskitu należą mrówczany kobaltu, żelaza, manganu na drugim stopniu utlenienia, zawierające kation formamidynowy oraz mrówczan kadmu z kationem etyloamoniowym. We wszystkich 6 nowych związkach o topologii nikolitu występuje żelazo na trzecim stopniu utlenienia oraz jon tego samego (Fe) lub innego metalu (Mg, Ni, Zn i Cu) na drugim stopniu utlenienia.

Cztery związki z różnymi metalami zawierają kation dimetyloamoniowy, natomiast dwa nowe związki zawierające żelazo na różnych stopniach utlenienia zostały otrzymane przy użyciu kationów etyloamoniowego i dietyloamoniowego.

Wśród różnorodnych właściwości otrzymanych związków, Doktorantkę najbardziej interesowały właściwości magnetyczne, dielektryczne, termiczne i spektroskopowe w powiązaniu ze strukturami i przemianami strukturalnymi. Na te ostatnie Autorka zwróciła szczególną uwagę badając je gruntownie poprzez pomiary widm w podczerwieni i Ramana w różnych temperaturach. Metodami tymi śledziła również częściowe zmiany uporządkowania organicznych kationów, nie prowadzące do typowej przemiany fazowej. Zaobserwowane przemiany i inne właściwości fizykochemiczne Doktorantka starała się wyjaśnić poszukując powiązań z rozmiarami atomów metali, symetrią i oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, ze szczególnym zwróceniem uwagi na wiązania wodorowe pomiędzy organicznymi kationami a mrówczanowymi łącznikami, wiążącymi jony metali. Wykorzystywała przy tym często porównania z odpowiednimi właściwościami podobnych związków, opisanych w literaturze. Wśród wielu ciekawych, naukowych osiągnięć moją uwagę zwróciły:

- zastosowanie metody solwotermalnej do syntezy badanych związków,
- niemalże pionierskie badania widm oscylacyjnych związków dMOF w świetle spolaryzowanym, co umożliwiło jednoznaczne przypisanie symetrii poszczególnym drganiom normalnym,
- wykrycie multiferroicznych właściwości związku zawierającego atomy żelaza na różnych stopniach utlenienia i kationy dietylamoniowe,
- wykorzystanie obliczeń kwantowo-mechanicznych przy interpretacji widm oscylacyjnych związków z kationami formamidynowymi,
- wykorzystanie niewielkich przesunięć pasm oraz zmian w ich szerokościach połówkowych do zaproponowania mechanizmów strukturalnych przemian fazowych oraz magnetycznych.

Przeprowadzone badania oraz interpretacja ich wyników są na wysokim poziomie naukowym. Podobną ocenę uzyskały prace Doktorantki wcześniej, podczas weryfikowania Jej publikacji przez recenzentów renomowanych czasopism naukowych, takich jak: Dalton Transactions, Polyhedron, Physical Chemistry Chemical Physics, Inorganic Chemistry oraz Journal of Raman Spectroscopy i Vibrational Spectroscopy.

Recenzowana rozprawa doktorska ma typowy układ na który składają się trzy zasadnicze rozdziały, zawierające omówienie ogólne związków typu dMOF, opis

wykonanych syntez i pomiarów oraz prezentację wyników i ich dyskusję. Towarzyszy temu osiem krótkich rozdziałów wśród których jest jasno nakreślony cel pracy oraz obszerna bibliografia zawierająca 196 pozycji literaturowych, głównie oryginalnych publikacji.

Sama praca doktorska jako dzieło jest sporządzona pod względem edycyjnym bardzo starannie, wręcz elegancko. Zawiera jednak nieco niedoskonałości, które muszę wymienić, spełniając recenzencki obowiązek:

- str. 16; Doktorantka błędnie opisała względną zmianę szybkości wymiany ligandów w kompleksach chromu(III) i żelaza(III),
- str. 47; w opisie syntezy związku DMA-FeFe nie podano źródła jonów żelaza(III),
- str. 51; błędnie opisano symbol ϑ jako częstość drgań zamiast liczby kwantowej oscylacji,
- str. 52: nieprecyzyjne jest stwierdzenie, że umieszczenie cząsteczki w sieci krystalicznej zwiększa ilość (raczej: liczbę) drgań normalnych,
- str. 56; Doktorantka odwołuje się do rysunku S1 zamieszczonego w Suplemencie; podobnie na dalszych stronach wymieniane są rysunki aż do S7. W dostarczonym mi egzemplarzu rozprawy, w Suplemencie nie ma żadnych rysunków,
- str. 107; błędne jest odwołanie do pozycji literaturowej 184 – powinno być 187. Podobnie zamiast odwołania 176 powinno być 175 (np. str. 141). Nie znalazłem też odwołania do publikacji Doktorantki pod numerem 177,
- str. 132 i dalsze; żargonowe określenie „Pokoju widma” zamiast mierzone w temperaturze pokojowej,
- kilka błędów literowych zaznaczyłem w tekście rozprawy.

Podsumowując chciałbym stwierdzić, że mgr inż. Aneta Ciupa, bardzo dobrze, pod względem ilościowym i jakościowym, zrealizowała postawiony sobie cel pracy doktorskiej, spełniając tym samym wymagania określone w Art. 13.1 *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2003 r. ogłoszonej po nowelizacji w dniu 15 września 2017 r. Poza tym, Doktorantka posiada już znaczący dorobek naukowy, wyrażający się liczbą 16 publikacji i 10 wystąpień konferencyjnych wśród których jest wykład „na zaproszenie” podczas konferencji w Brazylii.

Wszystko to utwierdza moje pełne przekonanie o słuszności postawienia wniosku o **dopuszczenie mgr inż. Anety Ciupy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

