



Prof. dr hab. Marek Orlik
Wydział Chemii
Uniwersytetu Warszawskiego
Ul. Pasteura 1
02-093 Warszawa

Warszawa, 19 października 2015 r.

Recenzja pracy doktorskiej mgr. Tomasza Michałowskiego:
„Fluorosiarczany(VI), trifluorometanosulfoniany i heksafluoroantymoniany(V) wybranych metali – synteza, struktura krystaliczna i właściwości fizykochemiczne”

Recenzowana rozprawa powstała w Pracowni Oddziaływań Międzymolekularnych, pod kierunkiem prof. dr. hab. Wojciecha Grochali, w ramach rozwijanej przez Promotora tematyki badań wybranych soli superkwasów. W szczególności, w pracy opisane zostały metody syntezy i badania struktury fluorosiarczanów wybranych metali, w tym sodu, potasu, rubidu, cezu, talu i srebra, przy czym w części tych połączeń srebro występowało na więcej niż jednym stopniu utlenienia, tworząc przez to szczególnie intrygujące związki o mieszanej wartościowości. Należy podkreślić, że w otrzymaniu i badaniu związków srebra na nietypowych, wysokich stopniach utlenienia zespół prof. Grochali ma niekwestionowane osiągnięcia. W badaniach opisanych w rozprawie połączeń wykorzystywane były, częściowo we współpracy z innymi wyspecjalizowanymi grupami badawczymi, techniki takie, jak: pomiary dyfrakcji rentgenowskiej, badania spektroskopowe w zakresie widzialnym i w podczerwieni, z uwzględnieniem efektu Ramana, spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego, analiza termiczna, pomiary magnetochemiczne, analiza elementarna oraz wspomniana w jednym miejscu pracy technika NMR. Wyniki badań, stanowiące merytoryczną podstawę rozprawy doktorskiej, zawarte zostały w 6 artykułach naukowych, opublikowanych w cenionych czasopismach, takich jak *Dalton Transactions* (IF = 4,097; 2 prace), *European Journal of Inorganic Chemistry* (IF = 2,965; 3 prace) oraz *Journal of Fluorine Chemistry* (IF = 1,952; 1 praca). Doktorant deklaruje również będącą w stadium przygotowań pracę, którą Autorzy zamierzają wysłać do *J. Fluor. Chem.* Prace te są wieloautorskie – liczba autorów w większości z nich wynosi 7, a w jednej autorów jest 6, co skłania do zadania naturalnego w tej sytuacji pytania o udział Doktoranta w ich stworzeniu. Jednak w trzech pracach Pan mgr Michałowski jest pierwszym Autorem, w jednej – drugim, a tylko w pozostałych dwóch znajduje się na dalszych miejscach. Nie ulega więc wątpliwości, iż wkład Doktoranta do tych publikacji był co najmniej znaczący. Sam Doktorant deklaruje wykonanie syntez wszystkich opisanych w rozprawie związków, ich analizę termiczną oraz pomiary spektroskopowe w zakresie podczerwieni, wskazując, że kooperacja z innymi zespołami dotyczyła spektroskopii Ramana i badań krystalograficznych. Jest to zrozumiałe, trudno bowiem wymagać od jednej osoby (nie tylko o statusie doktoranta), aby była specjalistą w różnych technikach badawczych, których zastosowanie było konieczne dla uzyskania możliwie wyczerpującej charakterystyki otrzymywanych i badanych przez Doktoranta połączeń.

Od strony formalnej układ rozprawy, obszernej, bo liczącej aż 197 stron, jest typowy dla tego typu opracowań, czyli podzielony jest na **część literaturową**, zajmującą rozsądną objętość 85 stron oraz **część doświadczalną**, zawartą na 105 stronach. **Lista odnośników literaturowych** obejmuje 201 pozycji. W części literaturowej zawarte są zagadnienia niezbędne dla zrozumienia celowości i metodyki opisanych dalej badań własnych: przegląd dotychczas znanych superkwasów (z uwzględnieniem teorii kwasowości i funkcji kwasowości Hammetta), zwięzła charakterystyka



wybranych metali (litowców, talu i srebra), uzasadnionych składem wybranych do syntezy połączeń, syntetyczny przegląd stosowanych metod spektroskopowych, opis wariantów analizy termicznej, istotę analizy elementarnej i – na samym końcu – charakterystykę metody elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Taki układ zagadnień wydaje się w większości logiczny, choć nie do końca jest dla mnie zrozumiałe rozdzielenie opisu różnych metod spektroskopowych analizą termiczną, magnetochemią i analizą elementarną.

Tak skonstruowana część literaturowa stanowi pożyteczne wprowadzenie do opisu własnych badań Doktoranta, lecz jej dogłębna lektura nasuwa następujące uwagi szczegółowe. Na s. 23 pojawia się nie do końca precyzyjny opis równania Hendersona-Hasselbacha, opatrzonego komentarzem, iż „zakłada się, że stężenie kwasu i sprzężonej zasady, a także niezdisocjowanych form jest w stanie równowagi stałe”. Takie zdanie, dosłownie rozumiane, jest prawdziwe bez żadnych założeń, ponieważ każdy stan równowagi jest szczególnym stanem ustalonym, zapewne więc powyższe zdanie dotyczyło minimalnej zmienności stosunku stężeń form HA i A^- pod wpływem dodania niewielkich ilości mocnego kwasu lub zasady, co jednak oznacza przejście układu do nowego stanu równowagi. Niejasne jest też pojęcie „niezdisocjowanych form” jako trzeciego uczestnika równowag z udziałem form oznaczonych jako HA i A^- . Podana na s. 23 definicja superkwasów dotyczy związków, w których potencjał chemiczny protonu jest większy niż w 100% kwasie siarkowym. Funkcja kwasowości Hammetta dla takiej substancji wynosi $-11,9$. Tytułem wyłącznie komentarza warto dodać, że istnieje w literaturze także inna, mniej wymagająca definicja superkwasów jako substancji, dla których wartość funkcji $-H_0$ wynosi więcej niż ok. 6 i wtedy klasa superkwasów powiększy się np. o 1-molowy roztwór NaF w bezwodnym HF ($-H_0 = 8,4$). W odniesieniu do definicji funkcji Hammetta (wzór (11)) warto byłoby uściślić, że użyte w niej oznaczenia zasady B i jej protonowanej formy BH^+ dotyczą wskaźnika, zwykle o różnie zabarwionych formach: kwasowej i zasadowej, a sama funkcja Hammetta okazuje się przydatna do oceny kwasowości także stężonych wodnych roztworów kwasów, niekoniecznie aż superkwasów. Na s. 24 pojawia się pojęcie „higroskopowego” (zapewne – higroskopijnego) kwasu H_2SO_4 ; pożyteczne byłoby przy tej okazji wskazanie, że silne oddziaływanie z wodą i oleista konsystencja stężonego wodnego roztworu H_2SO_4 wynika z istnienia wiązań wodorowych. Podobnie, na s. 25 można by wspomnieć o wiązaniach wodorowych między cząsteczkami HF w czystym fluorowodorze (stałym i ciekłym), co tłumaczyłoby, np. jego anomalnie wysoką temperaturę wrzenia, która pod ciśnieniem 1 atm wynosi $19,5^\circ C$ (w pracy podana jest przybliżona temp. $20^\circ C$). Na s. 25, w opisie właściwości kwasu fluorosiarkowego pojawia się pojęcie „stałej Hammetta”, chociaż bardziej trafne byłoby użycie pojęcia zdefiniowanej wcześniej *funkcji kwasowości* Hammetta (analogicznie na s. 33).

Na s. 28 rozpoczyna się opis wybranych fluorosiarczanów metali. Opis układów pseudodwu- i trójskładnikowych przedstawiony został (słusznie) według schematu analogicznego do tego, jaki został przyjęty przez Doktoranta w części eksperymentalnej: po przedstawieniu reakcji syntezy podawane są parametry komórki lub komórek elementarnych oraz czytelne, kolorowe rysunki pokazujące ułożenie atomów/cząsteczek w takiej komórce. W odniesieniu do charakterystyk połączeń: $LiSO_3CF_3$, $NaSO_3CF_3$, KSO_3CF_3 i $RbSO_3CF_3$, opisanych na s. 34 – 40 wartościowe zapewne byłoby przedyskutowanie ewentualnej roli promienia jonowego kationu w przyjmowanych przez te związki strukturach. Ciekawe i ważne jest tu pokazanie struktur z widocznym nieporządkiem, ponieważ tego typu sytuacje występują również dla związków otrzymanych i badanych przez Doktoranta. W rozpoczynającym się od s. 43 opisie superkwasów Lewisa pojawia się drobny błąd w stechiometrii reakcji (30). Na s. 49 zawarta jest informacja o wzroście liczby koordynacyjnej kationów metali alkalicznych wraz ze wzrostem ich liczby atomowej, chociaż – zgodnie z moją wcześniejszą sugestią – bardziej bezpośrednia i zrozumiała wydaje się taka korelacja z promieniami jonowymi; w



szczególności podobieństwo promieni Rb^+ i Cs^+ wyjaśniałoby ich jednakową liczbę koordynacyjną = 12, mimo znaczącej różnicy liczb porządkowych tych pierwiastków.

Na s. 55 jest mowa o łatwym uzyskiwaniu przez litowce typowego stopnia utlenienia +1, przy wysoce nieprawdopodobnym, choć teoretycznie możliwym stopniu utlenienia +2, a nawet wyższych (choć w ekstremalnych warunkach stworzonych przez wysokie ciśnienia). Następująca potem Tabela 19 zestawia pierwsze i drugie energie jonizacji litowców, ale także ich powinowactwa elektronowe, które poza franssem, dla którego Doktorant deklaruje brak danych, są dodatnie. Według dostępnych mi danych, opartych na zestawieniach J. Emsleya, teoretyczne powinowactwo elektronowe fransu wynosi 44 kJ/mol, a najnowsze dane *Royal Society of Chemistry* podają wartość 44,38 kJ/mol, co w zestawieniu z danymi na temat pozostałych litowców tworzy monotonicznie malejący, w dół grupy litowców, szereg ich powinowactw elektronowych. Zatem tworzenie jednoujemnych jonów przez wszystkie litowce jest termodynamicznie możliwe, a więc pożyteczne byłoby, zdaniem recenzenta, wskazanie takich przykładowych połączeń, przede wszystkim sodu, ale także potasu, rubidu i cezu z ligandami kryptandowymi, aby uzasadnić celowość podawania w/w powinowactw elektronowych w rozprawie.

Następujące dalej zdanie o tym, iż „litowce wykazują wysokie wartości promieni atomowych i jonowych” powinno być, moim zdaniem, uzupełnione, iż jest to prawdą w danym okresie, w porównaniu z pozostałymi zawartymi w nim pierwiastkami.

Na s. 56 opisane jest ciekawe zestawienie parametrów strukturalnych metalicznych litowców, krystalizujących w układzie regularnym w temperaturze pokojowej - z analogicznymi parametrami w warunkach niskotemperaturowych, gdy lit i sód okazują się zdolne do występowania w postaci form heksagonalnych. Nie do końca jednak rozumiem nieprecyzyjne zdanie na s. 56: „w środowisku wodnym sole litowców ulegają hydratacji z ŁATWOŚCIĄ zmniejszającą się ze wzrostem liczby atomowej”. Zapewne słowo „łatwość” powinno być zastąpione, np. „entalpią swobodną solwatacji”, malejącą (co do modułu) w dół grupy litowców. Ponadto uważam, że na obecnym etapie rozumienia zjawisk solwatacji trafniej jest podkreślać bezpośrednią korelację między entalpią swobodną solwatacji a PROMIENIEM jonowym, niż liczbą porządkową pierwiastka. Korelację taką odzwierciedla w najprostszej formie równanie Borna, które mimo mocno upraszczających założeń pomaga zrozumieć tendencje zmian termodynamicznych efektów solwatacji dla jonów o różnych promieniach i ładunkach. W dyskusji o zmienności promieni litowców, a w szczególności o podobieństwie promieni rubidu i cezu, może warto także choć krótko odnieść się do efektów relatywistycznych dla elektronów, które dla pierwiastków 6. okresu wyraźnie się już zaznaczają i mogą doprowadzić do pewnej kontrakcji ich rozmiarów atomowych.

Na s. 56 pojawia się informacja, że barwienie płomienia przez związki litowców wynika z tego, że „JĄDRA litowców można stosunkowo łatwo wzbudzić”. Widma emisyjne litowców są wynikiem przejść związanych ze zmianami energii wzbudzonych elektronów, a nie nukleonów w jądrach atomowych.

Na s. 57 nieco brakuje mi podkreślenia, że tworzące się w reakcji z gazowym wodorem wodorki mają charakter jonowy i przyjmują w fazie stałej strukturę krystaliczną typu NaCl. Za to interesujące jest następujące na s. 59 zestawienie właściwości typowych i wysokociśnieniowych form RbF i CsF oraz różnych odmian wodorofluorków metali alkalicznych.

Od s. 61 Doktorant omawia wybrane metale „przejściowe i post-przejściowe”. To drugie słowo wydaje mi się bezpośrednim przełożeniem na język polski angielskiego terminu „post-transition [metals]”, które jednak w polskiej terminologii chemicznej funkcjonuje co najwyżej jako żargon. Na s. 62 brakuje mi uzasadnienia, dlaczego praktycznie nie występują związki talu na II stopniu utlenienia, a można to przekonująco wytłumaczyć dysproporcjonowaniem tych jonów w roztworach wodnych do Tl(I) i Tl(III) , wywołanym szczególnie znaczną entalpią swobodną hydratacji jonów



tal(III). Z tego powodu Tl(II) prawdopodobnie występuje tylko jako krótkożyciowa forma przejściowa w reakcjach redoks talu.

Ze względu na merytoryczną zawartość pracy ciekawa i ważna jest informacja o tlenku talu o stechiometrii Tl_4O_3 , zawierającym na każde trzy jony tlenu O^{2-} trzy jony talu(I) i jeden jon talu(III), jak również o analogicznych związkach o mieszanej wartościowości dla połączeń halogenkowych (s. 65), z podaniem parametrów strukturalnych.

Począwszy od s. 67 Doktorant poświęca aż około 15 stron na opis wybranych właściwości srebra („Chemia srebra”) i jego połączeń, uwzględniając w nim połączenia na nietypowych – wysokich stopniach utlenienia (II, III), co jest uzasadnione zarówno składem otrzymywanych przez siebie we własnej pracy połączeń, jak i wspomnianymi na początku tej recenzji wcześniejszymi osiągnięciami zespołu prof. Grochali w syntezie takich połączeń Ag. Wybrane związki zostały scharakteryzowane pod względem właściwości fizycznych i strukturalnych, z podaniem schematycznych rysunków komórek elementarnych. W opisie tym oczekiwałbym może doprecyzowania *natury* wiązania Ag-Ag w warstwach kryształu Ag_2F . Merytoryczne zastrzeżenie budzi opis właściwości siarczynu(VI) srebra(I), który ma być „nierozpuszczalny w wodzie”. W istocie iloczyn rozpuszczalności Ag_2SO_4 , jako pK_{s0} , wynosi ok. 4,83, co oznacza, iż sól ta osiąga rozpuszczalność molową ok. $0,015 \text{ mol/dm}^3$, a więc trudno uznać ją za nierozpuszczalną, skoro np. chlorek srebra, uważany już za substancję trudno rozpuszczalną, wykazuje rozpuszczalność molową zaledwie ok. 10^{-5} mol/dm^3 . Rozdział ten zawiera także m. in. interesujący opis mało znanych połączeń srebra z fluorem, w tym – fluorosrebrzanów(II), siarczynu(VI) srebra(II) $AgSO_4$, fluorosiarczynu srebra(II) $Ag(SO_3F)_2$ oraz triflanu srebra(II) $Ag(SO_3CF_3)_2$.

Na s. 83-101 zawarta jest bardzo syntetyczna charakterystyka wybranych metod badawczych. Niektóre techniki, jak np. spektroskopia Ramana, mogłyby być, moim zdaniem, opisane mniej lakonicznie. Zależność (80) na stronie 88, podana w rozdziale o spektroskopii w podczerwieni i cytowana także w rozdziale o spektroskopii UV-VIS, nazywana jest przez Doktoranta prawem Lamberta-Beera, co jest uprawnione o tyle, że tego typu termin występuje chyba w większości źródeł literaturowych, w tym - podręczników. Recenzent przychylił się jednak do wyrażanych niekiedy opinii, że skoro relacja (80) nie jest zawsze spełniana, nie powinna być nazywana (aż) prawem, lecz (tylko), np. zależnością Lamberta-Beera. Na s. 90 podane jest błędne określenie multipletowości stanów jako przyjmowanie przez rzut wektora spinu $2S-1$ (zamiast $2S+1$) wartości. W ostatnim podrozdziale – w dość lakonicznym opisie metody ESR, pojawia się niepokojące sformułowanie o przenoszeniu elektronów „między zdegenerowanymi poprzez obecność pola magnetycznego poziomami”, choć Doktorant zapewne miał na myśli raczej *zniesienie* stanu degeneracji tych poziomów przez pole magnetyczne.

Podany na s. 99 opis efektu Josephsona wart jest pewnego wzbogacenia, ponieważ nie polega on jedynie na samym tunelowaniu elektronów przez warstwę izolatora umieszczonego między nadprzewodnikami; raczej koncepcja tunelowania elektronów, razem z teorią BCS nadprzewodnictwa (ideą par Coopera), służy wyjaśnieniu różnorodnych efektów Josephsona.

Podsumowując, mimo pewnych niedoskonałości, część teoretyczna stanowi cenne, zwarte kompendium przede wszystkim w odniesieniu do charakterystyk strukturalnych wybranych połączeń, istotnych ze względu na tematykę pracy.

Część eksperymentalną otwiera opis metodyki prowadzonych (niekiedy wielogodzinnych) syntez, które – ze względu na znaczną reaktywność superkwasów w stosunku do typowych materiałów elementów wyposażenia laboratoryjnego oraz reagentów, takich jak woda i tlen, musiały być prowadzone w komorach izolujących próbki od atmosfery i w reaktorach wykonanych m. in. z teflonu.



Opisana jest także zwięźle metodyka badań dyfraktometrycznych oraz spektroskopowych, termicznych i magnetycznych otrzymanych związków.

Otrzymywane i badane przez Doktoranta związki to najogólniej mówiąc – wybrane sole superkwasów, wcześniej nieznane lub ewentualnie bardzo słabo poznane: fluorosiarczany Na, Rb, Tl i Ag(I), trifluorometanosulfonian srebra(I), fluorosiarczany o mieszanych kationach na tym samym (I) stopniu utlenienia (Na-Ag, K-Ag, Rb-Ag, Cs-Ag) i o mieszanej wartościowości Ag(I)-Ag(II), a także heksafluoroantymonian srebra(I) i srebra(II). Dla połączeń tych przyjęto w dalszej części pracy wspólny schemat ich prezentacji: (1) podanie sposobu syntezy, (2) wyniki analizy rentgenograficznej z podaniem parametrów komórki elementarnej i pokazaniem jej graficznej, przejrzystej wizualizacji, wskazującej ewentualny nieporządek w ułożeniu części atomów, (3) wyniki badań spektroskopowych w podczerwieni, z przypisaniem poszczególnych drgań pasmom obserwowanym w widmach oraz (4) wyniki analizy magnetochemicznej i termicznej. Na s. 112, w Tabeli 7, zwraca uwagę nie w pełni jednoznaczne przypisanie pasm, a na s. 113 zdarzył się dość istotny błąd w stechiometrii literaturowej reakcji (88): ponieważ nie zgadza się ilość moli tlenu po obu stronach równania, powstaje istotna niepewność co do zestawu substratów i produktów tego procesu. Doktorant prowadził jednak własną syntezę zgodnie z równaniem innej, poprawnie zapisanej reakcji - o numerze (89). Interesujące są rozważania o strukturze AgSO_3F , związku zawierającego nierównoważne typy anionów SO_3F^- i złożonego z „jednowymiarowych” łańcuchów połączonych oktaedrami, mających z jednym sąsiadem wspólną krawędź, a z drugim – narożnik, dodatkowo tworzących struktury dimeryczne, rozbudowujące się do trójwymiarowych z udziałem anionów fluorosiarczanowych. Doktorant podkreśla przy tym nie tylko wyjątkową złożoność, ale i unikatowy charakter struktury AgSO_3F . Warto w tym miejscu wspomnieć o przeprowadzonej także przez Doktoranta syntezie fluorosiarczanu srebra(II), $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$, którego struktura krystaliczna została potem rozwiązana przy współpracy z dr. Przemysławem Malinowskim.

Przyznaję, że szczególne moje zainteresowanie wzbudziły fluorosiarczany o mieszanych kationach z udziałem jonów Ag(II), w tym sole: Ag(I)-Ag(II), Na(I) - Ag(II), K(I) – Ag(II), Rb(I)-Ag(II), Cs(I)-Ag(II). W odniesieniu do $\text{Ag}(\text{I})_2\text{Ag}(\text{II})(\text{SO}_3\text{F})_4$ Doktorant zbadał różne metody otrzymywania tej substancji, wskazując jako optymalne oddziaływanie fluorosiarczanu srebra(I) z fluorosiarczanem bromu BrSO_3F oraz, opierając się na wcześniejszych badaniach strukturalnych dr. Przemysława Malinowskiego, rozszerzył własne badania tego związku o charakterystykę spektroskopową, termiczną i magnetochemiczną. Jednym z ciekawszych wyników tych badań jest to, że widmo podczerwieni $\text{Ag}(\text{I})_2\text{Ag}(\text{II})(\text{SO}_3\text{F})_4$ nie jest prostą superpozycją widm dla $\text{Ag}(\text{I})\text{SO}_3\text{F}$ i $\text{Ag}(\text{II})(\text{SO}_3\text{F})_2$, które to połączenia można by pochopnie uważać za składające się po prostu na związek o mieszanej wartościowości; ten ostatni jednak okazuje się związkiem o własnej, indywidualnej strukturze. Z kolei badania magnetyczne wykazały antyferromagnetyczny charakter tej substancji. W odniesieniu do układu Na(I)-Ag(II) Doktorant wykazał złożoność składu odnośnego produktu otrzymywanego w reakcji między NaSO_3F , AgSO_3F i $(\text{SO}_3\text{F})_2$, a wyrażonego formułą: $(\text{Ag}_{0,05}\text{Na}_{0,95})(\text{Ag}_{0,65}\text{Na}_{0,35})\text{Ag}(\text{II})(\text{SO}_3\text{F})_4$. Jednocześnie wskazane zostało istotne podobieństwo strukturalne tego związku do $\text{Ag}(\text{I})_2\text{Ag}(\text{II})(\text{SO}_3\text{F})_4$, w którym otoczenia jonów Ag(I) są dwójakiego rodzaju i który można uważać za prekursor połączenia Na(I)-Ag(II) w tym sensie, że jony sodu zastępują te jony Ag(I), które wykazują liczbę koordynacyjną 6 w otoczeniu atomami tlenu. Doktorant ostrożnie interpretuje wyniki badań dla połączenia Na(I)-Ag(II), wskazując, że złożoność tej substancji przekłada się na trudności w jednoznacznej ocenie danych spektroskopowych, a także schematu jej rozpadu termicznego. W odniesieniu do połączenia K(I)-Ag(II) Doktorant nie tylko otrzymał go metodą prostszą od podawanej w literaturze, oceniając następnie krytycznie opublikowane sugestie na temat struktury tej substancji (wcześniej otrzymanej zapewne w postaci nie czystych kryształów, ale mieszaniny związków) i przeprowadził własną analizę spektroskopową, termiczną i magnetyczną.



Analogicznie uzasadnione sugestie Doktorant sformułował także dla podobnego strukturalnie połączenia Rb(I)-Ag(II). Z kolei weryfikacja literaturowej struktury połączenia Cs(I)-Ag(II), na podstawie samodzielnie przeprowadzonej syntezy i badań produktu, przebiegła w dużym stopniu pozytywnie, przy czym odkryty został szczególnie skomplikowany schemat rozkładu termicznego tej substancji, co odróżnia ją od wcześniej opisanych fluorosiarczanów z mieszanymi kationami.

Doktorant uczciwie opisuje także podejmowane przez siebie, ale tymczasem zakończone niepowodzeniem, próby syntezy złożonych fluorosiarczanów srebra: AgFSO_3F , $\text{Ag}_2(\text{SO}_4)(\text{SO}_3\text{F})_2$, $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_7)(\text{SO}_3\text{F})_2$, a także problemy z otrzymywaniem fluorosiarczanów indu(I), indu(III), galu(III) i talu(III). Zestawienie to nie tylko świadczy o uczciwości Doktoranta w zakresie prezentacji opisywanych w rozprawie wyników, ale i wyznacza kierunki dalszych badań w tej dziedzinie.

W przedostatnim rozdziale części eksperymentalnej omawiany jest trifluorometanosulfonian srebra(I), AgSO_3CF_3 . Doktorant wykazał specyficzną strukturę tej substancji, w porównaniu z analogami zawierającymi zamiast Ag kationy litowców (czy dane w Tabeli 56, poza Ag, są literaturowe czy własne?) oraz pokazał złożoność widma w IR. W ostatnim rozdziale omawiane jest otrzymywanie i analiza struktury oraz właściwości heksafluoroantymonianu srebra(I)/(II). Struktura związku o składzie $\text{Ag}_3(\text{SbF}_6)_4$ wykazuje cechę szczególną, jaką jest losowe wypełnianie kationami Ag(I) lub Ag(II) lokalizacji kationu tego metalu w komórce elementarnej. Również w tym przypadku analiza widm w podczerwieni wykazuje, że związek ten nie może być uważany za prostą superpozycję prostszych substancji o stechiometriach: AgSbF_6 i $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$, lecz stanowi osobną jakość chemiczną. Ponadto dla tego związku przeprowadzone zostały dodatkowe badania: spektroskopowe w zakresie UV/VIS i spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego, sugerujące istnienie w jego strukturze kationów Ag(II). Rozprawę kończy w tym miejscu sformułowanie, że „związek ten wykazuje zatem mieszaną, a nie pośrednią wartościowość”, co skłania mnie do poproszenia Doktoranta o porównawcze uściślenie obu pojęć poprzez podanie ich definicji i przełożenie jej na przypisywany każdej strukturze, jeśli to możliwe, charakter wiązań (jonowe, kowalencyjne), z uwzględnieniem korelacji tych sytuacji z możliwą równoważnością pozycji kationowych w komórce elementarnej.

Podsumowując, od strony merytorycznej recenzowana rozprawa opisuje metody syntezy i dokonywaną różnymi metodami charakterystykę 13 soli superkwasów, prowadzącą do wykazania ich różnorodności strukturalnej. Z punktu widzenia chemii nieorganicznej jest to istotna konkluzja, wyniki te rozbudowują bowiem katalog tych mało znanych lub wręcz dotychczas nieznanymi połączeń o nowe związki lub dokładniejsze ich charakterystyki, przy jednoczesnym wskazaniu, które elementy rozważań wymagają jeszcze dalszych, uściślających badań, w tym – dopracowania metod i warunków syntez. Ogólnie zestawione w pracy wyniki sugerują, tak jak pisze w podsumowaniu Doktorant, że aniony superkwasów wykazują zdolność stabilizowania kationów na nietypowych stopniach utleniania, przy czym wniosek ten należy jeszcze, moim zdaniem, formułować ostrożnie, ponieważ opisane wyniki dotyczą właściwie tylko Ag(II). Mam nadzieję, że w przyszłości spełnią się także przewidywania Doktoranta odnośnie do możliwości wytworzenia w przyszłości nadprzewodnika opartego na związkach Ag(II), takiego jak $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ o cechach strukturalnych wykazujących pewne podobieństwo do ugrupowań $[\text{CuO}_2]$ w znanych nadprzewodnikach wysokotemperaturowych.

Od strony edytorskiej rozprawa przygotowana jest w estetycznej i czytelnej formie, lecz różne usterki techniczne sugerują, że była przygotowywana w pewnym pośpiechu. Od strony czysto językowej zwraca uwagę niejednokrotne używanie przez Doktoranta wyrażen o charakterze żargonowym lub skrótów myślowych, uprawnionych co najwyżej w mowie potocznej. Część tych niezręczności wynika zapewne z bezkrytycznego przekładania terminów i zwrotów z języka



angielskiego na polski, co pokazuje, że warto podjąć wysiłek, aby odzyskać naturalne piękno ojczystego języka, także wtedy, gdy przedmiotem opowieści są substancje i zjawiska chemiczne. Tworzenie pełnowymiarowej rozprawy doktorskiej, tylko uzupełnionej wydrukami anglojęzycznych publikacji, jest znakomitą okazją, aby krok w tym kierunku uczynić.

Z obowiązku recenzenckiego podaję poniżej wybrane przykłady różnych usterek. Na s. 21, w równaniu (4), na s. 22, w równaniu (5) oraz na s. 58, w równaniu (48) pojedyncza, obustronna strzałka powinna być zastąpiona zespołem dwóch przeciwnie skierowanych pełnych strzałek, oznaczających równowagę chemiczną; symbol użyty przez Doktoranta jest zastrzeżony dla zestawiania hipotetycznych struktur rezonansowych. Na s. 54 zauważam niezręczność w zdaniu: „litowce zawierają tylko jeden elektron walencyjny; w stanie podstawowym znajduje się on na orbitalu 1s”. Powinno być: „atom litowca zawiera tylko jeden elektron walencyjny; w stanie podstawowym znajduje się on na orbitalu 1s”. Dość ogólne tytuły kilku rozdziałów, jak np. na s. 52 – „Chemia metali alkalicznych” to nie tylko pewien żargon, ale i zbyt ambitne sformułowanie, które lepiej zastąpić tytułem „Wybrane właściwości chemiczne metali alkalicznych”. Analogicznie, rozdział zatytułowany „Magnetochemia” powinien, moim zdaniem, nosić skromniejszy tytuł, np. „Podstawy pomiarów magnetochemicznych”. Zdanie „tal ma bogatą chemię halogenków” to także połączenie skrótu myślowego z żargonem chemicznym. Niefortunne jest też sformułowanie na s. 61 o tym, że izotop talu „dokonuje rozpadu β^- ”, ponieważ on raczej jemu *ulega*. Zastrzeżenia budzą też takie niezręczności i skróty myślowe, jak, np. na s. 69: „kation Ag^{2+} spotykany jest zazwyczaj w formie oktaedrycznej”; na s. 72: „kation Ag^+ jest otoczony przez osiem równoodległych fluorów”; na s. 73: „w strukturze mamy do czynienia z płaskimi kwadratami otaczającymi srebro na trzecim stopniu utlenienia...”. W wielu przypadkach niefortunnie używane jest słowo „przy” (tak jak w zdaniu na s. 74: „Przy rozcieńczonym HNO_3 reakcja toczy się...”, zamiast „pod wpływem rozcieńczonego HNO_3 ” lub „w obecności rozcieńczonego HNO_3 ”). Wreszcie zastrzeżenie budzi też, skądinąd popularne, ale w istocie błędne językowo sformułowanie: „na przestrzeni wieków”, ponieważ przestrzeń i czas nie powinny być w tym kontekście zestawiane, a odnośny fragment tekstu powinien brzmieć „w ciągu wieków” lub „w ciągu wielu setek lat”. Ponadto część pozycji literaturowych (np. o numerach 155, 158-160, 171, 176, 178) nie zawiera, w przeciwieństwie do pozostałych odnośników, pełnej listy autorów.

Oczywiście powyższe uwagi formalne nie mają zasadniczego znaczenia dla całościowej pozytywnej oceny pracy, której wartość merytoryczna nie ulega wątpliwości.

W konkluzji wyrażam przekonanie, że przedstawiona do recenzji praca, zawierająca wyraźne elementy nowości naukowej, spełnia urzędowe wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 roku (z późniejszymi zmianami), a także zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę więc o dopuszczenie Pana mgr. Tomasza Michałowskiego do publicznej dyskusji nad rozprawą.

Prof. dr hab. Marek Orlik

PROF.DR HAB.BARBARA SIEKLUCKA

Kierownik Zespołu Nieorganicznych Materiałów Molekularnych

Wydział Chemii UJ

Tel.+48(12) 663 2036

e-mail: barbara.sieklucka@uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Tomasza Michałowskiego
p.t. „Fluorosiarczany(VI), trifluorometanosulfoniany i
heksafluoroantymoniany(V) wybranych metali – synteza,
struktura krystaliczna i właściwości fizykochemiczne”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Tomasza Michałowskiego wykonana została na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych pod kierunkiem kierownika zespołu, prof. dr hab. Wojciecha Grochali. Badania prowadzone w ramach rozprawy były finansowane w ramach projektu TEAM koordynowanego przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej, Narodowe Centrum Nauki w ramach projektów Opus i Preludium, Wydział Chemii UW oraz Mazowiecką Jednostkę Wdrażania Programów Unijnych. Praca ta jest rozszerzeniem intensywnie rozwijanej przez prof. dr hab. Wojciecha Grochałę tematyki badawczej związanej z projektowaniem, syntezą i charakterystyką fizykochemiczną nowych związków chemicznych w fazie stałej. Doktorant podjął się interesujących badań nad syntezą i charakterystyką nowych soli superkwasów niektórych metali, a zwłaszcza srebra. Badania przeprowadzone przez mgr Tomasza Michałowskiego bazują na ogromnym doświadczeniu Promotora w tej dziedzinie i wpisują się w interdyscyplinarne badania eksperymentalne i teoretyczne zespołu prof. dr hab. Wojciecha Grochali.

Badania nad projektowaniem i syntezą nowych materiałów nieorganicznych są jedną z najdynamiczniej rozwijających się dziedzin nauki. Obszary badań realizowane w Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych dotyczące nadprzewodnictwa, modelowania kwantowego ciał stałych i materiałów molekularnych, magazynowania wodoru, katalizy, urządzeń molekularnych, i niezwyklej stopni utlenienia jonów metali należy uznać za bardzo aktualne i wartościowe z punktu widzenia badań podstawowych oraz potencjalnych zastosowań.

Rozprawa doktorska mgr Tomasza Michałowskiego składa się z dwóch zasadniczych części. Pierwszą część, literaturową, stanowią cel pracy oraz 3 rozdziały obejmujące wiedzę teoretyczną. Pierwszy rozdział stanowi wprowadzenie do problemu. Doktorant wyszczególnił kilka aspektów badawczych, związanych z realizacją zasadniczego celu jakim była synteza i charakterystyka niektórych prostych i złożonych fluorosiarczanów(VI), triflanów i heksafluoroantymonianów(V) Na, Rb, Tl i Ag. Badania przeprowadzone przez mgr Tomasza Michałowskiego w ramach rozprawy doktorskiej miały przede wszystkim na celu określenie

Wydział Chemii

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

struktury krystalicznej i charakterystykę spektroskopową otrzymanych połączeń, a w przypadku związków Ag(II), również pomiary magnetyczne.

W rozdziale 1.1 Autor w zwięzły sposób zawarł informacje dotyczące superkwasów. Omówił teorie kwasowości, scharakteryzował kwas fluosiarkowy(VI), trifluorometanosulfonowy i heksafluoroantymonowy(V) oraz wybrane sole tych kwasów. Drugi rozdział, 1.2 poświęcony jest chemii metali alkalicznych, talu i srebra, a przede wszystkim informacjom na temat związków srebra(II) oraz metod ich otrzymywania.

Część teoretyczną zamyka rozdział 1.3 poświęcony wybranym standardowym metodom badawczym: dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii oscylacyjnej, analizie termicznej, magnetochemii i spektroskopii ESR. Techniki badawcze stosowane w niniejszej pracy są popularnymi technikami, których podstawy znajdują się w każdym podręczniku akademickim. W rozprawie doktorskiej przedstawiona została ich skrótowa i pobieżna charakterystyka, w dodatku bez podania odnośników literaturowych. Odnośniki literaturowe pojawiają się wyłącznie we fragmencie dotyczącym analizy elementarnej. Uważam, że w takiej postaci rozdział 1.3 jest zbędną częścią rozprawy doktorskiej.

Druga część rozprawy, doświadczalna, dotyczy badań i wyników własnych Doktoranta. Pierwszym, ważnym rozdziałem rozprawy doktorskiej jest rozdział 2, dotyczący metodyki prowadzonych reakcji. Autor opisał aparaturę stosowaną do syntezy i analizy substancji, w warunkach pracy z wysoko reaktywnymi i agresywnymi odczynnikami. Dalsza część rozprawy, począwszy od rozdziału 3, poświęcona jest badaniom i wynikom własnym Autora. Doktorant przedstawił syntezę i charakterystykę nowych lub słabo zbadanych 13 faz stałych soli superkwasów: kwasu fluorosiarkowego, triflikowego i heksafluoroantymonowego. Przeprowadził badania nad prostymi quasi-dwuskładnikowymi fluosiarczanami (Na, Rb, Tl i Ag), trifluorometanosulfonianem srebra(I), oraz nad fluosiarczanami o mieszanych kationach (Na-Ag, K-Ag, Rb-Ag, Cs-Ag) i o mieszanej wartościowości Ag(I)-Ag(II), a także nad heksafluoroantymonianem srebra o Ag(I)-Ag(II). Dla wszystkich opisanych faz stałych Autor przedstawił procedurę syntetyczną i charakterystykę oscylacyjną oraz wyznaczył komórki elementarne a dla 8 z nich rozwiązał struktury krystaliczne.

Niewątpliwie największą trudność w badaniach faz stałych soli superkwasów stanowiła ich wysoka reaktywność oraz obecność produktów ubocznych. Nerozpuszczalność otrzymanych faz stałych uniemożliwiała ich oczyszczenie, a więc w wielu przypadkach również jednoznaczną interpretację wyników.

Efektom badań Autora jest opracowanie syntez, charakterystyka strukturalna i spektroskopowa nowych fluosiarczanów kationów jednowartościowych, a wśród nich otrzymane w postaci monokrystalicznej: sodu NaSO_3F , rubidu RbSO_3F , talu TlSO_3F i srebra(I) AgSO_3F . Autor wykazał, że ta grupa połączeń nie jest izostrukturalna. Pomiędzy nimi NaSO_3F jest jedynym heksagonalnym quasi-dwuskładnikowym fluosiarczanem metalu. Zidentyfikował, że RbSO_3F tworzy dwie odmiany polimorficzne: znaną $\alpha\text{-RbSO}_3\text{F}$ i nową $\beta\text{-RbSO}_3\text{F}$, którą to fazę opisał. W kryształach TlSO_3F wyróżnił jednostki $[\text{TlO}_7\text{F}]$ tworzące sieć poprzez uwspólnianie krawędzi. Wykazał, że AgSO_3F

wykazuje najbardziej złożoną strukturę spośród innych struktur fluorosiarczanów metali, tworząc trójwymiarową sieć z warstwami kationów i anionów, gdzie jony Ag(I) koordynowane są oktaedrycznie przez atomy O/F ligandów SO_3F^- . Rezultaty dotyczące tej grupy związków zostały opublikowane w 2 artykułach.

Drugą grupę scharakteryzowanych przez Autora fluorosiarczanów metali są fluorosiarczany o mieszanych kationach $\text{M}^I\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ($\text{M}^I=\text{Ag, Na, K, Rb, Cs}$) zawierające srebro (II).

Autor przedstawił syntezę, charakterystykę spektroskopową (IR, R) i termiczną $\text{Ag}_2^I\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$. Zacytował również dane dotyczące struktury krystalicznej $\text{Ag}_2^I\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ i w tym kontekście przedstawił wyniki dotyczące właściwości magnetycznych, a w zasadzie surowe dane przedstawiające zależność magnetyzacji (jednostka?) od temperatury i dopasowanie do modelu Bonnera-Fischera. Uważam, że model ten wraz z odnośnikiem literaturowym powinien być pojawić się w rozprawie: albo w części literaturowej lub w dyskusji wyników. W rezultacie głęboko ukrytych podstaw obliczeń Autor ustalił, że centra Ag^{II} sprzęgają się antyferromagnetycznie ze stałą $J=-172\text{ K}$.

Trudne badania nad układami $(\text{Na, K, Rb, Cs})\text{-Ag}^{\text{II}}$ doprowadziły Doktoranta do otrzymania produktów będących mieszaninami faz. W przypadku układu Na-Ag^{II} , otrzymał mieszaninę $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ i fazy złożonej $(\text{Ag}_{0.05}^I\text{Na}_{0.95})(\text{Ag}_{0.65}^I\text{Na}_{0.35})\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$, gdzie zachodzi preferencyjne częściowe podstawienie jonów Ag^I o $\text{LK}=6$ przez jony Na^I .

W układzie K-Ag^{II} , zidentyfikował nową, niecentrosymetryczną fazę $\text{KAg}_2^I\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ obecną w produkcie zawierającym ponadto fazę KSO_3F . Autor sugeruje, że faza $\text{KAg}_2^I\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ ma topologię 1-D, co jego zdaniem jest spójne z wynikami pomiarów magnetycznych dla produktu, będącego mieszaniną faz (!). Interpretacja zależności podatności magnetycznej od temperatury zgodnie z modelem Bonnera-Fischera pozwoliła Autorowi na oszacowanie stałej sprzężenia AFM pomiędzy centrami Ag^{II} $J=-222\text{ K}$. Ze względu na obecność w produkcie fazy KSO_3F , istotna byłaby informacja o ilościowej zawartości poszczególnych faz i procedurze obliczeniowej dla dwuskładnikowego układu.

Kolejnym z otrzymanych przez Doktoranta produktów jest mieszanina dwóch faz: $\text{RbAg}_2^I\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ i $\text{RbAg}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_3$. Ze względu na obecność dwóch faz w produkcie, w bliżej nieokreślonym stosunku molowym, przeprowadzenie korelacji magnetyczno-strukturalnych jest niemożliwe. Podobnie zachowuje się układ Cs-Ag^{II} , aczkolwiek zasadniczym produktem jest $\text{CsAg}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_3$ zanieczyszczony śladowymi ilościami $\text{CsAg}_2^I\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$. Nieco bardziej interpretowalne właściwości magnetyczne wskazują na dominujące porządkowanie ferromagnetyczne spinów Ag^{II} .

Wyniki dotyczące tych połączeń zostały zaprezentowane w 1 publikacji.

Autor otrzymał również i scharakteryzował strukturalnie oraz oscylacyjnie monokrystały triflanu srebra(I) $\text{Ag}^I\text{SO}_3\text{CF}_3$. Zabrakło mi tutaj nie tylko omówienia topologii sieci lecz również dokładnego porównania struktur i charakterystyki spektroskopowej z fluorosiarczanem $\text{Ag}^I\text{SO}_3\text{F}$. Informacje te zawarte są natomiast w wieloautorskiej publikacji poświęconej obu homologom. W tym kontekście było by właściwe

sprecyzowanie udziału Doktoranta w pracach badawczych dotyczących triflanu srebra(I).

Najnowszym i najbardziej interesującym osiągnięciem mgr Tomasza Michałowskiego jest synteza oraz charakterystyka strukturalna i fizykochemiczna zielonego połączenia $\text{Ag}_3(\text{SbF}_6)_4$ o mieszanej wartościowości $\text{Ag}^I/\text{Ag}^{II}$, wykazującego losowe, statystyczne rozmieszczenie jonów Ag^I i Ag^{II} w sieci krystalicznej, lecz o zlokalizowanych stopniach utlenienia centrów Ag. Autor wykazał, że $\text{Ag}_2\text{Ag}^{II}(\text{SbF}_6)_4$ charakteryzuje się 405 nm pasmem MMCT w widmie elektronowym, wykazuje słabe właściwości antyferromagnetyczne poniżej 20 K oraz widocznymi centrami Ag^{II} w widmie ESR. Zabrakło mi tutaj nie tylko omówienia topologii sieci lecz również dokładnego porównania struktur i charakterystyki fizykochemicznej z fluorosiarczanem $\text{Ag}_2\text{Ag}^{II}(\text{SO}_3\text{F})_4$. Wyniki dotyczące pełnej charakterystyki $\text{Ag}_2\text{Ag}^{II}(\text{SbF}_6)_4$ zawarte są w publikacji.

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska zawiera materiał doświadczalny charakteryzujący się nowością naukową. Niewątpliwie jest to wynik umiejętnego stawiania problemów badawczych, ich realizacji oraz analizy otrzymanych wyników.

Uważam, że dużym osiągnięciem mgr Tomasza Michałowskiego w rozprawie doktorskiej jest synteza, związana z opanowaniem niewątpliwie trudnego warsztatu eksperymentalnego, 13 faz stałych soli superkwasów. Dowodem bardzo dobrych umiejętności manualnych Autora jest otrzymanie 8 z nich w postaci mono- lub poli-krystalicznej i określenie ich struktury krystalicznej. Za unikalne osiągnięcie uważam otrzymanie $\text{Ag}_2\text{Ag}^{II}(\text{SbF}_6)_4$, jednego z pięciu znanych dotychczas połączeń o mieszanej wartościowości $\text{Ag}^I/\text{Ag}^{II}$. Doktorant wykazał, że kubicznej sieci $\text{Ag}_2\text{Ag}^{II}(\text{SbF}_6)_4$ kationy Ag zajmują w jedną tylko pozycję, niezależnie od stopnia utlenienia. Natomiast istotnym jest ustalenie, że związek wykazuje zlokalizowane stopnie utlenienia: Ag^I i Ag^{II} .

Na podkreślenie zasługuje fakt, że wyniki mgr Tomasza Michałowskiego osiągnięte w pracy doktorskiej znajdują odzwierciedlenie w 6 publikacjach ($\Sigma\text{IF}=19,041$), w tym artykułu i okładki w Dalton Trans., 2015, 44, 10957, dotyczącego $\text{Ag}_2\text{Ag}^{II}(\text{SbF}_6)_4$.

Czytając pracę mgr Tomasza Michałowskiego napotkałam pewną liczbę błędów i przeoczeń, które odnotowuję w niniejszej recenzji. Moim zdaniem, opisy i analiza struktur nie są zbyt wnikliwe, a Doktorant starannie unika przedstawiania topologii sieci, za wyjątkiem sieci AgSO_3F . Uważam, że rozważania dotyczące struktur krystalicznych powinny być uzupełnione dodatkowymi rysunkami. Większość rysunków przedstawiających komórki elementarne pozbawione są opisu atomów (począwszy od rys.37). Ponadto na wszystkich widmach IR i innych brakuje osi rzędnych (począwszy od rys.38), brakuje również odniesień w tekście do konkretnych numerów rysunków i tabel (np.str.114, pkt.3.2.2.3, ..."Otrzymane widmo....."). Również niektóre podpisy pod rysunkami są niejednoznaczne, np.Rys.47, 62 – dyfraktogram zmierzony dla próbek; rys.63 – widmo MIR zmierzone dla próbki.

Niekiedy w tekście rozprawy pojawiają się potoczne zwroty, których jednakowoż dobrze było by unikać, np. str.43 – „...twojem odniesienia...”, str.45 „poszukiwania ...zwracają...”, str.72 – „...sugeruje bycie...”, str.85 – „...poddawany obróbce...”, str.128 – „...dla twórców...”

Ciekawa jestem, jakie poprawne sformułowania zaproponuje w zamian Doktorant.

Znalazłam także kilka, sygnalizowanych wcześniej, problemów, które są kontrowersyjne lub wymagają dalszej dyskusji. Podniesione przez mnie kwestie i wątpliwości nie wpływają w ważki sposób na ogólną, pozytywną oceny rozprawy doktorskiej mgr Tomasza Michałowskiego. Przedstawione wyniki wnoszą szereg nowych, istotnych informacji do naszej wiedzy o solach superkwasów, a zwłaszcza układów o mieszanej wartościowości $\text{Ag}^I/\text{Ag}^{II}$ wykazujących właściwości magnetyczne.

W konkluzji stwierdzam, iż spełnione są wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim w myśl art.13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2003 r., nr.65 poz.595 z późniejszymi zmianami). Wobec tego stawiam wniosek o dopuszczenie mgr Tomasza Michałowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 30 września 2015



Barbara Sieklucka