



**FACULTY OF
CHEMISTRY**

University of Lodz

prof. dr hab. Marcin Palusiak
Head of the Department of Physical Chemistry
Faculty of Chemistry, University of Lodz

mobile phone: +48 504984038
phone: +48 42 6355737
fax: +48 42 6355744
e-mail: marcinp@uni.lodz

address:
Pomorska 163/165
90-236 Lodz
Poland

Recenzja

Pracy doktorskiej mgr inż. Marcina Świątkowskiego pt.: „*Synteza i struktura związków koordynacyjnych cynkowców, prekursorów nanocząstek o określonym pokroju*”.

Praca doktorska mgr. inż. Marcina Świątkowskiego została wykonana w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej pod kierunkiem dra hab. inż. Rafała Kruszyńskiego. Zadanie badawcze, które jako cel obrał sobie Doktorant, składa się z dwóch ściśle ze sobą powiązanych wątków. W pierwszym Autor pracy zaplanował syntezę nowych związków koordynacyjnych cynkowców (cynku, kadmu i rtęci), które w założeniu miały wykazywać różnorodność strukturalną wykazaną za pomocą badań strukturalnych wykorzystujących dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego na monokryształach oraz badań spektroskopowych. W drugim etapie wcześniej otrzymane związki koordynacyjne cynkowców miały posłużyć jako prekursorzy w reakcji otrzymywania nanocząstek tlenków cynkowców w procesie kontrolowanego rozkładu termicznego tychże prekursorów. Celem ostatecznym miałyby być znalezienie zależności pomiędzy wielkością i morfologią otrzymywanych nanocząstek, a strukturą krystaliczną prekursorów koordynacyjnych

oraz parametrami procesu przekształcania ich w nanocząstki. Podjęte przez doktoranta zadanie badawcze wpisuje się w nurt z frontu badań nad otrzymywaniem i wykorzystywaniem nowych materiałów w skali “nano”. Tematyka ważna i bardzo aktualna. A w mojej ocenie przyjęty cel badawczy sam w sobie wydaje się bardzo ciekawy, również w sensie czysto poznawczym.

Struktura pracy jest raczej tradycyjna. Dwie zasadnicze części dysertacji, to część literaturowa oraz część doświadczalna. W przypadku rozpraw doktorskich zwyczajowo część literaturowa stanowi mniej lub bardziej dokładny przegląd literatury nawiązującej do tematyki badawczej. Mgr Świątkowski wyszedł poza ten standard, poza przeglądem literatury wplatając w tę część dysertacji analizę statystyczną danych zawartych w krystalograficznej bazie danych, wraz z interpretacją poszerzoną o wnioski w oparciu o które dokonał bardzo trafnego doboru ligandów wykorzystanych do syntezy nowych związków koordynacyjnych. Również wybór atomów cynkowców na centra koordynowane w pozyskiwanych prekursorach nanocząstek wydaje się dobrym z uwagi na opisaną w rozdziale 3.2 relatywnie dużą swobodę w tworzeniu się zróżnicowanych strukturalnie kompleksów, aczkolwiek spodziewam się, że nadrzędnym kryterium wyboru było w tym przypadku planowane pozyskiwanie nanocząstek właśnie cynkowców. Warto zauważyć, że już w podrozdziałach składających się na rozdział 3.3 (tyt. *Związki koordynacyjne cynkowców jako prekursorzy do produkcji nanocząstek związków podwójnych metodą pojedynczego prekursora.*) Autor znajduje zależności pomiędzy budową strukturalną prekursorów oraz procesem ich rozkładu termicznego, a pokrojem i właściwościami otrzymanych z tych prekursorów nanocząstek.

Zasadniczą i najważniejszą część dysertacji stanowi rozdział 4, czyli *Część doświadczalna*. W pierwszym kroku Autor przedstawia wyniki syntezy odpowiednich cynkowców, dzieląc opis w zależności od zastosowanego potencjalnego liganda. I tak Autorowi udało się zsyntezować 11 wcześniej nie scharakteryzowanych strukturalnie związków koordynacyjnych cynku (5 związków) i kadmu (6 związków) zawierających jako ligand heksametylocykloaminę. Syntezy z 2,2'-bipirydyną doprowadziły do otrzymania 18 wcześniej nie scharakteryzowanych związków, w tym 6 kompleksów cynku, 8 kompleksów kadmu i 4 rtęci. Z kolei syntezy 1,10-fenantroliną zaowocowały 24 nowymi związkami koordynacyjnymi, w tym 10 kompleksami cynku, 9 kompleksami kadmu i 5 kompleksami rtęci. Ciekawą obserwacją wydaje się być to, że w przypadku heksametylocykloaminy nie stwierdzono jawnego wpływu stechiometrii

substratów na skład ostateczny kompleksu. Podobnie w przypadku kompleksów cynku i rtęci z bipyrydyną. W przypadku pozostałych ligandów stechiometria substratów miała decydujący wpływ na skład powstałego kompleksu. Budowa strukturalna wszystkich wspomnianych nowych związków koordynacyjnych została szczegółowo opisana w oparciu o eksperyment rentgenowski. W przypadku kilku związków udokładnienie struktury zakończono na etapie udokładnienia izotropowego, z racji niewystarczającej jakości danych rentgenowskich pozyskanych dla słabo rozprasających próbek monokrystalicznych. Z kolei analiza spektroskopowa w podczerwieni pozwoliła Autorowi powiązać właściwości spektroskopowe zsyntezowanych związków koordynacyjnych z ich właściwościami strukturalnymi. Dokonując badań fizykochemicznych badanych związków, Autor wykorzystał również analizę termiczną, za pomocą której ustalił etapy rozkładu termicznego zsyntezowanych związków koordynacyjnych. Pozyskane dane strukturalne oraz spektroskopowe pozwalają stwierdzić, że dobór wybranych ligandów był bardzo trafny: z uwagi na budowę cząsteczkową heksametylocykloamina daje możliwość propagacji sieci, zaś pozostałe dwa ligandy pozwalają ograniczać tę propagację. Taki dobór ligandów w mojej ocenie ma znamiona świadomej i planowanej syntezy. Zaobserwowane zróżnicowanie budowy strukturalnej zsyntezowanych związków koordynacyjnych jest osiągnięciem jednego z głównych celów postawionych na początku dysertacji.

Czytając pracę, z niekłamaną ciekawością oczekiwałem rozdziału, w którym Autor miał przedstawić wyniki syntezy nanocząstek odpowiednich tlenków. Jak się okazuje w rozdziale 4.7, rozkład termiczny związków koordynacyjnych cynku i kadmu prowadził do utworzenia nanocząstek tlenków tych metali. Choć nie jest to jasno sformułowane, to może jednak wynikać z treści pracy, że Autorowi nie udało się zsyntezować nanocząstek tlenków rtęci, zapewne z przyczyn opisanych w części literaturowej, rozdział 3.3.3., czyli z powodu rozkładu termicznego prowadzącego do wytworzenia metalicznej rtęci. Autor przeprowadził analizę wpływu struktury danego związku koordynacyjnego na rozmiar oraz morfologię wytwarzanych z niego nanocząstek odpowiedniego tlenku. Ważną obserwacją okazało się znalezienie relacji pomiędzy zmianą szybkości przyrostu temperatury a wielkością pozyskanych nanocząstek, a w niektórych przypadkach ich morfologią. Co ciekawe, w przypadku związków koordynacyjnych cynku z heksametylocykloaminą wielkość nanocząstek wzrasta wraz ze wzrostem szybkości przyrostu temperatury, natomiast odwrotną relację stwierdzono dla pochodnych cynku charakteryzujących się budową polimerową.

Podobnie w przypadku prekursorów kadmowych z ligandem heksametylocykloaminowym wzrost zmiany temperatury powoduje wzrost rozmiaru nanocząstek. Poprzez dobór składu prekursora i warunków jego rozkładu Autor zsyntezował wiele nanocząstek o bardzo ciekawej morfologii. Całość została doskonale udokumentowana w postaci obrazów zarejestrowanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Podsumowując tę część recenzji mogę stwierdzić, że Autorowi w pełni udało się osiągnąć zamierzony cel badawczy, a uzyskane wyniki stanowią ważny wkład w dziedzinę związaną z planowaną syntezą nanocząstek tlenków cynkowców. Można również domniemywać, że opracowana strategia może być przeniesiona na inną grupę potencjalnych prekursorów.

Strona techniczna pracy w mojej ocenie jest bardzo dobra. Praca napisana jest w sposób staranny i przejrzysty. Ilustracje i tabele adekwatnie uzupełniają tekst pisany. W szczególności zdjęcia nanocząstek tlenków cynku i kadmu stanowią bardzo atrakcyjny element ilustrujący uzyskane wyniki. Praca jest obszerna (w całości zajmuje ponad 150 stron), ale jest to wynik dużej ilości uzyskanych wyników, a na pewno nie wodolejstwa Autora. 196 odnośników literaturowych zapewnia czytelnikowi możliwość dotarcia do niezbędnych materiałów źródłowych. Ewentualne drobne i relatywnie nieliczne, jak na tak obszerną pracę, błędy edytorskie w mojej opinii nie zasługują na wymienienie.

Podsumowując: z przyjemnością stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska jest obrazem dokumentującym wysokie kompetencje jej Autora w dziedzinie szeroko pojętej chemii strukturalnej. Zastosowanie różnych metod i technik nadaje jej charakter interdyscyplinarny. Nie mam wątpliwości, że przedłożona do oceny rozprawa w pełni odpowiada warunkom określonym w Ustawie 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). Dlatego bez wahania wnioskuję do Wysokiej Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej o dopuszczenie mgr. inż. Marcina Świątkowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy przedłożonej do oceny rozprawy doktorskiej wnoszę o jej wyróżnienie.

Łódź, dn. 12 lipca 2018 r.

Marcin Palusiak