



# Wydział Chemiczny

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

prof. dr hab. inż. Sergiusz Luliński  
Zakład Chemii Fizycznej  
ul. Noakowskiego 3  
00 664 Warszawa  
tel./fax: 022-234-7575  
e-mail: [sergiusz.lulinski@pw.edu.pl](mailto:sergiusz.lulinski@pw.edu.pl)

Warszawa, 01.07.2019 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Kornela Roztockiego**  
**pt. „*Synteza sieci metalo-organicznych Zn-MOF i Cd-MOF o mieszanych***  
***łącznikach z grupy acylohydrazonów i dikarboksylianów*”**

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem dr. hab. Dariusza Matogi, prof. UJ. Rozprawa dotyczy syntezy i charakteryzacji materiałów porowatych zaliczanych do klasy układów typu MOF (*Metal Organic Framework*). Zasadniczym celem było określenie możliwości zastosowania otrzymanych materiałów do selektywnej sorpcji gazów, a szczególnie do rozdzielania dwutlenku węgla od azotu. Badania w tej dziedzinie są obecnie bardzo intensywnie prowadzone w wielu ośrodkach na całym świecie ze względu na znaczenie problemu separacji gazów w technologii. W przypadku dwutlenku węgla dochodzą do tego kwestie ochrony środowiska, a zwłaszcza potrzeba ograniczenia zmian klimatycznych spowodowanych w znacznym stopniu rosnącym stężeniem tego gazu w atmosferze.

Recenzowana rozprawa doktorska została zredagowana w formie 20-stronicowego komentarza do cyklu 5 recenzowanych publikacji w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Treść tych publikacji została włączona do rozprawy w formie załącznika. Ponadto Autor odwołuje się w swoim komentarzu do jeszcze jednej publikacji, która jednak nie została zaakceptowana do druku w momencie złożenia rozprawy i dlatego nie posiada stosownego numeru DOI. W związku z tym z punktu widzenia formalnego, publikacja ta nie może być uznana jako fragment dorobku stanowiącego podstawę ocenianej rozprawy. Być praca ta została już wysłana do druku, ale na dzień złożenia recenzji nie znalazłem w bazach SCOPUS czy WoS żadnej informacji na temat jej zaakceptowania przez redakcję któregoś z czasopism. Niezależnie od tych zastrzeżeń natury formalnej, uważam, że oparcie rozprawy na cyklu 5 opublikowanych artykułów jest w zupełności wystarczające, a nawet z nadmiarem

spełnia wymogi zarówno pod względem ilościowym jak i jakościowym. Tym samym włączenie kolejnej pracy nie było konieczne, choć trzeba przyznać, że opisane w niej badania stanowią naturalną i wartościową kontynuację tematyki rozprawy.

Na wstępie komentarza Autor przedstawia ogólną charakterystykę materiałów typu MOF, koncentrując się na ich klasyfikacji na trzy generacje, co jest związane z rozwojem chemii tych układów w kierunku zwiększenia potencjalnej funkcjonalności. Takie ujęcie tematu jest logiczne w świetle badań własnych Doktoranta, których celem było uzyskanie sieci MOF III generacji, czyli układów dynamicznie reagujących na bodźce chemiczne lub fizyczne. Swoje rozważania Autor zilustrował wybranymi przykładami zaczerpniętymi z literatury. Mam jedynie drobne zastrzeżenia do tego rozdziału. Na str. 10 pojawia się sformułowanie „ujemna adsorpcja gazu” w stosunku do materiału DUT-49, co w kolejnych zdaniach zostało wyjaśnione jako załamanie izoterm adsorpcji wynikające z przemiany polimorficznej sieci MOF pod zwiększonym ciśnieniem.

W kolejnym rozdziale Doktorat sformułował w zwięzły sposób cel rozprawy. Zawiera on racjonalne uzasadnienie wyboru zastosowanych bloków budulcowych, a w szczególności. ligandów acylohydrazonowych, co w głównej mierze stanowi o nowatorskim charakterze przedstawionej rozprawy z punktu widzenia syntezy chemicznej.

Następny rozdział dotyczy przedstawienia metodyki badań. Omówiono w nim najistotniejsze zagadnienia dotyczące charakterystyki otrzymanych związków za pomocą szeregu metod spektroskopowych, fizykochemicznych i teoretycznych. Uważam, że na podkreślenie zasługuje znaczna ilość użytych technik. Badania struktur krystalicznych metodą dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach i proszkowej pozwoliły to na wszechstronne scharakteryzowanie zsyntezowanych układów pod kątem strukturalnym. Doktorant wykonał także szereg zaawansowanych badań właściwości sorpcyjnych we współpracy z zespołem prof. Kaskela z Politechniki w Dreźnie, a ponadto charakteryzował stabilność termiczną i chemiczną otrzymanych materiałów. Na podkreślenie zasługuje także określenie mechanizmu wiązania CO<sub>2</sub> w sieci MOF z użyciem metod eksperymentalnych (spektroskopia in situ IR) i teoretycznych (metoda Monte Carlo, GCMC).

Zasadniczą część komentarza stanowi przewodnik po publikacjach stanowiących podstawę rozprawy. Jego lektura pozwala łatwo dostrzec jak przebiegała ewolucja koncepcji badawczej na kolejnych etapach. W publikacji I Autor opisał syntezę i charakterystykę 2 materiałów opartych na typowych łącznikach stosowanych do otrzymywania układów typu MOF takich jak kwas tereftalowy i bifenylo-4,4'-dikarboksylowy. Zastosowanie dodatkowo ditopowego łącznika acylohydrazonowego, a konkretnie izonikotynoilo-hydrazonu aldehydu 4-pirydynowego (**peih**) pozwoliło na uzyskanie sieci metalo-organicznych o specyficznej topologii, ponieważ obojętne cząsteczki **peih** pełni rolę filarów łączących dwuwymiarowe sieci złożone z jonów cynku i ligandów dikarboksylanowych. W publikacji II Doktorant opisał modyfikację polegającą na zastąpieniu liniowego ligandu tereftalanowego izomerycznym ligandem izoftalanowym, co pozwoliło na otrzymanie sieci MOF o zmienionej

topologii. Ponadto dużo miejsca poświęcono optymalizacji metody syntezy ze szczególnym uwzględnieniem podejścia mechanochemicznego, co niewątpliwie jest racjonalne i celowe z punktu widzenia rozwoju technologii syntezy materiałów MOF. W publikacji III przedstawiono wyniki stanowiące logiczne rozwinięcie tematyki opisanej w publikacji II. Polegało ono na zastąpieniu kwasu izoftalowego jego analogami zawierającymi podstawnik w pozycji 5. W przypadku użycia pochodnych z podstawnikami polarnymi OH i NH<sub>2</sub> zmiana ta okazała się korzystna, ponieważ odpowiednie materiały MOF cechowały się zwiększonym powinowactwem do CO<sub>2</sub> i odpornością na hydrolizę, a także większą stabilnością termiczną. Tej ostatniej kwestii Autor poświęcił dużo uwagi w badaniach opisanych w publikacji IV. Doktorant zaprezentował w niej materiał MOF oparty na jonach Cd(II) i ligandzie sulfonodibenzeno-4,4'-dikarboksylanowym, a także wcześniej stosowanym ligandzie **pcih**. Warto podkreślić, że otrzymany materiał charakteryzował się wysoką odpornością na degradację w warunkach hydrotermalnych czy w przy znacząco obniżonym pH. W związku jego zdolności sorpcyjne zostały z powodzeniem zweryfikowane z użyciem par wody jako adsorbentu, a przeprowadzenie 35 cykli adsorpcji/desorpcji nie spowodowało pogorszenia parametrów tego procesu. Publikacja V jest także poświęcona materiałom opartym na jonach Cd(II), ale jako ligand został ponownie zastosowany anion izoftalanowy lub jego analog zawierający objętościowy podstawnik *tert*-butylowy, co miało istotny wpływ na architekturę utworzonych sieci metalo-organicznych. Publikacja VI, z racji przedstawionych wyżej zastrzeżeń formalnych, nie może być przeze mnie uznana jako element rozprawy. Niewątpliwie przedstawione w niej wyniki bezpośrednio nawiązują do treści zawartych w opublikowanych już artykułach. O jej nowatorskim charakterze decyduje zwłaszcza zastosowanie nowego, wydłużonego ligandu acylohydrazonowego – dizonikotynoilo-hydrazonu aldehydu tereftalowego (**tdih**), co miało istotne znaczenie z punktu widzenia zarówno wartości bezwzględnych jak i selektywności sorpcji CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, w porównaniu z materiałami opartymi na ligandzie **pcih**. Podsumowując, Doktorant przedstawił spójny tematycznie cykl publikacji, a opisane badania mają dużą wartość zarówno w zakresie projektowania nowych materiałów typu MOF jak i z uwagi na ciekawe właściwości fizykochemiczne, w tym oczywiście wysoką selektywność sorpcji CO<sub>2</sub> względem N<sub>2</sub>, a także dynamikę strukturalną zaobserwowaną w niektórych przypadkach podczas zwiększania ciśnienia CO<sub>2</sub>. Mam jednak pewne zastrzeżenia odnośnie dyskusji selektywności CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Na str. 19 Autor stwierdza, że materiały (1) i (2) selektywnie adsorbują CO<sub>2</sub>, ale są praktycznie nieporowate względem N<sub>2</sub>, co jest pewnym nadużyciem zwłaszcza wobec materiału (2), dla którego sorpcja N<sub>2</sub> dochodzi do około 20 cm<sup>3</sup>STP/g (rys. 10b). Bardziej ogólna uwaga krytyczna dotyczy kwestii porównywania izoterm adsorpcji CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> w dwóch różnych temperaturach (odpowiednio 77 i 195 K), co sprawia, że ścisła (w sensie ilościowym) ocena selektywności sorpcji nie jest możliwa. W związku z tym miałbym pytanie, czy była badana adsorpcja N<sub>2</sub> w temperaturze 195 K? Można zakładać, że będzie w tych warunkach dużo niższa niż w temperaturze 77 K, co oczywiście jest korzystne z punktu widzenia

selektywności. Ponadto jestem ciekaw, jakie jest powinowactwo  $\text{CO}_2$  do otrzymanych materiałów w funkcji temperatury i czy w związku z tym wyznaczono izotermy adsorpcji tego gazu np. w temp. 273 K? Moje druga ogólna uwaga jest natury bardziej podstawowej i dotyczy dyskusji różnych metod syntezy materiału (3) z punktu widzenia termodynamiki tego procesu. Zgodnie z opisem zawartym w publikacji II, Autor otrzymał produkt (3) klasyczną metodą w roztworze DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  (9:1), stosując  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , kwas izoftalowy i ligand **pcih**. Otrzymanie materiału (3) metodą mechanochemiczną okazało się możliwe tylko z użyciem innych prekursorów cynkowych takich jak  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnCO}_3$  i  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ . Autor stwierdza, że w przypadku metody mechanochemicznej istotną rolę jako siła napędowa syntezy odgrywa korzystna entalpia wynikająca z tworzenia stabilnych produktów ubocznych takich jak  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  i  $\text{AcOH}$ . Nie zamierzam polemizować z tym wyjaśnieniem, ale mam pytanie, jak można wyjaśnić, że materiał (3) jednak powstaje w klasycznej syntezie z roztworu prekursora  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , podczas gdy użycie tej soli (a także  $\text{ZnCl}_2$ ) nie prowadzi do oczekiwanego produktu w warunkach mechanochemicznych? Ponadto w swojej dyskusji Autor rozważa kwestię energii sieciowej związku cynku jako parametru pozwalającego ocenić jego względną przydatność jako substratu. Podaje przy tym konkretne wartości, w tym m.in. dla  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{ZnCl}_2$ , podczas gdy w swoich syntezach stosował sześćohydrat tej pierwszej soli, więc mam wątpliwość odnośnie bezpośredniej użyteczności podawanych liczb z punktu widzenia dyskusji przebiegu wykonanych syntez. W celu zachowania precyzji wypadałoby też wskazać, której odmiany polimorficznej danego związku dotyczy dana wartość energii sieciowej – uwaga ta dotyczy zwłaszcza  $\text{ZnO}$ .

Kończący rozprawę wykaz cytowanej literatury zawiera 51 pozycji, które w większości przypadków zostały opublikowane w ciągu ostatnich kilku lub kilkunastu lat. Świadczy to o aktualności i perspektywach dalszego intensywnego rozwoju podjętej tematyki badawczej. Pod względem edytorskim komentarz został zredagowany starannie i w zwięzły, ale przystępny sposób, co zdecydowanie ułatwia dostrzeżenie najważniejszych osiągnięć naukowych Doktoranta opisanych szczegółowo w załączonych publikacjach. Warto także podkreślić, że rozprawa została zilustrowana licznymi, w tym barwnymi, rysunkami i schematami, co niewątpliwie ułatwia przyswojenie informacji zawartych w tekście. Jak to zwykle bywa, Autor nie ustrzegł się kilku drobnych potknięć językowych i klasycznych literówek, które wypada mi odnotować (wątpliwe sformułowania zostały podkreślone):

Str. 10: podpis pod rys. 4: „...izoterma adsorpcji na materiale ELM-11...”.

Str. 11 i Str. 11: w podpisach pod rys. 5 i 14: wypada podać jakich materiałów dotyczą przedstawione dane.

Str. 13: „...dochodzi do izomeryzacji geometrycznej i zmiany izomeru E na Z lub na odwrót”. Chyba lepiej (i krócej) brzmiałoby np. „... dochodzi do odwracalnej izomeryzacji E/Z”.

Str. 20: „wziąć”, „reagnetów”, „reakcji”.

Str. 23: „kraboksylanowych”.

Na zakończenie chciałbym odnieść się do kwestii przedstawienia uzyskanych wyników. Zostały one już opublikowane w formie 5 artykułów naukowych w renomowanych czasopismach *Inorganic Chemistry* (2 prace), *European Journal of Inorganic Chemistry* (1 praca), *Crystal Growth & Design* (1 praca) i *CrystEngComm* (1 praca). Autor ma ponadto w dorobku 3 publikacje niezwiązane tematycznie z doktoratem w czasopismach *CrystEngComm* (1 praca), *Inorganic Chemistry Communications* (1 praca) oraz *Inorganica Chimica Acta* (1 praca). Wymienione prace uzyskały łącznie 41 niezależnych cytowań (indeks Hirscha = 4). Warto podkreślić, że dorobek Autora obejmuje także zgłoszenie patentowe w Polsce, UE i USA metody syntezy i zastosowań opisanej w przedstawionej rozprawie klasy materiałów MOF. Ponadto wyniki prowadzonych przez Niego badań były prezentowane w formie prezentacji posterowych i komunikatów ustnych na konferencjach krajowych i zagranicznych. Należy odnotować, że Autor uzyskał finansowanie wyjazdu badawczego związanego z pracą doktorską ze środków NCN (grant „Etiuda”), a ponadto uzyskał dwukrotnie dofinansowanie prowadzonych badań ze środków jednostki macierzystej.

W podsumowaniu powyższej analizy rozprawy doktorskiej mgr. Kornela Roztockiego, stwierdzam, że przedstawione wyżej zastrzeżenia, w tym głównie problem dodatkowej nieopublikowanej pracy włączonej do rozprawy i opisanej w komentarzu, nie wpływają na ogólną ocenę rozprawy. W zasadniczym stopniu była ona już oczywiście poddana krytycznej analizie recenzentów 5 publikacji, które stanowią jej podstawę. Moja ocena jest bardzo pozytywna z uwagi na uzyskanie istotnych wyników dotyczących nowych interesujących układów typu MOF. Stanowi ona istotny wkład do badań nad chemią metalo-organicznych sieci porowatych, a ponadto może mieć znaczenie aplikacyjne. Uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska spełnia całkowicie wymagania określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Zwracam się więc do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego z wnioskiem o dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wysoki poziom wykonanych badań, udokumentowany dorobkiem w formie 5 publikacji w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej o wysokich współczynnikach oddziaływania *Impact Factor*, zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego z wnioskiem o wyróżnienie rozprawy.

S. G. Kowalski