



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii



Prof. dr hab. Konrad Szaciłowski

Kraków, 23.08.2019

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Kornela Roztockiego

„Synteza sieci metalo-organicznych Zn-MOF i Cd-MOF o mieszanych łącznikach z grupy acylohydrazonów i dikarboksylianów”

Jednym z głównych trendów współczesnej chemii jest poszukiwanie materiałów funkcjonalnych o pożądanym właściwościach katalitycznych, sorpcyjnych czy też elektrochemicznych. Jedną z klas materiałów, które są od jakiegoś czasu bardzo intensywnie badane są porowate polimery koordynacyjne, zwane skrótowo MOFami (od angielskiej nazwy metal-organic frameworks). Recenzowana praca wpisuje się w ten trend. Doktorant podejmuje się rozwiązania złożonych problemów z zakresu chemii i struktury sieci koordynacyjnych zawierających uprzednio wybrane bloki budulcowe: jony cynku i kadmu, aniony dikarboksylianowe oraz wielomiejscowe ligandy z grupy acylohydrazonów. Doktorant zaprojektował i przeprowadził szereg udanych syntez, scharakteryzował produkty dostępnymi metodami strukturalnymi i spektroskopowymi oraz przeprowadził badania sorpcji



Akademia Górniczo-Hutnicza

Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

tel. +48 12 617 5283

e-mail: szacilow@agh.edu.pl

gazów modelowych (azotu i dwutlenku węgla) w otrzymanych materiałach.

Recenzowana praca ma postać zbioru publikacji z krótkim przewodnikiem. Jest to niewątpliwie duże ułatwienie dla recenzenta niebędącego specjalistą w zakresie chemii sieci koordynacyjnych, gdyż większość ewentualnych problemów merytorycznych została szczegółowo przedyskutowana przez recenzentów.

Nie licząc nieopublikowanego manuskryptu dołączonego do rozprawy doktorskiej, w jej skład wchodzi pięć prac oryginalnych, opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach: *Inorg. Chem.* (2x), *Eur. J. Inorg. Chem.*, *Cryst. Growth Des.* oraz *CrystEngCommun*. Publikacjom towarzyszy krótkie wprowadzenie w zagadnienia MOFów, ponadto każda praca jest opatrzona krótkim streszczeniem w języku polskim. Wnioski końcowe zebrane są w krótkim podsumowaniu. Na końcu rozprawy Doktorant przedstawia wymagane prawem oświadczenia współautorów.

Wszystkie publikacje są poprawnie napisane, zawierają przejrzystą część eksperymentalną z dokładnym opisem syntez, a wszystkie pomiary fizykochemiczne są poprawnie zinterpretowane. Lektura opisów jak i samych publikacji pozostawia jednak pewien niedosyt. Ani w części opisowej rozprawy, ani w samych publikacjach nie pojawia się jasno sprecyzowana motywacja podjęcia badań. Wybór tematyki był najprawdopodobniej zainspirowany realizowanymi w zespole Promotora grantami, ale ani wybór ligandów, ani atomów centralnych do budowy sieci nie został umotywowany w wystarczający sposób. Dlatego też proszę, aby w czasie publicznej obrony pracy Doktorant przedstawił szczegółowo kryteria, którymi kierował się przy wyborze bloków budulcowych, a w szczególności uzasadnił, dlaczego wybrano acylohydrazony jako bloki budulcowe – co skłoniło Doktoranta do wyboru tych związków, jakie to niesie korzyści w konstrukcji polimerów (struktura, reaktywność...) i czy daje jakieś inne korzyści badawcze (np. specyficzne właściwości spektroskopowe, unikatowa reaktywność, itp.)?

Ponadto można mieć wrażenie, że zjawiska sorpcji dwutlenku węgla nie zostały w pełni wyjaśnione. W publikacjach Doktorant postuluje zmiany strukturalne, ale nie zostały one udowodnione w eksperymencie. Jakie są szanse, aby wykazać istnienie takich zmian dostępnymi technikami pomiarowymi? Czy istnieją inne możliwości wytłumaczenia złożonego przebiegu izoterm adsorpcji oraz opisanie ich w ramach istniejących modeli?

W publikacjach III i V zauważono zmianę w położeniu drgania C=O w cząsteczkach CO₂ sorbowanych w badanych materiałach. Zmiany te przypisano oddziaływaniu CO₂ z ligandami organicznymi. Czy jest to jedyne możliwe wytłumaczenie obserwowanych zmian? Jak może wyglądać otoczenie cząsteczki CO₂ w sieci krystalicznej i czy wykluczone są oddziaływania CO₂ z jonami centralnymi w tych kompleksach? Czy te oddziaływania mogą mieć jakiegokolwiek konsekwencje w kontekście znanej aktywacji cząsteczki CO₂ przez kompleksy cynku, np. opisane w Chem. Eur. J. 2017, 23, 7367? W tym kontekście nasuwa się jeszcze jedno pytanie – czy badane materiały mogą wykazywać reaktywność podobną do anhydraz węglanowych, które też zawierają w centrum aktywnym jony cynku (i w wyjątkowych przypadkach kadmu) w podobnym otoczeniu koordynacyjnym?

Powyższe uwagi stanowią wstęp do dyskusji i nie wpływają na zdecydowanie pozytywnej ocenę recenzowanej rozprawy, lecz wskazują na konieczność nieco głębszej refleksji nad badanymi materiałami. Doktorant podjął się trudnego tematu badawczego, zgromadził duży zbiór danych doświadczalnych, wyciągnął bardzo istotne wnioski o strukturze i reaktywności badanych materiałów oraz z powodzeniem opublikował wyniki swojej pracy z bardzo dobrych czasopismach. O jakości prac pana Kornela Roztockiego jednoznacznie świadczą jego osiągnięcia publikacyjne: do chwili obecnej opublikował 8 prac (wg bazy Scopus, dostęp dnia 21.08.2019) w czasopismach z tzw. *listy filadelfijskiej*, które były łącznie cytowane 59 razy (42 razy bez autocytowań). Jak na młodego naukowca, na samym początku kariery, jest to znakomity wynik. Uważam, że przedstawiona mi do recenzji

praca spełnia wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wobec powyższego wnoszę o dopuszczenie pana mgr. Kornela Roztockiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z uwag na wysoką wartość merytoryczną rozprawy i staranność prowadzonych badań wnoszę o wyróżnienie pracy.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized initial 'K' followed by a series of loops and a long horizontal stroke extending to the right.