



UNIwersytet
Warszawski



Warszawa, dn. 28.09.2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Michała Terleckiego, zatytułowanej
„Alkilocynkowe pochodne amidyn jako prekursory klastrów
oksocynkowych i nanokrystalicznych form tlenku cynku”**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Michała Terleckiego jest wynikiem pracy wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem naukowym prof. dr. hab. inż. Janusza Lewińskiego. Jej podstawą jest cykl czterech artykułów, spójnych tematycznie, opublikowanych w znakomitych periodykach naukowych:

1. Factors controlling the structure of alkylzinc amidinates: on the role of N-substituents, *Dalton Trans.* **2023**, 52, 2712–2721;
2. Effect of the proximal secondary sphere on the self-assembly of tetrahedral zinc-oxo clusters, *Commun. Chem.* **2021**, 4, 133;
3. Stepwise Stress-Induced Transformations of Metal-Organic Polyhedral Cluster-Based Assemblies: Where Conformational and Supramolecular Features Meet, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 13757-13764;
4. ZnO Nanoplatelets with Controlled Thickness: Atomic Insight into Facet-Specific Bimodal Ligand Binding Using DNP NMR, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2105318.

W pracy doktorskiej zawarte są również obszernie materiały uzupełniające (ESI), stanowiące integralną część przedstawionych publikacji. Prace są wieloautorskie. Doktorant przedstawił oświadczenia współautorów prac naukowych o ich roli oraz wkładzie merytorycznym. We wszystkich publikacjach mgr inż. Michał Terlecki jest autorem pierwszym, zaś z oświadczeń wynika, iż jego rola była wiodąca w zakresie przedstawianych

Prof. dr hab. Michał K. Cyrański
Pasteura 1
02-093 Warszawa
e-mail: mkc@chem.uw.edu.pl
Tel: 22 55 26 360

problemów. Całość poprzedzona jest rozdziałami zawierającymi: i) przedstawienie dorobku naukowego, ii) wprowadzenie i cel pracy, iii) wstęp literaturowy, iv) omówienie otrzymanych wyników w formie przewodnika po publikacjach, v) podsumowanie wraz z liczącą 229 pozycji bibliografią. Dodatkowo przedstawione jest streszczenie pracy w języku polskim i angielskim a także nomenklatura i wykaz używanych skrótów. Praca doktorska jest bardzo obszerna i liczy 275 stron (w tym 265 numerowanych).

Dysertacja przygotowana jest z ogromną starannością i dbałością o szczegóły. Jestem pod wielkim wrażeniem zarówno wiedzy doktoranta jak również jego pomysłowości, kreatywności i dociekliwości a także erudycji w odniesieniu do prezentacji wyników badań literaturowych jak i własnych. Praca jest interdyscyplinarna nie tylko w zakresie używanej metodologii uwzględniając syntezę molekularną czy nowoczesne metody badania materii, także badania pod wysokim ciśnieniem, ale przede wszystkim pod kątem przekraczania barier pomiędzy poszczególnymi, formalnymi działami chemii. Łączy w sobie chemię metaloorganiczną, koordynacyjną, chemię strukturalną, krystalografię, inżynierię krystaliczną, chemię supramolekularną i chemię materiałową. To monografia naukowa niezwykle dojrzała, będącą znakomitą ilustracją cytowanej za prof. Januszem Jurczakiem idei, że „chemia jest jedna”. Ten cytat pojawia się na początku pracy doktorskiej. Postaram się po kolei odnieść do poszczególnych jej elementów formalnych.

Wstęp literaturowy jest bardzo obszerny i zawiera prawdopodobnie wszystkie elementy konieczne dla płynnego wprowadzenia w tematykę pracy. Piszę „prawdopodobnie”, ponieważ nie ma w niej części poświęconej metodologii badań. Metodologia ta w większości nie jest rutynowa, choć niektóre narzędzia mogą za takie uchodzić. Biorąc pod uwagę iż jest ona, a przynajmniej powinna być, dobrze znana zdecydowanej większości czytelników pracy, decyzję o jej nie włączeniu uważam za słuszną. Wstęp literaturowy poświęcony jest następującym zagadnieniom: i) wybranym aspektom chemii związków cynkoorganicznych z uwzględnieniem budowy heteroleptycznych kompleksów alkilocynkowych, reaktywności związków cynkoorganicznych względem tlenu i wody, roli zewnętrznej sfery koordynacyjnej w stabilizacji struktury i reaktywności kompleksów alkilocynkowych, także budowie i reaktywności imidoamidylowych i guanidylowych kompleksów alkilocynkowych ii) chemii kompleksów oksocynkowych uwzględniając syntezę i budowę kompleksów oksocynkowych, ich zróżnicowanej reaktywności oraz ich zastosowaniom jako jednostek budulcowych funkcjonalnych sieci supramolekularnych, iii) związkom alkilocynkowym jako prekursorom koloidalnych nanokryształów tlenku cynku wraz z omówieniem właściwości i zastosowań

nanometrycznych form ZnO, oraz możliwości wykorzystania ich jako prekursorów kropek kwantowych ZnO.

Choć pierwsze związki cynkoorganiczne uzyskane były w połowie XIX wieku, obecnie obserwuje się niezwykle dynamiczny wzrost zainteresowania tego typu układami, co wynika z ich znaczenia w rozwijaniu stereoselektywnych procesów katalitycznych, również nowych metod syntezy materiałów i nanomateriałów funkcjonalnych. Nie wchodząc w szczegóły wstęp literaturowy w mojej ocenie jest bardzo dobry i stanowi swego rodzaju kompendium wiedzy dotyczącej związków które są przedmiotem badań własnych. Wartym odnotowania jest fakt, iż zdecydowana większość cytowanych/omawianych prac pochodzi z pierwszej i drugiej dekady XXI wieku a przedstawiony materiał został bardzo bogato i w pełni profesjonalny sposób zilustrowany. Ta ostatnia uwaga zresztą dotyczy również części wyników własnych. Choć materiał prezentowany w poszczególnych podrozdziałach jest wyjątkowo obfity, doktorant pod koniec każdego z nich dokonuje uogólnienia i podsumowania, wskazując na najważniejsze omawiane elementy. Stanowią one w każdym przypadku uzasadnienie podjętych przez doktoranta zadań i wyzwań które stoją przed nim i innymi badaczami. By to zobrazować pozwolę sobie zacytować jedynie jedno z takich podsumowań: „Powyższe badania prezentują duży potencjał kompleksów oksocynkowych $[Zn_4O(L)_6]$ w racjonalnym konstruowaniu sieci supramolekularnych o zadanych parametrach. Lepsze zrozumienie procesów ich kierowanej za pomocą oddziaływań niekowalencyjnych samoorganizacji jest jednak stale niezbędne dla dalszego opracowywania nowych metod kontroli tworzonych sieci supramolekularnych i rozwijania tej klasy materiałów funkcjonalnych.”

Głównym celem pracy, który postawił sobie doktorant, była najogólniej rzecz ujmując synteza i charakterystyka nowych imidoamidylowych kompleksów alkilocynkowych oraz zbadanie ich reaktywności względem tlenu molekularnego oraz wody. Badania rozpoczyna od syntezy nowych alkilocynkowych pochodnych zawierających N,N'-diarylopodstawione i N,N'-niepodstawione ligandy amidynowe. Uzyskane związki doktorant zidentyfikował zarówno w ciele stałym, z wykorzystaniem rentgenowskiej analizy strukturalnej na monokryształach, jak i w roztworze z użyciem metod spektroskopowych – DOSY NMR, ^{13}C NMR, i FTIR. Wykonane zostały również analizy elementarne. Związki amidynowe typu $[RZnL]_x$ są zasadniczo niestabilne. W roztworze tworzą się różne formy niestechiometryczne, takie jak $[R_2Zn_3(dipf)_4]$ czy $[R_3Zn_4(bza)_5]$, co wskazuje na skomplikowane przegrupowania z udziałem równowag Schlenka. Znaczący wpływ na te przegrupowania ma wielkość podstawnika, przy czym duże grupy (tu t-butyłowe) sprzyjają stabilizacji układu typu

[RZnL]_x. Doktorant wyizolował kryształy kompleksów [R₂Zn₃(*dipf*)₄] (R = Me, Et) o stosunku molowym ligandów do grup alkilocynkowych 4:2, oraz dimeryczny kompleks [^tBuZn(*dipf*)]₂. W pełni profesjonalnie przeanalizował występujące w sieci kryształu oddziaływania mające wpływ na jego strukturę. Na podstawie przeprowadzonych badań rentgenostrukturalnych i spektroskopowych można wnioskować, iż wzajemne oddziaływanie pierwotnych i wtórnych sfer koordynacyjnych stanowi niezwykle istotny czynnik wpływający na charakter powstałych produktów. Badania umożliwiły lepsze zrozumienie czynników kontrolujących strukturę i stabilność amidynianów alkilocynku a zarazem dały wgląd na złożone przemiany zachodzące w roztworze. Warto odnotować, iż wyniki te stanowiły inspirację do podjęcia kolejnych wyzwań, przede wszystkim prac nad reaktywnością imidoamidylowych kompleksów alkilocynkowych względem tlenu molekularnego. Na podstawie zawartej w dysertacji informacji badania te są zaawansowane i będą przedmiotem kolejnej publikacji. Na dalszym etapie prac, etylcynkowe pochodne *dipf* (N,N'-difenyloformimidoamidu) i *bza* (benzimidamidu) wykorzystano do otrzymania klastrów oksocynkowych w otocze ligandów imidoamidylowych, które posłużyły jako modelowe układy w badaniach nad procesami samoorganizacji kierowanymi za pomocą oddziaływań niekowalencyjnych. Poprzez systematyczną analizę porównawczą struktur krystalicznych szeregu kompleksów oksocynkowych stabilizowanych izostrukturnymi ligandami O,O-, O,N- i N,N-donorowymi, doktorant wykazał możliwość kontrolowania struktury supramolekularnej kompleksów oksocynkowych za pomocą międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w bliskiej zewnętrznej sferze koordynacyjnej. To bardzo interesująca a zarazem ważna analiza, wskazująca na jego dużą biegłość w zakresie chemii supramolekularnej. W pełni zgadzam się z przedstawioną przez niego tezą, iż zaproponowana strategia w przyszłości może otworzyć drogę do racjonalnego projektowania nowych funkcjonalnych sieci supramolekularnych. Niezwykle interesująca i ważna jest kolejna analiza dotycząca solwatochromizmu oraz indukowanego ciśnieniem przejścia fazowego w oksocynkowej pochodnej N,N'-difenyloformimidoamidylu – kompleksu [Zn₄O(*dipf*)₆]. Zawiera on w zewnętrznej sferze koordynacyjnej dwanaście grup fenylowych, które są zdolne do tworzenia sieci międzycząsteczkowych oddziaływań CH-π, odpowiedzialnych za jego samoorganizację. Choć układ ten był już wcześniej znany, doktorant odkrył jego pięć odmian solwatomorficznych, które zostały scharakteryzowane w cieple stałym. To duże osiągnięcie. Jedna z nich (z THF) została poddana badaniom z użyciem celki wysokociśnieniowej, co doprowadziło do odkrycia dwóch przejść fazowych. Choć sam eksperyment był wykonany we współpracy z innymi badaczami, opis konsekwencji strukturalnych związanych

z przemianami konformacyjnymi i towarzyszącej im reorganizacji wewnątrz- i międzycząsteczkowych oddziaływań CH- π został przez doktoranta dokonany na poziomie *state-of-the-art*. Te badania również będą miały swoją kontynuację w kierunku opracowania nowych materiałów zdolnych do odpowiedzi na bodźce zewnętrzne. Finalny projekt dotyczył opracowania nowej metody syntezy nanokryształów ZnO z wykorzystaniem imidoamidyłowych prekursorów alkilocynkowych o precyzyjnie kontrolowanej grubości. Modyfikacja wcześniej znanej procedury hydrolitycznej OSSOM (ang. *one pot self supporting organometallic approach*), OSSOM-2, wykorzystując pochodne *dipf* doprowadziła do otrzymania sferycznych kropek kwantowych, zaś w przypadku *bza* do 2D nanokryształów ZnO o precyzyjnie sterowanej grubości w zakresie uwięzienia kwantowego. Były one stabilne zarówno w ciele stałym jak i roztworze. Na podstawie przeprowadzonych analiz (PWXRD, HRTEM) stwierdzono, iż obiekty te tworzą heksagonalne nanopłytki, których grubość może być dobrze kontrolowana za pomocą ilości wody użytej podczas syntezy. Wykazują one typowe dla nanokryształów ZnO właściwości optyczne. Obserwowana jest korelacja wartości przerwy energetycznej z grubością badanych nanopłytek. W celu lepszego zrozumienia struktury stabilizującej otoczki ligandów na powierzchni nanopłytek przeprowadzono szczegółowe badania z zastosowaniem technik spektralnych (FTIR i NMR oraz NMR z dynamiczną polaryzacją jądrową w ciele stałym). Anizotropowy wzrost nanokryształów jest efektem unikatowego bimodalnego charakteru otoczki ligandów, zawierającej anionowe ligandy *bza* oraz neutralne ligandy *bza-H*, które wiążą się selektywnie odpowiednio do polarnych i niepolarnych powierzchni ZnO typu wurcytu. Uważam to za bardzo duże osiągnięcie naukowe, biorąc pod uwagę fakt, iż jest to prawdopodobnie pierwsze tego typu podejście syntetyczne.

Rozprawa doktorska przygotowana została niezwykle starannie i to zarówno pod względem edytorskim jak i graficznym, co wystawia znakomite świadectwo osobowości doktoranta. Dodatkowo przedstawione analizy, choć z dużą ilością szczegółów są opisane profesjonalnym językiem naukowym. Zwyczajowo recenzenci w swych recenzjach starają się wytknąć drobne niezręczności. Takich jest niezwykle mało – m.in. niepoprawnie cytuje on pracę P1 (tom i strony są odpowiednio 52 oraz 2712-2721 zamiast 69, 463-464), są literówki w słowie „otoczenie” (str. 40), „trój etapowy” (str. 62), czy „centrów” (str. 65). Omawiając struktury krystaliczne ZnO powinno się znaleźć określenie „typu” – np. „struktura typu NaCl”.

Na podkreślenie zasługuje fakt iż dorobek naukowy doktoranta jest bardzo obfity. Oprócz 4 publikacji naukowych, stanowiących jego pracę doktorską (2 prace zostały

wyróżnione przez Edytorów czasopism okładkami) jest on autorem 11 publikacji, w zdecydowanej większości w znakomitych czasopismach naukowych, takich jak *Chemistry – a European Journal* czy *Inorganic Chemistry*. W trzech z nich jest autorem korespondencyjnym. Wyniki swoich badań prezentował w formie 6 komunikatów ustnych i 7 posterowych, w zdecydowanej większości na uznanych konferencjach o zasięgu międzynarodowym. Był również kierownikiem grantu Preludium NCN, oraz wykonawcą 7 projektów finansowanych przez NCN lub FNP. Za swoje osiągnięcia został uhonorowany stypendium Fundacji na rzecz Nauki Polskiej START (2022) oraz nagrodą zespołową JM Rektora PW za osiągnięcie roku 2019.

Reasumując: Stwierdzam, iż rozprawa doktorska mgr. inż. Michała Terleckiego zawiera istotne elementy nowości naukowej. Doktorant w sposób profesjonalny postawił problem badawczy, wykazał się biegłością w zakresie prezentowanej tematyki przedmiotu i doskonałością warsztatu badawczego, analizy wyników i wzorowej prezentacji, dowodząc tym samym swej dużej dojrzałości naukowej. Uzyskane wyniki stanowią znaczący wkład w rozwój chemii. Staranność, z jaką została przygotowana rozprawa wystawia jednoznacznie pozytywne świadectwo dla osobowości Autora. **Z całkowitym przekonaniem uważam, że praca doktorska mgr. inż. Michała Terleckiego z dużym naddatkiem spełnia wszelkie warunki formalne stawiane przez obecnie obowiązującą ustawę o stopniach i tytułach naukowych i w związku z tym wnioskuję o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ze względu na bardzo wysoką wartość merytoryczną rozprawy, dojrzałość naukową doktoranta i jego duży dorobek naukowy wnoszę również o rozważenie możliwości wyróżnienia pracy.**



Michał K. Cyrański



UNIwersytet
Warszawski



Warszawa, dn. 28.09.2023

**Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. inż. Michała Terleckiego,
zatytułowanej „Alkilocynkowe pochodne amidyn jako prekursorzy klasterów
oksocynkowych i nanokrystalicznych form tlenku cynku”**

Biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom naukowy przeprowadzonych badań oraz niezwykle wartościowy dorobek publikacyjny doktoranta, zgłaszam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. inż. Michała Terleckiego przez Radę Naukową Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej.

Podstawą dysertacji jest cykl czterech artykułów, spójnych tematycznie, opublikowanych w znakomitych periodykach naukowych:

1. Factors controlling the structure of alkylzinc amidinates: on the role of N – substituents, *Dalton Trans.* **2023**, 52, 2712–2721;
2. Effect of the proximal secondary sphere on the self-assembly of tetrahedral zinc-oxo clusters, *Commun. Chem.* **2021**, 4, 133;
3. Stepwise Stress-Induced Transformations of Metal-Organic Polyhedral Cluster-Based Assemblies: Where Conformational and Supramolecular Features Meet, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 13757-13764;
4. ZnO Nanoplatelets with Controlled Thickness: Atomic Insight into Facet-Specific Bimodal Ligand Binding Using DNP NMR, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2105318.

Celem pracy była synteza i charakterystyka nowych imidoamidyłowych kompleksów alkilocynkowych oraz zbadanie właściwości produktów ich kontrolowanych transformacji. Przedstawione badania mają charakter interdyscyplinarny. Łączą ze sobą chemię metaloorganiczną, koordynacyjną, supramolekularną oraz chemię materiałów funkcjonalnych. Za najważniejsze osiągnięcie uważam opracowanie nowej metody syntezy 2D nanokryształów ZnO o precyzyjnie sterowanej grubości w zakresie uwięzienia kwantowego, stabilnych zarówno w ciele stałym jak i roztworze. Kontrolę zapewnia ilość wody dodanej podczas syntezy, za pośrednictwem pomocniczych ligandów

Prof. dr hab. Michał K. Cyrański
Pasteura 1
02-093 Warszawa
e-mail: mkc@chem.uw.edu.pl
Tel: 22 55 26 360

benzamidynowych, które dostosowują reaktywność prekursora metaloorganicznego. Wspomagają one proces zarodkowania oraz wzrostu jak również skutecznie stabilizują powierzchnię. Poprzez systematyczną analizę porównawczą struktur krystalicznych szeregu kompleksów oksocynkowych stabilizowanych izostrukturnymi ligandami O,O-, O,N- i N,N-donorowymi, doktorant wykazał także możliwość kontrolowania struktury supramolekularnej kompleksów oksocynkowych za pomocą międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w bliskiej zewnętrznej sferze koordynacyjnej. To bardzo ważna analiza, wytyczająca dalsze perspektywy w zakresie projektowania nowych funkcjonalnych sieci supramolekularnych. Niezwykle interesująca i ważna jest w mojej ocenie również analiza dotycząca solwatochromizmu oraz indukowanego ciśnieniem przejścia fazowego w oksocynkowej pochodnej N,N'-difenyloformimidoamidylu – kompleksu $[Zn_4O(dipf)_6]$. Uzyskanie nowych polimerów jest ważne nie tylko z poznawczego punktu widzenia – zawiera również duży potencjał aplikacyjny. Wyniki uzyskane przez mgr. inż. Michała Terleckiego umożliwiają pełniejsze zrozumienie czynników wpływających na budowę i reaktywność tej klasy związków. Mogą przyczynić się do racjonalnego opracowania nowych ścieżek reakcyjnych, otwierając drogę zarówno do wydajnych i selektywnych procesów chemicznych jak i nowych materiałów funkcjonalnych. W mojej ocenie cel pracy został bardzo dobrze wybrany i przemyślany. Jakość zaplanowanych eksperymentów jak i sposób ich wykonania jest na najwyższym poziomie. Na podkreślenie zasługuje zarówno obszerny zakres podjętych badań jak i duży stopień ich trudności. To ambitna i wymagająca praca eksperymentalna, zasługująca na uznanie. Wzorowa prezentacja wyników oraz ich analiza wskazuje na dużą dojrzałość naukową Doktoranta. Uzyskane przez niego wyniki stanowią znaczący wkład w rozwój chemii.

Na podkreślenie zasługuje również fakt iż dorobek naukowy doktoranta jest bardzo duży. Oprócz 4 publikacji naukowych, stanowiących jego pracę doktorską (2 prace zostały wyróżnione przez Edytorów czasopism okładkami) jest on autorem 11 publikacji, w zdecydowanej większości w znakomitych czasopismach naukowych, takich jak *Chemistry – a European Journal* czy *Inorganic Chemistry*. W trzech z nich jest autorem korespondencyjnym. Wyniki swoich badań prezentował w formie 6 komunikatów ustnych i 7 posterowych, w zdecydowanej większości na uznanych konferencjach o zasięgu międzynarodowym. Był również kierownikiem grantu Preludium NCN, oraz wykonawcą 7 projektów finansowanych przez NCN lub FNP. Za swoje osiągnięcia był uhonorowany stypendium Fundacji na rzecz Nauki Polskiej START (2022) oraz nagrodą zespołową JM Rektora PW za osiągnięcie roku 2019.



Michał K. Cyrański