

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr  
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów  
Zakład Technologii Chemicznej  
ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław  
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

Wrocław, 25.08.2023 r.

**RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Michała Terleckiego  
pt. „Alkilocynkowe pochodne amidyn jako prekursorzy klasterek oksocynkowych  
i nanokrystalicznych form tlenku cynku”**

Badania interdyscyplinarne łączące w sobie aspekty chemii metaloorganicznej, supramolekularnej chemii nieorganicznej oraz chemii materiałów są aktualnie ważną tematyką realizowaną w wiodących ośrodkach naukowych na świecie i bez wątpienia słuszną wizją uprawiania nowoczesnej nauki. W retorykę tę wpisują się również badania przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Michała Terleckiego. Przedstawiona do oceny rozprawa została przygotowana pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. inż. Janusza Lewińskiego z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, który jest niekwestionowanym autorytetem w tym obszarze chemii.

Przygotowana dysertacja jest spójnym tematycznie cyklem czterech artykułów, w których Kandydat jest pierwszym autorem, opublikowanych w prestiżowych czasopismach chemicznych i materiałowych z listy *Journal Citation Reports (JCR)* o wysokich współczynnikach wpływu, takich jak: *Dalton Transactions* (wydawnictwo *Royal Society of Chemistry*,  $IF_{2022} = 4,57$ ), *Communications Chemistry (Nature)*,  $IF_{2021} = 7,21$ ), *Chemistry – A European Journal (Wiley)*,  $IF_{2021} = 5,02$ ) i *Advanced Functional Materials (Wiley)*,  $IF_{2021} = 19,92$ ). Na szczególną uwagę zasługuje praca opublikowana w renomowanym czasopiśmie z obszaru chemii materiałów (*Adv. Funct. Mater.*), która została wyróżniona okładką. Analiza oświadczeń współautorów powyższych artykułów jednoznacznie wskazuje na wiodącą rolę mgr. inż. Terleckiego w ich powstaniu. Warto również podkreślić, że akceptacja manuskryptów w tej klasie czasopism świadczy o ich ponadprzeciętnym poziomie merytorycznym i przede wszystkim jest gwarantem, że artykuły te przeszły rzetelną i wymagającą ocenę ekspertów o uznanym dorobku oraz zawierają istotne elementy nowości naukowej. Po uważnym zapoznaniu się z powyższymi pracami pozostaje mi komentarz, który przedstawiam poniżej.

Kompilację prac poprzedza streszczenie w języku polskim oraz angielskim i przedstawienie dorobku naukowego. Autoreferat, który zawiera wstęp do tematyki, oraz omówienie wyników badań własnych wraz z podsumowaniem, rozpoczyna się od nomenklatury i wykazu skrótów. W szczególności uwagi dotyczące stosowanej nomenklatury uważam za w pełni trafione i przydatne, ułatwiając sprawne analizowanie treści. W pierwszej, zasadniczej części doktoratu, Autor skupia się na omówieniu wybranych zagadnień z obszaru wybranych aspektów chemii związków cynkoorganicznych, chemii związków oksocynkowych oraz związków alkilocynkowych z perspektywy ich użycia jako prekursorów koloidalnych nanokrystalików tlenku cynku. Wstęp literaturowy jest znakomitym preludem do analizy wyników badań własnych Autora dysertacji, napisanym harmonijną polszczyzną wspartą



## WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr  
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów  
Zakład Technologii Chemicznej  
ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław  
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

adekwatnym językiem specjalistycznym oraz estetyczną i przejrzystą szatą graficzną, pozostawiając recenzenta w przekonaniu, że Doktorant sprawnie analizuje i interpretuje dane literaturowe.

Za najciekawszą część rozprawy Kandydata uważam tę opisującą wyniki badań własnych. Celem badań Pana mgr. inż. Michał Terleckiego była synteza i charakterystyka nowych związków koordynacyjnych na bazie alkilocynkowych pochodnych amidyn oraz zbadanie ich reaktywności z ditlenem i wodą. Otrzymane związki, o ogólnym wzorze  $[RZn(L)]_x$ , są pochodnymi cynkoorganicznymi o regulowanych właściwościach w oparciu o wybrane ligandy organiczne (L). Aniony amidynowe wykorzystano do modyfikacji struktury i właściwości związków koordynacyjnych, w szczególności poprzez zmianę grup organicznych przyłączonych do donorujących atomów azotu. Modyfikacja ta dotyczyła zarówno zawał sterycznych, jak i oddziaływań niekowalencyjnych. W badaniach Autor skupił się na anionach N,N'-difenyloformimidoamidylu (*dipf*) i benzimidoamidylu (*bza*) jako ligandach modelowych. Ligandy te wprowadziły pierścienie aromatyczne i związane atomy do drugiej sfery koordynacyjnej centrum metalicznego, umożliwiając interakcje takie jak CH- $\pi$ ,  $\pi$ - $\pi$ , Zn- $\pi$  i wiązania wodorowe. Początkowe eksperymenty pozwoliły uzyskać pochodne związków koordynacyjnych cynku w wyniku reakcji  $ZnR_2$  (R = Me, Et, <sup>t</sup>Bu) z proligandami *dipf*-H i *bza*-H. Reakcje te doprowadziły do różnych złożonych struktur w wyniku przegrupowań opartych na równowagach Schlenka. Następnie zbadano reaktywność otrzymanych alkilocynkowych pochodnych amidyn z ditlenem i zbadano rolę drugiej sfery koordynacyjnej oraz równowag Schlenka w utlenianiu. Dodatkowo, do wytworzenia klastrów cynkowo-tlenkowych stabilizowanych ligandami amidynowymi wykorzystano pochodne metylo- i etylcynkowe. Struktury krystaliczne otrzymanych związków koordynacyjnych ujawniły wpływ oddziaływań niekowalencyjnych na proces samoorganizacji. Dalsze poszukiwania obejmowały badanie, wywołanych ciśnieniem, przejść fazowych w strukturze krystalicznej  $[Zn_4O(dipf)_6]$ , które powiązano ze zmianami konformacyjnymi w pierścieniach aromatycznych występujących w drugiej sferze koordynacyjnej. Elastyczność ta była również widoczna w możliwościach adaptacji wtórnej sfery koordynacyjnej w  $[Zn_4O(dipf)_6]$ , która zawierała grupy fenylowe o dużym stopniu swobody. Na zakończenie zastosowano pochodne *dipf* i *bza* etylcynku do wytworzenia nanokryształów tlenku cynku (ZnO). Standardowe przemiany w powietrzu dały stabilne produkty pośrednie, ale kontrolowane reakcje hydrolizy doprowadziły do powstania nanokryształów ZnO „opłaszczonych” ligandami amidynowymi. Warto zauważyć, że prekursorzy z *bza* umożliwiły syntezę nanopłytek ZnO o kontrolowanej grubości w zakresie uwięzienia kwantowego.

Omówienie wyników badań własnych Doktoranta kończy się podsumowaniem, które stanowi jedynie skrót przeprowadzonych badań, o których można było już przeczytać w streszczeniu. Szkoda, że Doktorant nie pokusił się w tym miejscu na krótkie, ale konkretne/perspektywiczne wnioski z poszczególnych prac, wytypowanie najważniejszych 2-3 osiągnięć i komentarza, co Jego odkrycia wnoszą dla naukowców zajmujących się syntezą z tego obszaru chemii. Proszę również, aby Kandydat podczas publicznej obrony ustosunkował się do moich pytań i uwag, które wynikają z czystej ciekawości i nie wpływają na znakomity odbiór rozprawy doktorskiej.

1. Uwaga ogólna: Autor dysertacji w odniesieniu do związków koordynacyjnych używa określenia „kompleksy”, czasem „związki kompleksowe”. Są to oczywiście od lat



## WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr  
 Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów  
 Zakład Technologii Chemicznej  
 ul. F. Joliot-Curie 14  
 50-383 Wrocław  
 e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

- używane określenia, choć Unia Chemii Czystej i Stosowanej zaleca stosowanie w odniesieniu do chemii nieorganicznej określenia związku/jednostki koordynacyjne (z ang. *coordination entities*).<sup>1</sup>
2. Jaka jest opinia Doktoranta na temat potencjalnego wykorzystania otrzymanych materiałów? Szczególnie proszę o ustosunkowanie się do potencjalnych aplikacji nanokryształów ZnO o kontrolowanej grubości. Na jakie parametry może mieć wpływ grubość warstw przy wytypowanych przez Doktorantach zastosowaniach?
  3. Czy otrzymane związki koordynacyjne cynku można przekształcić do nano-ZnO innymi metodami? Jakie hipotetyczne metody można wziąć pod uwagę i jaka jest przewaga kontrolowanej hydrolizy nad innymi metodami przekształcania związków koordynacyjnych do tlenku cynku?
  4. Tlenek cynku może być również otrzymywany z innych prekursorów – jakich? Jaka jest zaleta zastosowanej przez Doktoranta metodologii, nad innymi rozwiązaniami znanymi w literaturze? Proszę w tym kontekście o ocenę roli ligandów „opłaszczających” nanocząstki ZnO?
  5. Do pełnej charakterystyki otrzymywanych układów Doktorant stosował m.in. badania rentgenostrukturalne z wykorzystaniem diamentowej komory ciśnieniowej? Jakich innych obserwacji dla podobnych układów, poza indukowanymi ciśnieniem przejść fazowych związanych z ruchem konformacyjnym pierścienie aromatycznych, można oczekiwać stosując tę bardzo specjalistyczną technikę? Dlaczego Autor uważa te zjawiska za interesujące?
  6. Jakie parametry syntezy chemicznej mają szczególny wpływ na reakcję  $ZnR_2$  z proligandami *dipf-H* i *bza-H*? Jak Kandydat wykazał, w wyniku tych reakcji otrzymuje się mieszaniny różnych związków koordynacyjnych wymuszanych występującymi równowagami Schlenka. Jaka jest rola rozpuszczalnika w równowadze Schlenka? Czy jest możliwa kontrola tych równowag, aby spowodować ich przesunięcie w kierunku tworzenia konkretnego związku? Czy w tym kontekście wsparciem dla chemika eksperymentatora mogłyby być obliczenia chemiczne? Jeśli tak, to w jakim aspekcie? Jeśli nie, to dlaczego?

3/4

Odnosząc się do dorobku naukowego mgr. inż. Michał Terleckiego stwierdzam, że jest on wyróżniający. Doktorant jest współautorem 15, a nie 14 jak podaje w rozprawie, artykułów naukowych z listy JCR, o imponującym sumarycznym współczynniku wpływu równym 106,80 oraz jednego rozdziału w monografii. Warto pokreślić, że 3 spośród jego prac zostały wyróżnione okładką. Wyniki swoich badań prezentował na wielu międzynarodowych konferencjach (6 komunikatów ustnych i 7 plakatowych). Był kierownikiem grantu PRELUDIUM z Narodowego Centrum Nauki (NCN, nr rej. 2018/29/N/ST5/02377) oraz wykonawcą w 7 innych projektach finansowanych przez NCN i Fundację na rzecz Nauki Polskiej (FNP). Jest również beneficjentem prestiżowego stypendium START z FNP oraz Nagrody Zespołowej I Stopnia Rektora PW za osiągnięcia naukowe w 2019 roku.

Reasumując, po uważnej analizie przesłanej dokumentacji jestem przekonany, że Pan mgr inż. Michał Terlecki jest już ukształtowanym młodym naukowcem, podejmującym ciekawe

<sup>1</sup> "(...) In inorganic chemistry the term 'coordination entity' is recommended instead of 'complex'. (...)"  
 (<https://goldbook.iupac.org/terms/view/C01203>)

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWrocław  
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów  
Zakład Technologii Chemicznej  
ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław  
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

kierunki badań i posiadającym wszelkie predyspozycje pozwalające na analizę wyników i wyciąganie trafnych wniosków naukowych. Piękno przeprowadzonych przez Doktoranta interdyscyplinarnych badań w moim subiektywnym odczuciu polega na zręcznym połączeniu wymagającej chemii metaloorganicznej i supramolekularnej z chemią materiałów funkcjonalnych. Odkrycia Pana mgr. inż. Terleckiego rzucają światło na sposób, w jaki druga sfera koordynacyjna wpływa na strukturę i reaktywność związków alkilocynkowych oraz w jaki sposób kontrolowane transformacje dają określone właściwości produktu. Za najważniejsze osiągnięcie Doktoranta uważam dowiedzenie, że kontrola architektury klastrów tlenku cynku, prowadzi do utworzenia dwuwymiarowych nanokryształów ZnO o skrojonych na miarę właściwościach, co potencjalnie toruje drogę nowatorskim ścieżkom reakcji i materiałom funkcjonalnym.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Michała Terleckiego spełnia wymogi i warunki określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. "Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce" (Dz.U. z 2021 r. poz.478 z późn. zm.) stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora i z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów postępowania prowadzonego w Dyscyplinie Naukowej – Nauki Chemiczne. Ponadto stwierdzam, że w pracy doktorskiej Pan mgr inż. Terlecki przedstawił wybitne i wartościowe badania, które predestynują uznanie pracy jako wyróżniającej. Swoją propozycję szczegółowo, zgodnie z przyjętymi wymogami w Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, uzasadniam w osobnym dokumencie.

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr  
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów  
Zakład Technologii Chemicznej  
ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław  
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

Wrocław, 25.08.2023 r.

**UZASADNIENIE WYRÓŻNIENIA**

**rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Michała Terleckiego  
pt. „Alkilocynkowe pochodne amidyn jako prekursorzy klastrów oksocynkowych  
i nanokrystalicznych form tlenku cynku”**

Po zapoznaniu się z całością przesłanej dokumentacji związanej z rozprawą doktorską Pana mgr. inż. Michała Terleckiego zwracam się z uprzejmą prośbą do Wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny – Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o wyróżnienie niniejszej dysertacji.

W uzasadnieniu zwracam uwagę, że wyniki badań przeprowadzonych przez Doktoranta są wyróżniające na tle innych prac z podobnej tematyki. Autor dysertacji opublikował wyniki swoich badań w prestiżowych czasopismach ogólnochemicznych (*Dalton Trans.*, *Commun. Chem.*, *Chem. Eur. J.*), jak i materiałowych (*Adv. Funct. Mater.*) o wysokich współczynnikach wpływu, w tym jedna z nich (o najwyższym współczynniku wpływu) została wyróżniona okładką. Kandydat część swoich badań zrealizował w ramach pozyskanego finansowania w ramach grantu NCN PRELUDIUM, co należy stanowczo podkreślić. Ponadto, wyniki badań są niezaprzeczalnie istotne z merytorycznego punktu widzenia. Odkrycia Pana mgr. inż. Terleckiego rzucają światło na sposób, w jaki druga sfera koordynacyjna wpływa na strukturę i reaktywność związków alkilocynkowych oraz w jaki sposób kontrolowane transformacje dają określone właściwości produktu. Za najważniejsze osiągnięcie Doktoranta uważam, że wykazał iż kontrolowanie architektury klastrów tlenku cynku, prowadzi do utworzenia dwuwymiarowych nanokryształów ZnO o precyzyjnych właściwościach, co potencjalnie toruje drogę nowatorskim ścieżkom reakcji i materiałom funkcjonalnym oraz z pewnością będzie inspiracją dla innych wiodących grup badawczych na całym świecie.