



Prof. dr hab. inż. Piotr Smoleński

Wrocław, 16.09.2022

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Katarzyny Madajskiej
„Związki koordynacyjne dla tworzenia nanostruktur metodą depozycji
z fazy gazowej indukowanej zogniskowaną wiązką elektronów”**

Mgr Katarzyna Madajska wykonała wymienioną w tytule pracę doktorską na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Promotorem pracy była dr hab. Iwona Szymańska, prof. UMK.

Rozprawa jest zredagowana w sposób klasyczny, w której można wyróżnić część teoretyczną, cel pracy, część doświadczalną oraz wyniki z dyskusją. Zamykają pracę streszczenie w języku polskim i angielskim, spis rysunków, tabel oraz spis literatury zawierający 285 pozycji. Dodatkowo wprowadzono w końcowej części pracy wykaz publikacji, patentów i zgłoszeń patentowych oraz informację o dwóch miesięcznych stażach naukowych w Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology (EMPA), Thun, w Szwajcarii, odbytych w 2017 roku. Całość zawarta jest na 215 stronach maszynopisu.

Część teoretyczną umieszczono na 44 stronach w początkowej części pracy po spisie treści i wykazie stosowanych w pracy skrótów. W pierwszej części rozdziału autorka zaprezentowała powody, dla których zajęła się metalami grupy 11 układu okresowego oraz przedstawiła przykładowe związki tych metali na różnych stopniach utlenienia. Następnie po zdefiniowaniu pojęcia nanomateriał, nanocząstki miedzi i srebra zostały przedstawione jako materiały funkcjonalne w optyce, ze szczególnymi właściwościami elektrycznymi, termicznymi, katalitycznymi i mechanicznymi. Zaakcentowano również szczególne właściwości przeciwdrobnoustrojowe nanocząstek srebra i miedzi wraz z przykładami zastosowania, również komercyjnymi. W kolejnej części Autorka przedstawiła metody otrzymywania nanomateriałów z fazy gazowej, w tym chemiczne osadzanie z fazy gazowej

(CVD), osadzanie warstw atomowych (ALD) oraz depozycja z fazy gazowej zogniskowaną wiązką elektronów lub jonów (FEBID/FIBID). W dalszej części opisano lotne kompleksy miedzi i srebra z ligandami N- lub O-donorowymi jako skutecznymi nośnikami tych metali w fazie gazowej w metodach CVD, ALD i FEBID. Autorka podkreśliła nowość metody depozycji z fazy gazowej zogniskowaną wiązką elektronów w porównaniu do innych metod osadzania z fazy gazowej (CVD lub ALD), jednak jako datę pierwszego zastosowania podała 1975 rok, tak więc stosunkowo dawno. Największą zaletą w porównaniu do innych metod depozycji wydaje się możliwość otrzymywania złożonych dwu- i trójwymiarowych nanostruktur z rozdzielczością mniejszą niż 50 nm. Z drugiej strony, do tej pory depozyty z czystego metalu uzyskano tylko w przypadku żelaza, wolframu, kobaltu i złota, natomiast dla metali takich jak srebro i miedź otrzymany materiał jest kompozytem typu metal-matryca organiczna, w których zawartość metalu jest niższa niż 95%. W kolejnej części tego rozdziału Doktorantka podała właściwe kryteria wyboru prekursora w metodzie FEBID i przedstawiła szereg opublikowanych przykładów zastosowania tej metody, przy czym pod koniec rozdziału konkluduje o potrzebie poszukiwania innych prekursorów, pozwalających na depozycję o większej zawartości metalu oraz przydatnych szczególnie w metodzie FEBID - otrzymania struktur typu 3D.

Jako cel pracy wyznaczyła sobie poszukiwanie i charakteryzację nowych prekursorów złożonych ze związków koordynacyjnych srebra i miedzi, pozwalających na otrzymanie nie tylko depozytów o dużej zawartości metalu, ale również w odróżnieniu od wcześniej opisanych związków, pozwalających uzyskać struktury 3D za pomocą metody FEBID. Dodatkowo mgr Katarzyna Madajska obrała za cel zbadanie wpływu rodzaju centrum metalicznego i ligandów O,O-, N,N- i N,O-donorowych w otrzymanych związkach na ich lotność w warunkach metody FEBID oraz postulowanie mechanizmów rozkładu termicznego pod wpływem wiązki elektronów.

Kolejno na 14 stronach części doświadczalnej przedstawiono własne eksperymenty oraz metodykę badań. Rozdział poświęcony preparatyce związków Autorka poprzedziła intuicyjnym schematem graficznym, ilustrującym ogólny sposób otrzymywania związków z podziałem na syntezę tzw. literaturowe oraz nowych związków, zaprojektowanych przez Doktorantkę. Na schemacie wskazano również kierunki charakteryzacji otrzymanych produktów pod kątem ich zastosowania w depozycji, również metodą zogniskowanej wiązki elektronów. Schemat ten moim zdaniem nie tylko ułatwia śledzenie kolejnego rozdziału opisującego preparatykę, ale również daje rzut na cały zakres badań przedstawiony w rozprawie doktorskiej. Produkty syntezy zostały scharakteryzowane metodami

spektroskopowymi IR i NMR, spektrometrii EI MS oraz za pomocą analiz elementarnych. Dodatkowo struktury molekularne czterech związków srebra i dwóch miedzi udało się potwierdzić metodą analizy rentgenostrukturalnej. Stwierdzono również za pomocą obrazowania TEM względną niestabilność niektórych związków srebra z rozkładem do metalicznego srebra w temperaturze pokojowej. Nie znalazłem jednak konkluzji, czy przechowywanie związków w niskiej temperaturze hamuje całkowicie proces rozkładu, czy może również zachodzić pod wpływem innych czynników, np. tlenu z powietrza. Nie wiadomo również dlaczego korzystając z tej samej procedury eksperymentalnej otrzymuje się z jednej strony proste związki typu 11, 12, 15 i 16, a w przypadku związków 13 i 14 struktury molekularne tych kompleksów są bardziej skomplikowane. Czy wyeliminowano możliwość tworzenia się mieszanin związków, np. $[\text{Ag}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2](\text{O}_2\text{CCF}_3)$ (12) i $[\text{Ag}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2][\text{Ag}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (14)? W przypadku związków srebra, dla których przeprowadzono analizę rentgenostrukturalną jest możliwy pomiar dyfrakcji proszkowej PXRD danego produktu, co mogłoby potwierdzić, czy próbka jest jednorodna.

Dyskusję wyników przeprowadzono na 115 stronach tekstu. Rozdział ten podzielono ze względu na rodzaj badań zsyntezowanych związków. Jednak pierwsza część tego rozdziału została poświęcona rozważaniom wpływu rodzaju centrum metalicznego oraz rodzaju ligandów na depozycję metodą FEBID, opierając się perfluorowanych karboksylanach srebra i miedzi oraz karboksylanach srebra z ligandem o dużej zawadzie sterycznej. Badania zostały prawdopodobnie przeprowadzone podczas stażu Doktorantki w Thun w Szwajcarii w początkowej fazie studiów, wykorzystując otrzymane wg. danych literaturowych związki srebra i miedzi. Ważnym wnioskiem w tych badaniach było wykazanie iż kształt i skład depozytu zależy zarówno od użytych ligandów oraz rodzaju centrum metalicznego. Drugim ważnym wnioskiem rzutującym na dalsza pracę było potwierdzenie podobieństwa warunków odparowania prekursora techniką FEBID z warunkami przechodzenia związków do fazy gazowej podczas pomiaru EI MS. W kolejnych częściach tego rozdziału przedstawiono wyniki analizy składu i struktur molekularnych nowych związków srebra i miedzi, w tym analiza rentgenostrukturalna monokryształów i analiza widm oscylacyjnych. Należy zwrócić uwagę na precyzyjny moim zdaniem opis widm IR oraz próby postulowania założonych struktur molekularnych otrzymanych związków na podstawie analiz i porównań przesunięć pasm absorpcyjnych, spowodowanych odpowiednią koordynacją ligandów i jonów, np. karboksylanowych do centrum metalicznego. Jest to zrozumiałe, szczególnie w przypadku analizy związków miedzi, dla których nie udało się otrzymać monokryształów, np. związków 17-20. Dla niektórych z nich posłużono się również metodą optymalizacji struktur

kompleksów wykorzystując metody DFT, symulując widma IR i potwierdzając w ten sposób postulowany sposób koordynacji, np. amidyny do jonu centralnego miedzi. Wykonano również widma ^1H , ^{13}C oraz ^{19}F NMR niektórych rozpuszczalnych związków srebra, jednak dyskusja na ten temat w porównaniu z analizą IR jest moim zdaniem lakoniczna. Bardzo pomocna wydaje się być analiza spektrometrii mas z jonizacją wiązką elektronów, przedstawiona w następnej części tego rozdziału. Technika ta pozwala na określenie lotności i zdolności tworzenia nośników metalu w fazie gazowej jak również postulowanie mechanizmów rozkładu tych związków pod wpływem elektronów w fazie gazowej. Na podstawie wyników tych analiz potwierdzono efektywność dostarczania nośników metalu związków typu $[\text{Cu}_2(\text{HAMD})_2(\text{O}_2\text{CR}_f)_4]$ ($\text{R}_f = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $n = 1-4$). Jednak zaznaczono, że tylko w przypadku związków z odpowiednio krótkim łańcuchem temperatura odparowywania będzie odpowiednio niska ($[\text{Cu}_2(\text{HAMD})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$, $[\text{Cu}_2(\text{HAMD})_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$, $[\text{M}_2(\mu\text{-AMDR}_f)_2]$, $\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$, $\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$ oraz $[\text{Cu}(\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{NC}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{NH}_2)_2]$.) Ważną rolę w tych badaniach odgrywa analiza termiczna otrzymanych związków, ich stabilność i mechanizm rozpadu w różnych warunkach temperatury i ciśnienia. W następnej części ustalono na podstawie analizy termogravimetrycznej obecność metalu w lotnych produktach rozkładu, zwłaszcza w przypadku związków miedzi. Stwierdzono iż na zawartość metalu w depozycie ma wpływ rodzaj użytych ligandów jak również długość perfluorowanego łańcucha węglowego w strukturach molekularnych związków. W dalszej części rozdziału potwierdzono również względną lotność badanych związków w warunkach sublimacji, co ma znaczenie w potencjalnym zastosowaniu badanych związków w metodach osadzania z fazy gazowej. Do badań składu fazy gazowej wykorzystano również spektroskopię zmiennotemperaturową w podczerwieni, pozwalając na dokładną analizę produktów rozkładu podczas ogrzewania związków. Kończącą część dyskusji poświęcono wynikom eksperymentów osadzania chemicznego z fazy gazowej, w wyniku czego potwierdzono efektywne tworzenie się nośników metalu w warunkach tego procesu, szczególnie dla kompleksów oznaczonych jako 11, 12, 18, 19, 22 i 24. Zbadano i analizowano również wpływ wysokoenergetycznej wiązki elektronów na wrażliwość badanych związków z wykorzystaniem skaningowego oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Związek 22 dodatkowo przetestowano w procesie FEBID aby potwierdzić dobrą korelację z wynikami otrzymanego przy użyciu techniki TEM. Niestety Doktorantka nie zbadala metodą FEBID pozostałych związków, a przede wszystkim kompleksu 18, wyróżnionego w podsumowaniu jako potencjalnie najlepszy prekursor w metodzie FEBID o najniższej temperaturze odparowania i najwyższej czułości na intensywność wiązki elektronów. Moim zdaniem

celowe jest porównanie zawartości metalu i możliwości uzyskania struktur typu 3D w depozycie dla nowo otrzymanych związków 11-28 ze zbadanymi i opisanymi w tej pracy związków 1-10.

W mojej ocenie rozprawa doktorska jako całość jest poprawnie zredagowana ale wywiązując się z powierzonego obowiązku recenzenta muszę zaznaczyć, że Doktorantce nie udało się uniknąć drobnych błędów, których przykłady przytoczę poniżej:

Strona 16. Nie znalazłem w tekście odnośników 19 i 20.

Strona 19. „oporność” Powinno być „rezystywność” lub „rezystancja”.

Strona 28. „... małą aminę alifatyczną” Czy chodzi o cząsteczkę z małą zawadą steryczną?

Strona 29. „...z trimetylofosfanem, ...” a potem „...tributylofosfanem, ...” Powinno być „trójmetylofosfiną” lub trimetylofosfiną” oraz „trójbutylofosfiną” lub „tributylofosfiną”.

Strona 34. „Carden i in. postulują używanie związków zawierających niewielkie ilości ligandów monodonorowych, takich jak CO i NH₂ [122].” Prawdopodobnie miała Pani na myśli cząsteczkę „NH₃”.

Strona 35. „Uzyskano stosunkowo dużą zawartość srebra (73% at.), co pokazało, że ligand karboksylanowy zawierający stosunkowo dużo węgla w swojej stechiometrii był efektywnie usuwany pod wpływem elektronów [128].” W tym odnośniku opisany jest związek Pt(PF₃)₄ a nie karboksylan srebra.

Strona 38. „W przypadku procesu FEBID, w którym stosowany jest gazowy prekursor wciąż trwa otwarta debata, które elektrony odpowiadają za dysocjację prekursora. W niektórych eksperymentach przypisuje się ją głównie elektronom wtórnym. Jednak w innych przypadkach stwierdza się, że elektrony pierwotne dominują lub odgrywają znaczną rolę w procesie.” Brakuje odnośników literaturowych z potwierdzeniem tych stwierdzeń.

Strona 61. „masa próbek: 3,3542–15,8673 g” Powinno być prawdopodobnie „mg” W tego typu urządzeniu mieści się co najwyżej 200 mg badanej substancji.

Strona 69. W równaniach reakcji otrzymywania 21-24 jako jeden z substratów występuje „R_fNH₂”. Zgodnie z opisem syntezy wzór sumaryczny powinien być „R_fCNHNH₂”.

Strona 184. „Dla 8 połączeń otrzymano monokryształy odpowiednie do analizy rentgenostrukturalnej.” W części poświęconej analizie rentgenostrukturalnej Autorka wskazywała na 4 struktury krystaliczne związków srebra i 2 związków miedzi, czyli w sumie 6.

Na stronie 96 kompleksy 17-20 opisane są wzorem ogólnym [Cu₂(AMDH)₂(μ-O₂CR_f)₄], podczas gdy w tabeli na tej samej stronie oraz części eksperymentalnej wzory tych związków są nieco inne: [Cu₂(HAMD)₂(μ-O₂CR_f)₄]. Z kolei we wnioskach końcowych Autorka podaje

inną nazwę dla kompleksów 17-20 jako $[\text{Cu}_2((\text{NH}=\text{N})\text{NH}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\mu\text{-O}_2\text{CRf})_4]$, bez podania numerów związków, co utrudniło bezpośrednią analizę związków opisanych we wnioskach z opisanymi w dyskusji. Podobnie jest z innymi rodzajami związków opisanymi we wnioskach końcowych, zarówno miedzi jak i srebra.

Ponadto w dyskusji wyników zabrakło moim zdaniem krótkiego rozdziału na temat ogólnych właściwości fizyko-chemicznych otrzymanych związków, takich jak stabilność na powietrzu w cieple stałym i roztworach, rozpuszczalność oraz krótka dyskusja na temat wydajności reakcji, której rozpiętość w opisanych syntezach jest dosyć wyraźna. Z drugiej strony należy podkreślić, że wiele tych informacji zawartych jest w pozostałych rozdziałach: dyskusji oraz części eksperymentalnej. Tak jak wspomniałem w początkowej części recenzji, interesujące byłoby wskazanie przyczyn, dla których syntezy 11-16 prowadzą do otrzymania różnych klas związków chemicznych.

Jednocześnie pragnę zaznaczyć, iż powyższe uwagi nie umniejszają ogólnej wartości pracy.

Po zapoznaniu się z treścią przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Madajskiej uważam, że Doktorantka zebrała w niej oryginalny i bogaty pod kątem naukowym materiał eksperymentalny dotyczący charakteryzacji związków srebra i miedzi w kierunku tworzenia nanostruktur metodą depozycji z fazy gazowej, indukowanej zogniskowaną wiązką elektronów. Materiał ten został starannie opisany i poprawnie zinterpretowany. Doktorantka wykazała się dużymi umiejętnościami nie tylko eksperymentalnymi, ale również wiedzą teoretyczną, umożliwiającą właściwą interpretację wyników przeprowadzonych doświadczeń. Moim zdaniem recenzowana praca zawiera istotny element nowości naukowej tej dziedziny chemii. O wartości pracy świadczy fakt opublikowania uzyskanych wyników w renomowanych czasopismach naukowych z sumarycznym współczynnikiem oddziaływania *Impact Factor* ponad 46. Ogólny dorobek mgr Katarzyny Madajskiej obejmuje 9 publikacji, z czego 6 jest ściśle związanych z rozprawą doktorską. Dodatkowo jest współautorem trzech patentów i zgłoszeń patentowych, realizowała liczne projekty badawcze w swojej jednostce naukowej, brała bezpośredni udział w 5 międzynarodowych konferencjach naukowych i była współautorem 10 innych komunikatów i posterów.

Stwierdzam, że wszystkie wymagania prawne zapisane w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r., Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.) stawiane rozprawom doktorskim i Kandydatom ubiegającym się o nadania stopnia doktora zostały spełnione.

W związku z powyższym, z pełnym przekonaniem przedkładam Wysokiej Radzie Dyscypliny Nauk chemicznych Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu wniosek o dopuszczenie mgr Katarzyny Madajskiej do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Ponadto, wysoki poziom merytoryczny i potencjał rozwiązań przedstawionych w pracy doktorskiej oraz opublikowanie wyników badań w 6 prestiżowych recenzowanych czasopismach naukowych, pozwalają na wnioskowanie do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Madajskiej.

Piotr Smoleń