

prof. dr hab. Dariusz Matoga
Zakład Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii UJ,
Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
tel. +4812-6632458, e-mail: dariusz.matoga@uj.edu.pl

Kraków, 26 sierpnia 2025

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr. Aleksandry Butrymowicz-Kubiak
pt. „Związki kompleksowe metali grup 10 i 11 jako potencjalne prekursory
nanomateriałów deponowanych z fazy gazowej”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została przygotowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu pod kierunkiem dr hab. Iwony Szymańskiej, profesora uczelni. Tematyka pracy koncentruje się na syntezie oraz badaniu właściwości związków kompleksowych metali z grup 10 i 11 układu okresowego, ze szczególnym uwzględnieniem ich zdolności do tworzenia nanostruktur w procesach osadzania z fazy gazowej, takich jak CVD (Chemical Vapor Deposition) oraz FEBID (Focused Electron Beam Induced Deposition). Praca dotyczy bardzo aktualnych zagadnień i doskonale wpisuje się w intensywnie rozwijane na świecie obszary badawcze, które od wielu lat są również z powodzeniem eksplorowane przez Promotorkę. Odpowiednio zaprojektowane kompleksy metali, cechujące się wysoką lotnością oraz wrażliwością na działanie wiązki elektronów, mogą prowadzić do uzyskania depozytów o wysokiej zawartości metalu oraz precyzyjnie kontrolowanym rozmiarze i morfologii. Materiały tego typu mają potencjał do zastosowania w konstrukcji różnorodnych układów o pożądanych właściwościach przewodzących, optycznych, mechanicznych i magnetycznych, w tym m.in. sensorów i sond mikroskopowych.

Rozprawa została opracowana w formie przewodnika po pięciu oryginalnych artykułach naukowych, które zostały opublikowane w renomowanych czasopismach znajdujących się na liście *Journal Citation Reports*. Większość z nich ukazała się w czasopismach o bieżącym współczynniku wpływu (IF) z pierwszego (Q1) i drugiego kwartyłu (Q2) najlepszych czasopism w odpowiednich kategoriach tematycznych: *Dalton Transactions* (2 artykuły, IF = 3,3; Q1), *Molecules* (IF = 4,6; Q2), *Nanomaterials* (IF = 4,3; Q2) oraz *New Journal of Chemistry* (IF = 2,4; Q3). Fakt przyjęcia tych prac do publikacji, po wymagających recenzjach, w tak dobrze ocenianych czasopismach stanowi dowód na ich wysoki poziom merytoryczny.

Ponadto, szczegółowa analiza oświadczeń współautorów nie budzi wątpliwości co do wiodącej roli Doktorantki w powstaniu czterech z wymienionych artykułów (Doktorantka jest w nich pierwszym autorem) oraz jej istotnego wkładu w piąty artykuł z cyklu.

Tekst rozprawy jest zwięzły (81 stron), jednak zawiera wszystkie niezbędne elementy wymagane dla pracy doktorskiej i w klarowny sposób przedstawia ogólne zagadnienia, cele, metodykę oraz wyniki badań. Główne części pracy, tj. *Wstęp*, *Cele pracy*, *Dyskusja wyników*, *Podsumowanie i wnioski* oraz *Literatura*, poprzedzone są stroną tytułową, podziękowaniami, spisem treści, wykazem skrótów i symboli, a także streszczeniem w języku polskim i angielskim. W rozdziale wprowadzającym Doktorantka omawia kluczowe zagadnienia istotne dla zrozumienia dalszej części rozprawy. Zawiera on adekwatny przegląd literaturowy, w którym osobno przedstawiono: metody osadzania z fazy gazowej, kompleksy metali grup 10 i 11 stosowane jako prekursory w tych metodach, procesy indukowane elektronami oraz preferowane ligandy stosowane w omawianych kompleksach. W kolejnej części Doktorantka zwięźle formułuje motywację i cel pracy, wraz ze szczegółowymi zadaniami badawczymi. Zasadnicza część rozprawy, zatytułowana *Dyskusja wyników*, zawiera wyniki badań własnych Autorki. Po jednostronicowym, graficznym wprowadzeniu do zastosowanej metodologii, które ułatwia czytelnikowi orientację w strukturze rozdziału, przedstawiono podrozdziały poświęcone: i) otrzymywaniu związków kompleksowych, ii) określaniu ich składu i struktury, iii) badaniom stabilności termicznej i lotności, iv) badaniom oddziaływania z elektronami oraz v) charakterystyce otrzymanych depozytów metodami CVD i FEBID. Po części zasadniczej następuje krótkie, lecz trafne *Podsumowanie i wnioski*, w którym Autorka wskazuje kluczowe cechy najbardziej odpowiednich prekursorów do osadzania z fazy gazowej metodami CVD i FEBID. Istotnym końcowym rozdziałem jest *Literatura*, obejmująca 84 pozycji, z których większość pochodzi z ostatnich kilku lub kilkunastu lat. Świadczy to o bardzo dobrej orientacji Autorki w aktualnym stanie wiedzy i podkreśla współczesny charakter podjętej tematyki. W końcowej części rozprawy Doktorantka przedstawia również wykaz prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, spis rysunków i tabel oraz zestawienie dorobku naukowego, po czym załącza pełne teksty omawianych artykułów wraz z ich materiałami uzupełniającymi oraz stosowne oświadczenia współautorów.

Przechodząc do omówienia badań własnych Autorki, należy podkreślić, że zostały one przejrzysto podzielone na pięć głównych części poprzedzonych jednostronicowym przewodnikiem w formie infografiki przedstawiającej klasy badanych związków oraz zastosowaną metodologię. Warto zaznaczyć, że główne części rozdziału *Dyskusja wyników* nie odpowiadają bezpośrednio poszczególnym artykułom z cyklu, lecz obejmują kluczowe zagadnienia istotne dla całej grupy badanych związków. Takie przekrojowe ujęcie materiału stanowi, moim zdaniem, istotny atut rozprawy, świadczący o dojrzałości naukowej Autorki oraz jej dużych umiejętnościach w konstruowaniu tekstów o charakterze naukowym. W pierwszej części Doktorantka omawia główne metody otrzymywania związków

kompleksowych, które doprowadziły do otrzymania trzynastu nowych kompleksów, w tym dziewięciu monokryształów odpowiednich do badań rentgenostrukturalnych. Warto podkreślić, że seria kompleksów niklu(II), oprócz standardowej syntezy w roztworze, została również otrzymana z wykorzystaniem bezrozpuszczalnikowego podejścia mechanochemicznego. Zastosowanie tej metody pozwoliło istotnie skrócić czas syntezy, wyeliminować konieczność stosowania odtlenionego rozpuszczalnika, a także uzyskać wyższe wydajności. W kolejnym rozdziale Autorka omawia budowę otrzymanych kompleksów opierając się na wynikach badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), metodach spektroskopowych (IR, NMR) oraz spektrometrii mas (MS). Zastosowane techniki pozwoliły nie tylko określić bezpośrednie otoczenie koordynacyjne w badanych związkach, lecz także uzyskać wgląd w oddziaływania międzycząsteczkowe, co jest istotne z punktu widzenia potencjalnych zastosowań tych związków do osadzania nanomateriałów z fazy gazowej. Moje jedyne zastrzeżenia po lekturze tej części budzą zaproponowane wcześniej wzory kompleksów Cu(1)-Cu(4) w kontekście wyznaczonych struktur krystalicznych Cu(1a)-Cu(4a); szczegóły tej uwagi przedstawiłem w pytaniu (1) poniżej. W kolejnych dwóch rozdziałach Doktorantka analizuje kluczowe cechy badanych układów w kontekście ich potencjalnego zastosowania jako prekursorów w procesach CVD oraz FEBID, koncentrując się na takich właściwościach, jak stabilność termiczna, lotność oraz wrażliwość na działanie wiązki elektronów. Na szczególne uznanie zasługuje zastosowanie szerokiego zakresu zaawansowanych technik badawczych takich, jak analiza termogravimetryczna (TGA), sublimacja pod zmniejszonym ciśnieniem, zmiennotemperaturowa spektroskopia w podczerwieni (VT-IR), spektrometria mas z jonizacją elektronową (EI-MS), a także desorpcja stymulowana elektronami (ESD) oraz mikroskopia elektronowa – zarówno skaningowa (SEM), jak i transmisyjna (TEM) – połączona ze spektroskopią rentgenowską z dyspersją energii (EDX). Tak kompleksowe podejście umożliwiło zaproponowanie mechanizmów rozkładu termicznego i indukowanego elektronami, a także wytypowanie najbardziej obiecujących prekursorów do eksperymentów CVD i FEBID. Swój zwieńczenie rozprawy stanowi rozdział, w którym przeprowadzono procesy CVD i FEBID z udziałem wybranych związków, prowadzące do otrzymania nanomateriałów o wysokiej zawartości metali. Produkty te zostały scharakteryzowane z użyciem techniki SEM-EDX, a jeden z nich wykazywał aktywność fotokatalityczną w reakcji utleniania błękitu metylenowego.

W trakcie lektury rozprawy doktorskiej nasunęły mi się następujące pytania, do których proszę Doktorantkę o odniesienie się podczas publicznej obrony pracy:

(1) Czy wzory polimerycznych kompleksów miedzi(II), oznaczonych jako Cu(1)-Cu(4) różnią się od wzorów kompleksów Cu(1a)-Cu(4a), których struktury krystaliczne wyznaczono na podstawie badań dyfrakcyjnych (XRD) na monokryształach? W tym zakresie mam pewną wątpliwość. Szkoda, że Autorka nie zastosowała techniki XRD również dla materiałów polikrystalicznych Cu(1)-Cu(4), co pozwoliłoby jednoznacznie potwierdzić lub wykluczyć

izostrukturalność obu serii. Opieranie się wyłącznie na wynikach analizy elementarnej może być niewystarczające – w strukturach związków Cu(1a)-Cu(4a) mogą bowiem występować nieuporządkowane cząsteczki amin używanych w syntezie, które poprawiałyby zgodność pomiędzy teoretyczną a eksperymentalną zawartością pierwiastków C, H i N. Z kolei brak obserwacji jonów molekularnych i pseudomolekularnych w widmach EI-MS dla zakładanych wzorów Cu(1)-Cu(4), a także niemal identyczne widma IR dla obu serii, mogą sugerować, że związki Cu(1)-Cu(4) i Cu(1a)-Cu(4a) są jednak tożsame. Warto również zauważyć, że sama Autorka wspomina na stronie 38, iż w widmach EI-MS dla kompleksów dijądrowych obserwowano obecność jonów trijądrowych, co dodatkowo może wspierać tę hipotezę.

(2) Czy przedstawiona dla kompleksów niklu(II) mechanochemiczna metoda syntezy, może być potencjalnie zastosowana również do otrzymywania innych kompleksów omawianych w rozprawie? Czy były podejmowane takie próby?

(3) W podsumowaniu rozprawy Autorka wskazuje, że najbardziej obiecującymi prekursorami do osadzania z fazy gazowej są kompleksy zawierające ligandy O,O-donorowe, w tym karboksylany. Zwróciłem uwagę, że jeden z takich związków – Cu(1), wykorzystany w procesie CVD – jest łańcuchowym (1D) polimerem koordynacyjnym. Czy w literaturze znane są przypadki zastosowania polimerów koordynacyjnych o wyższej wymiarowości (2D lub 3D) jako prekursorów w procesach CVD, FEBID lub FIBID?

Pod względem edytorskim rozprawa została przygotowana w sposób zwięzły, spójny i przejrzysty. Autorka logicznie uporządkowała cały materiał przedstawiony w pracy, a liczne rysunki znacząco ułatwiają jej odbiór i zrozumienie. Oczywiście, jak to często bywa, Doktorantka nie ustrzegła się drobnych pomyłek, w tym lapsusów językowych czy niefortunnnych sformułowań, których wybrane przykłady – zgodnie z obowiązkiem recenzenta – wymieniam poniżej:

- „ligandy metaloorganiczne” (str. 18, Rys 2) użyte w odniesieniu do ligandów organicznych, cyklopentadienylowych,
- „ligandy drugorzędowe” (str. 26) użyte w odniesieniu do ligandów dodatkowych (koligandów),
- „niefluorowane”, „perfluorowane” (str. 20),
- „...stosując wysokorozdzielczą spektroskopię strat elektronów...” (str. 26),
- „Widma zmiennotemperaturowej spektroskopii...” (str. 45).

Ponadto, w treści rozprawy można znaleźć:

- odwołania do rysunków w niewłaściwej kolejności (np. Rys. 17 przed Rys. 16, Rys. 6 i 7 przed Rys. 5),
- brak atomu azotu (N) we wzorze imidoiloamidynianu (Rys. 11),
- brak niektórych rozdziałów w spisie treści, w tym rozdziału *Podsumowanie i wnioski*

Należy jednak wyraźnie podkreślić, że powyższe drobne uchybienia nie wpływają na ogólnie bardzo pozytywny odbiór rozprawy. Podsumowując, praca doktorska została bardzo dobrze zaplanowana i rzetelnie zrealizowana, a uzyskane wyniki badań właściwie zinterpretowane oraz szczegółowo przedyskutowane. Główny cel rozprawy - opracowanie metod syntezy oraz charakterystyki strukturalnej i fizykochemicznej nowych kompleksów metali z grupy 10 i 11 układu okresowego jako potencjalnych prekursorów nanomateriałów deponowanych z fazy gazowej - został w pełni osiągnięty dla czterech rodzin kompleksów: Cu, Ni, Au i Pd. Spośród nich wytypowano i zastosowano odpowiednie związki jako prekursory do otrzymywania depozytów w procesach CVD i FEBID. Doktorantka wykazała się bardzo dobrą znajomością zarówno podejmowanej tematyki badawczej, jak i stosowanych technik eksperymentalnych. Jej tok rozumowania świadczy o umiejętności trafnej interpretacji wyników oraz formułowania właściwych i logicznych wniosków. Niewątpliwie, praca ta stanowi istotny i oryginalny wkład w rozwój prekursorów do funkcjonalnych nanomateriałów otrzymywanych metodami typu *bottom-up* z fazy gazowej.

W związku z powyższym stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani Aleksandry Butrymowicz-Kubiak w pełni spełnia wymagania określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku – *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (tekst jednolity: Dz. U. z 2024 r. poz. 1571 z późn. zm.). **Zwracam się zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu z wnioskiem o przyjęcie rozprawy doktorskiej i przeprowadzenie dalszych etapów postępowania doktorskiego.**

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny pracy, aktualność i znaczenie poruszanego problemu badawczego, oryginalność podejścia obejmującego szeroki zakres prekursorów zawierających aż pięć różnych metali oraz opublikowanie wyników w renomowanych czasopismach z obszaru chemii nieorganicznej i chemii materiałowej, **wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.**