



Recenzja pracy doktorskiej mgr Małgorzaty Hanny Łukarskiej zatytułowanej  
„Synteza i charakterystyka kompozytów zawierających barwniki organiczne  
uwieżone w sitach molekularnych.”

Praca doktorska mgr Małgorzaty Hanny Łukarskiej została wykonana w Zakładzie Technologii Chemicznej, Wydziału Chemii UAM. Rozprawa reprezentuje eksplorowaną przez wiele grup badawczych tematykę dotyczącą trwałego zakotwiczenia molekuł o określonych, pożądanych właściwościach w strukturach zeolitów. Tematyka dobrze wpisuje się w zainteresowania naukowe promotora pracy prof. dr. hab. Stanisława Kowalaka, w którego zespole od wielu lat z powodzeniem bada się wykorzystanie zeolitów w roli matrycy do enkapsulacji barwnych chromoforów.

Praca poświęcona jest otrzymywaniu barwnych kompozytów w wyniku enkapsulacji wybranych barwników tj. fluoresceiny i błękitu metylenowego w przestrzeniach wewnętrznych sit molekularnych oraz badaniu właściwości fizykochemicznych uzyskanych kompozytów. W momencie rozpoczynania prac przez doktorantkę ten atrakcyjny obszar badawczy praktycznie nie był eksplorowany.

Zasadniczym celem badań realizowanych w ramach przedstawionej do recenzji pracy było sprawdzenie różnych metod enkapsulacji fluoresceiny w zeolitach i innych typach sit molekularnych poprzez syntezę barwnika z substratów wewnątrz matrycy oraz poprzez hydrotermalną syntezę zeolitów w obecności tego barwnika. Duży nacisk został położony na określenie wpływu struktury i składu chemicznego matrycy na właściwości otrzymanych preparatów. Drugim zasadniczym celem pracy były badania nad zakotwiczeniem błękitu metylenowego w matrycach zeolitycznych. Cel ten zamierzano zrealizować za pomocą tradycyjnej wymiany jonowej a także poprzez hydrotermalną syntezę zeolitów w obecności i/lub z udziałem barwnika. Zasadnicze oraz szczegółowe cele pracy zostały jasno sformułowane. Przedstawiona do oceny dysertacja składa się z dwóch zasadniczych części, tj. części literaturowej i części eksperymentalnej uzupełnionych o wstęp, cel pracy, wnioski końcowe, spis publikacji i komunikatów oraz spis cytowanej literatury. W pracy zawarto ponadto streszczenie w języku polskim i angielskim. Całość liczy 201 stron. Zaproponowana struktura pracy, w kontekście szerokiego zakresu badań i obszernego materiału eksperymentalnego wydaje się dobrym rozwiązaniem.

We wstępie pracy na tle szerokiego obszaru badań dotyczących syntezy, struktury i wykorzystania sit molekularnych zwięźle przedstawiono podjęte w pracy problemy badawcze oraz uzyskane wyniki.



W części literaturowej pracy na podstawie 132 pozycji literaturowych mgr Łukarska opisała podstawowe informacje dotyczące budowy i właściwości zeolitów, przedstawiła metody modyfikacji oraz scharakteryzowała materiały zeolitopodobne, materiały mezoporowate a także materiały metaloorganiczne MOF. Zwięźle opisała ponadto zastosowania zeolitów i innych sit molekularnych. Osobny, krótki podrozdział poświęciła zastosowaniu zeolitów jako barwnych pigmentów. W części literaturowej zawarła ponadto w osobnych podrozdziałach charakterystykę fluoresceiny oraz błękitu metylenowego oraz omówiła stan wiedzy w zakresie immobilizacji tych barwników na powierzchni lub w przestrzeni wewnętrznej sit molekularnych. Część literaturowa jest dosyć zwięzła ale jej jakość świadczy o dobrej znajomości przez doktorantkę stanu wiedzy. Cytowana bibliografia uwzględnia najważniejsze publikacje i prace przeglądowe związane z tematyką rozprawy. Pewną trudność w czytaniu rozdziału stwarzają licznie skróty, zwyczajowo stosowane do opisu struktur materiałów zeolitycznych. Zestawienie typów struktur ze skrótowną, choćby maksymalnie uproszczoną charakterystyką w postaci krótkiego podrozdziału poprawiłoby czytelność pracy i być może pomogłoby autorce klarownie uzasadnić przyczyny wyboru do prowadzonych badań określonych materiałów zeolitycznych spośród bogactwa dostępnych struktur. Część eksperymentalna zawiera dwa obszernie podrozdziały dotyczące metodyki pracy oraz prezentacji wyników. Ta część pracy zakończona jest krótką dyskusją, w której autorka w przemyślany sposób przedstawia najważniejsze osiągnięcia pracy.

W części poświęconej metodyce pracy mgr Łukarska umieściła niezbędne informacje dotyczące używanych odczynników oraz opisała procedury syntezy fluoresceiny we wnętrzu sit molekularnych, procedury syntezy oraz modyfikacji kationowej zeolitów (w tym nanozeolitów) a także procedury syntezy innych stosowanych materiałów, w tym materiałów MOF. Opisano ponadto techniki analizy fizykochemicznej stosowane do charakterystyki otrzymanych preparatów. Zaproponowany zestaw metod umożliwiający wszechstronną charakterystykę właściwości uzyskanych preparatów zasługuje na podkreślenie.

W części eksperymentalnej pracy autorka opisała badania syntezy fluoresceiny z wykorzystaniem bezwodnika ftalowego i rezorcyny w obecności różnorodnych matryc zeolitycznych. W syntezie przemyślnie wykorzystana została możliwość penetracji przestrzeni wewnętrznych sit molekularnych przez cząsteczki reagentów oraz obecność katalitycznych centrów kwasowych w strukturze zeolitów. Umożliwiło to przebieg reakcji wewnątrz matrycy. Mgr Łukarska wykazała, że trwałe zakotwiczenie powstającego barwnika zapewniają struktury o odpowiedniej geometrii a także wystarczającej objętości porów oraz o rozmiarach otworów sorpcyjnych wystarczających do wniknięcia reagentów. W przypadku matryc wąskoporowatych doktorantka obserwowała tworzenie barwnika na zewnętrznych powierzchniach, jednak barwnik taki był łatwy do usunięcia poprzez ekstrakcje rozpuszczalnikową. Wykazano, że wydajność reakcji syntezy fluoresceiny zależy od liczby i mocy centrów kwasowych. Zbadano ponadto wpływ modyfikacji zeolitów kationami, o różnym charakterze chemicznym (np.  $H^+$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) na przebieg



syntezy wykazując, że rola kationów nie jest identyczna w różnych matrycach. Autorka wykonała ponadto zakończone sukcesem badania syntezy fluoresceiny w strukturach nanozeolitowych. Po raz pierwszy udało się wprowadzić fluoresceinę do materiałów MOF. Wykonane próby hydrotermalnej syntezy zeolitów w obecności fluoresceiny nie doprowadziły do jej enkapsulacji. W tej części pracy doktorantka przedstawiła ponadto obszerną charakterystykę analityczną i spektroskopową otrzymanych preparatów. Wykazała, że wszystkie preparaty, w których fluoresceina była trwale zakotwiczona w matrycy wykazywały znacznie wyższą intensywność fluorescencji niż czysty barwnik. Zaproponowała, że odpowiedzialny za to może być efekt wysokiej dyspersji barwnika. Mgr Łukarska zaobserwowała ponadto wydłużenie czasu życia fluorescencji w stosunku do czystego barwnika. Przyczyną tego zjawiska może być występowanie barwnika w matrycy w formach anionowej lub dianionowej. Stwierdzono, że matryce nanozeolitowe dodatkowo poprawiają właściwości fluorescencyjne kompozytów.

Autorka przeprowadziła badania zmierzające do określenia form tautomerycznych fluoresceiny enkapsulowanej w różnych matrycach. Badania te prowadzono za pomocą techniki CP MAS NMR. To bardzo ważna część pracy. Różnice w obserwowanych właściwościach spektroskopowych barwników mogą wynikać zarówno z wysokiej dyspersji barwnika jak i z obecności różnych form barwnika w matrycach o określonej strukturze i składzie chemicznym. Wydaje się, że korzystne dla interpretacji wyników byłoby wykonanie dodatkowych badań spektroskopowych, w tym pomiarów intensywności i czasu życia fluorescencji różnych form fluoresceiny w celu uzyskania widm referencyjnych.

W osobnym podrozdziale wykonano wstępne badania toksyczności kompozytów nanozeolitowych na wybrane linie komórkowe w celu określenia możliwości zastosowania preparatów w medycynie, w szczególności w metodach teranostycznych. Uzyskane wyniki wskazują generalnie na niewielką toksyczność testowanych preparatów, choć należy zaznaczyć, że mają one charakter wstępnych testów. W opisie wyników badań toksykologicznych autorka nie wskazała czy prowadziła te badania samodzielnie czy we współpracy z laboratorium biochemicznym.

Druga, znacząco krótsza część badań prowadzonych w ramach realizacji pracy koncentrowała się na enkapsulacji błękitu metylenowego we wnętrzu sit molekularnych (zeolicie L oraz kankrynicie). Wykazano, że możliwe jest trwale zakotwiczenie barwnika w wewnętrznych przestrzeniach kankrynitów w wyniku syntezy zeolitu w obecności barwnika. W ten sposób wprowadzono błękit metylenowy do różnych zeolitów (FAU, LTL, PHI) oraz do wąskoporowatych struktur CAN i PHI. Próby zastosowania błękitu metylenowego jako czynnika kierującego krystalizacją nowych układów zeolitowych nie doprowadziły do pozytywnych rezultatów.

Uzyskany w pracy materiał eksperymentalny jest bardzo bogaty. Duże znaczenie dla gromadzenia materiału doświadczalnego odegrał 10-miesięczny pobyt doktorantki w dobrze wybranym ośrodku - (Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, w Caen, Francja). Na

podkreślenie zasługuje znajomość i umiejętność wykorzystania przez doktorantkę różnorodnych metod do charakteryzacji otrzymanych przez siebie preparatów.

Przedstawiona do recenzji praca jest staranna od strony edytorskiej. W pracy znalazły się bardzo nieliczne błędy językowe i typograficzne. Doktorantka posługuje się dojrzałym naukowym językiem.

Za najważniejsze osiągnięcie pracy uważam zbadanie możliwości zakotwiczenia fluoresceiny w przestrzeniach wewnętrznych różnych typów sit molekularnych na drodze oryginalnej metody syntezy we wnętrzu zeolitów z substratów oraz zbadanie wpływu struktury oraz składu chemicznego matrycy na właściwości otrzymanych preparatów. Ważnym osiągnięciem pracy jest także wykazanie możliwości trwałej enkapsulacji błękitu metylenowego w wąskoporowatych strukturach CAN i PHI na drodze krystalizacji matrycy z żelu zawierającego barwnik.

Na szczególne podkreślenie zasługuje ogrom pracy eksperymentalnej wykonany przez doktorantkę oraz dająca się zauważyć Jej niepoohamowana ciekawość badawcza. Dobrym przykładem jest wprowadzenie przez autorkę do pracy podrozdziału dotyczącego badań toksyczności wytworzonych nanokompozytów dla wybranych linii komórkowych. Zagadnienie to odpowiednio rozszerzone mogłoby się stać tematem osobnej pracy.

Efektom prowadzonych przez doktorantkę badań jest współautorstwo sześciu publikacji oraz 33 komunikatów na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Obszerny zgromadzony w ramach realizacji pracy materiał doświadczalny pozwala oczekiwać kolejnych publikacji w najbliższej przyszłości.

Podsumowując stwierdzam, że mgr Łukarska w swojej pracy doktorskiej przedstawiła niezwykle bogaty materiał eksperymentalny stanowiący rozwiązanie problemu naukowego. W pełni osiągnęła zaplanowane cele pracy. Doktorantka wykazała się bardzo dobrą znajomością technik eksperymentalnych i analitycznych. W zakresie badań podjętych przez doktorantkę uzyskane wyniki poszerzają dotychczasową wiedzę.

Stwierdzam, że przesłana mi do recenzji praca doktorska mgr Hanny Łukarskiej odpowiada warunkom określonym w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.). Wnoszę o dopuszczenie mgr Małgorzaty Hanny Łukarskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie ze względu na szczególnie bogaty materiał eksperymentalny zawarty w pracy oraz wykorzystanie ponadstandardowego zestawu metod charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych preparatów wnoszę o wyróżnienie rozprawy.

Poznań, 12 listopada 2015 roku

*C. Piętaszek*