



UNIwersytet
OPolski

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052, Opole
tel. 077 452 71 00
fax 077 452 71 01
chemia@uni.opole.pl
www.chemia.uni.opole.pl

Prof. dr hab. inż. Piotr P. Wieczorek

1209

e-mail: Piotr.Wieczorek@uni.opole.pl

Opole, 2019-08-

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pana mgr. Łukasza Tabisza

zatytułowanej

„Nowe kationowe podandy organiczne i krzemoorganiczne oraz ich analogi immobilizowane na krzemionce”

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Zakładzie Chemii Supramolekularnej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. UAM, dr hab. Bogusławy Łęskiej specjalistki w zakresie syntezy i badań związków podandowych oraz ich wykorzystania do modyfikacji powierzchni, kompleksowania jonów i katalizy przeniesienia fazowego z udziałem tych związków. Dotyczy ona zatem interesujących i aktualnych zagadnień chemii supramolekularnej. Celem głównym pracy jest opracowanie metod syntezy nowych materiałów hybrydowych i związków krzemoorganicznych do selektywnego wiązania jedno- i dwuujemnych anionów nieorganicznych oraz próby wyjaśnienia charakteru tych wiązań.

Chemia supramolekularna to dynamicznie rozwijający się dział chemii dotyczący różnego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych, zarówno pomiędzy prostymi jonami i syntetycznymi zazwyczaj makrocząsteczkami, jak i w skomplikowanych procesach biochemicznego rozpoznania molekularnego. Początki chemii supramolekularnej datuje się na koniec lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku, kiedy to C. J. Peddersen opublikował pierwsze prace dotyczące otrzymywania eterów koronowych oraz ich zastosowania selektywnego kompleksowania i transportu kationów metali. Właściwości selektywnego kompleksowania tych jonów zostały wykorzystane do opracowania i konstrukcji użytecznych elektrod jonoselektywnych. Znacznie trudniejszym zadaniem jest natomiast selektywne wiązanie anionów przez odpowiednie ligandy zawierające najczęściej grupy amidowe i tiomocznikowe z atomami wodoru zdolnymi do tworzenia kierunkowych wiązań wodorowych z odpowiednimi anionami. Podstawową zaletą tego typu oddziaływań jest

kierunkowość wiązań wodorowych, co pozwala na takie zaplanowanie geometrii receptora, aby umożliwił selektywne wiązanie wybranych anionów. Najtrudniejszą sprawą jest możliwość zastosowania tych receptorów do kompleksowania anionów w środowisku wodnym, co wynika z konieczności konkurowania oddziaływań ligand-anion z siłami solwatacyjnymi wody. Opracowanie takich ligandów nie jest zatem sprawą prostą, dlatego niewiele jest prac dotyczących tego problemu. Recenzowana rozprawa doktorska Pana mgr. Łukasza Tabisza mieści się w tym zakresie i dotyczy syntezy podandów zdolnych do selektywnego wiązania wybranych anionów i badania ich oddziaływań z ligandem. Z tego też powodu uważam, że podjęcie tego tematu było zadaniem ambitnym i wymagającym niestandardowego podejścia. Takim niestandardowym opracowaniem jest zresztą również przedstawiona do oceny rozprawa doktorska.

Oceniana rozprawa posiada bowiem strukturę mieszaną. Zasadnicza jej część została napisana w klasycznym układzie rozdziałów i zawiera wszystkie elementy cechujące dobrze przygotowaną i napisaną rozprawę doktorską. Integralną część rozprawy, zgodnie z przepisami opublikowanymi w Dz. U. z 2011 r. Nr 84, poz. 455, art. 13, ust. 2 stanowi spójny tematycznie dodatek 4 artykułów, 3 opublikowanych i manuskryptu czwartej pracy wysłanego do redakcji, w prestiżowych międzynarodowych czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania (IF). Przy czym nie jest to standardowo przedkładany, w tego typu opracowaniu, cykl publikacji poprzedzony Autoreferatem. Publikacje są bowiem integralnym elementem poszczególnych części dysertacji i poprzedzają „Koncepcje i podstawy teoretyczne, oraz „Dyskusję wyników i wnioski” przedstawione i omówione jako kolejne elementy danej części. Zaznaczyć należy, że w opracowaniu zamieszczono również oświadczenia określające wkład, rodzaj zadań i zakres prac wykonanych przez Autora i współautorów poszczególnych publikacji. Ta, niestandardowa, konstrukcja prezentowanej rozprawy sprawia, że nie jest rzeczą prostą podążać za prezentowanymi przez Autora poglądami i wnioskowaniem. Tym bardziej, że praca nie zawiera typowego, ścisłego określenia jej celu, jak również konkretnych całościowych wniosków wynikających z uzyskanych wyników. Przedstawiane natomiast w każdej części efekty i wnioski z badań zwierają również pojawiające się problemy badawcze oraz uwagi krytyczne i dotyczą jedynie fragmentu badań omawianego w danej części. Jednak po szczegółowej analizie wszystkich części można, moim zdaniem, zauważyć ich logiczny ciąg i wpływ wniosków i uwag krytycznych na podejmowane w kolejnym rozdziale problemy. Pozwala to na zaakceptowanie propozycji Autora dotyczącej takich opracowań, mówiącej że mogą to być „opracowania jeziora” i „opracowania rzeki” przedstawionych w „Przedmowie” i zakwalifikowania własnej

monografii do tej drugiej kategorii. W dużym stopniu pomaga w tym sposób napisania rozprawy, którą można określić jako esej tematyczny, napisany zresztą w wielu miejscach kwiecistym, literackim językiem.

Przedstawiona do oceny praca składa się zatem kolejno z wykazu skrótów, przedstawienia tematyki i celu pracy i przedmowy. Po czym znajdujemy pięć części, gdzie cztery z nich (Części I-IV) mają identyczną strukturę składającą się z tekstu publikacji, przedstawienia podstaw teoretycznych i koncepcji oraz omówienia wyników z wnioskami i uwagami krytycznymi, wszystkie oparte na właściwie dobranych i aktualnych cytacjach z literatury (łącznie 234 cytowane pozycje literaturowe). Natomiast Część V to krótkie dwustronicowe „Podsumowanie”. Całość zamykają streszczenia w języku polskim i angielskim oraz dokumenty zawierające cv, dorobek naukowy i organizacyjny oraz oświadczenia Autora i współautorów.

Część I dotyczy syntezy nowych materiałów hybrydowych bazujących na czwartorzędowych solach amoniowych i wykorzystania ich do selektywnej ekstrakcji dichromianów. Na początku tej części, tak jak w pozostałych trzech, Autor zamieścił kopię dotyczącej tego problemu publikacji, po czym koncepcję i podstawy teoretyczne, w których omówił krzemionkę i materiały hybrydowe oraz remediację wody za pomocą ekstrakcji do fazy stałej, w tym z wykorzystaniem materiałów hybrydowych. Kolejnym podrozdziałem jest dyskusja wyników, w której oprócz zwrócenia uwagi na, przedstawioną również w publikacji, wysoką efektywność ekstrakcji dichromianów omawia również pominięte w publikacji porównanie jednego z otrzymanych sorbentów jonowych z sorbentem niewykorzystującym wiązań jonowych. Przedstawia również wyniki testów wstępnych, dotyczących optymalizacji metody zautomatyzowanego miareczkowania potencjometrycznego z wykorzystaniem AgNO_3 i elektrody jonoselektywnej do ilościowej analizy jonowymiennych materiałów krzemionkowych przy zastosowaniu roztworów standardowych chlorku sodu. Część tę zamykają wnioski, z których moim zdaniem najważniejsze to:

- stwierdzenie, że funkcjonalizowane grupą trimetyloglicynamidową materiały krzemionkowe nierzadko są lepszymi sorbentami jonów chromianowy w ekstrakcji SPE od zaawansowanych sorbentów niejonowych
- wykazanie, że niewielkie modyfikacje łańcucha organicznego, przy występowaniu tej samej grupy kationowej powodują wyraźne zmiany wydajności ekstrakcji jonów dichromianowych;

- wynikające z porównania skuteczności ekstrakcji tego jonu z fazy stałej do organicznej, zasugerowanie że w badanych układach, oprócz oddziaływań jon-jon, istnieją bardziej specyficzne oddziaływania drugorzędowe.

Natomiast zbyt oczywistym jest, moim zdaniem, wniosek że do modyfikacji pre-funkcjonalizowanych materiałów krzemionkowych można wykorzystać te same odczynniki i metody co w analogicznej syntezie organicznej. A niby jakie inne można by wykorzystać?

Na podkreślenie zasługuje uwaga, że uwiarygodnienie otrzymanych wyników i zrozumienie zjawisk związanych z wymianą jonową pomocne byłyby analizy spektroskopowe grup organicznych syntezowanych układów.

Część II, skonstruowana identycznie jak Część I, dotyczy zatem badania wpływu immobilizacji grup trimetyloglicynamidowych w sfunkcjonalizowanych mezoporowatych żelach krzemianowych na powinowactwo do wybranych anionów. Autor zadał sobie podstawowe pytanie dotyczące wpływu immobilizacji wymienionych grup na powinowactwo i selektywność otrzymanych materiałów względem wybranych anionów nieorganicznych. Do tego celu, oprócz, użytecznego w badaniach wymiany jonowej, zautomatyzowanego miareczkowania potencjometrycznego, zastosował spektroskopie IR i NMR. Najważniejsze wnioski wynikające z przedstawionych badań to:

- badania zdolności jonowymiennych metodą miareczkowania potencjometrycznego w ekstrakcji ciało stałe-ciecz wykazały, że za silną dyskryminację ze względu na ładunek jonu gościa w kierunku anionów o większym ładunku odpowiada gęste upakowanie funkcji trimetyloglicynamidowych;

- potwierdzenie powyższego wniosku badaniami za pomocą metod spektroskopowych, a szczególnie NMR;

- udowodnienie, że materiały zawierające grupy trimetyloglicynamidowe wykazują ponadprzeciętne powinowactwo do jonów NO_3^- i Cr_2O_7^- , co może być wykorzystane w selektywnej ekstrakcji tych anionów.

Podobnie jak w poprzedniej części, Autor na zakończenie przedstawia uwagi krytyczne i pojawiające się problemy, które Jego zdaniem są warte zbadania. Do najciekawszej z nich należy uwaga, iż należałoby, w przeciwieństwie do dotychczas badanych układów charakteryzujących się sztywną matrycą żelu krzemionkowego, zbadać układy w których oprócz labilnych cząsteczek immobilizowanych, zastosować giętką matrycę siloksanową i porównać ich właściwości, co jest przedmiotem badań przedstawionych w kolejnej części.

Część III dotyczy zatem komplementarności disiloksanów i sfunkcjonalizowanych żeli krzemionkowych. Otrzymał pięć nowych pochodnych guanidynowych i pirydynowych

siloksanów. Określił i porównał właściwości jonowymienne oraz zbadał przebieg procesu wiązania różnych anionów i wymiany jonowej otrzymanych dipodandów wykorzystując prostą i tanią metodę automatycznego miareczkowania potencjometrycznego, a także NMR, FT-IR i ESI-MS, co było przedmiotem pracy opublikowanej w PLoS ONE. Dodatkowo w dyskusji wyników przedstawił i omówił dane dotyczące symetrycznego dipodandu disiloksanowego będącego podwójnym amidem argininy. Przedstawił kłopoty związane z uzyskaniem pochodnej o dobrej czystości, co jednak w niewielkim stopniu wpływało na jego selektywność i właściwości jonowymienne. Za najważniejsze efekty tych badań uważam:

- wykazanie, że aktywność tych dipodandów w katalizie przeniesienia fazowego (PTC) zależy od dostępności fragmentu kationowego;

- wykazanie, że materiały pirydynowe charakteryzują się dobrą selektywnością oraz wysoką efektywnością wiązania anionu nadchloranowego, o rząd wyższą w porównaniu z innymi przeciwjonami jednowymennymi;

Tradycyjnie już omówienie wyników i wnioski kończy przedstawienie pojawiających się kolejnych problemów badawczych i uwagi krytyczne. Autor zauważa, że duże różnice pomiędzy prostymi ligandami jednododatnimi i dipodandami siloksanowymi sugerują powstawanie układów ponadcząsteczkowych, co jest powodem separacji fazowej i wytrącania się osadów. Potwierdzeniem tego może być nieliniowy wzrost lepkości podczas badań rozpuszczalności soli guanidynowych w chloroformie. Autor zadaje sobie zatem pytanie o to gdzie kończy się układ ponadcząsteczkowy a zaczyna ciało stałe. I czy precypitacja (separacja fazy) organicznej soli z roztworu wodnego nie jest skutkiem silniejszych oddziaływań jonowych między kationami i anionami niż pomiędzy jonami a cząsteczkami wody? Problem ten stanowi kanwę kolejnej pracy przedstawionej w części czwartej.

Część IV to opis badań dotyczących oddziaływań jonowych i drugorzędowych dipodandów guanidynowych z wybranymi dziewięcioma anionami, relacji między strukturą cząsteczkową i tymi oddziaływaniami oraz organizacji materii w roztworze i poza nim. Przedstawione wyniki badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- względne rozpuszczalności strukturalnie podobnych jonów organicznych i różnych przeciwjonów pozwalają na analizę specyfiki oddziaływań jon-jon oraz określenie wpływu struktury na właściwości.

- potwierdzenie preferencyjnego oddziaływania ugrupowania guanidynowego z anionami karboksylowymi oraz powinowactwa tego kationu do azotanu(V).

Całość Autor reasumuje stwierdzeniem, że przedstawione w rozprawie wyniki potwierdzają, Jego zdaniem, tezę, że selektywność i zdolność do organizacji materii na poziomie ponadcząsteczkowym wskazują na jonowy charakterze tych wiązań.

Część V (Podsumowanie) to krótki esej naukowo-filozoficzny dotyczący chemii supramolekularnej i jej interdyscyplinarnego charakteru, a w szczególności rozważania czy i które oddziaływania mogą być zakwalifikowane jako wymiana jonowa, czy kompleksy supramolekularne.

Po tej części następują streszczenia w języku polskim i angielskim, lista osiągnięć naukowych i oświadczenia Autora i współautorów prac.

Mam jednak kilka uwag do dyskusji oraz pytań dotyczących przedstawionej pracy:

1. Jak Autor wyjaśni sprawę zakwalifikowania rozprawy jako „opracowania-rzeki”, które „...mają swoją linię startu i linię mety,...” kiedy w uwagach do ostatniej pracy stwierdza między innymi: „Choć omawiana publikacja dostarcza wielu ogólnych, a także kilku precyzyjnych odpowiedzi, podążają za nimi kolejne, liczne pytania.” Osiągnął zatem linię mety, czy nie?

2. Na stronie 87 Autor nie określa o jakich materiałach mowa pisząc: „W przypadku materiałów ta sama grupa kationowa (guanidynowa) determinuje...”

3. Co ma na myśli Autor pisząc o nauce supramolekularnej (strona 91)

Na uwagę zasługuje fakt, iż rozprawa jest bardzo dobrze napisana. Nieliczne, drobne błędy redakcyjne i niefortunne sformułowania, dostrzeżone przez recenzenta, są przedstawione poniżej:

str. 12 „...*ciężko nie odnieść wrażenia...*”?

str. 22 powinno być „... *również odegrała...*”

str. 47 „...*kilka funkcji funkcjonuje...*”?

str. 55 powinno być „...*zastosowania ...*”

str. 111 powinno być „...*dominowało ...*”

str. 114 i znowu „...*ciężko nazwać ..*”?

str. 120 powinno być „...*tę różnorodność..*”

str. 130 „... *wymienników jonowych...*”?, raczej „*wymieniaczy jonowych*”.

Podsumowując należy podkreślić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, zakres badań, zawarte w niej wyniki doświadczalne, sposób interpretacji oraz wnioskowania wskazują, że mgr Łukasz Tabisz wykazał umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych i wniósł istotny wkład w rozwój badań nad syntezą nowych materiałów hybrydowych i związków krzemoorganicznych do selektywnego wiązania anionów nieorganicznych oraz próby wyjaśnienia charakteru tych wiązań. Po zapoznaniu się z rozprawą mgr. Łukasza Tabisza **stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia wszelkie wymagania stawiane w Ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych rozprawom doktorskim i wnoszę o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

