



INSTYTUT KATALIZY I FIZYKOCHEMII POWIERZCHNI im. JERZEGO HABERA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Prof. zw. dr hab. inż. **Bogdan Sulikowski**

Tel.: (12) 6395 159; 6395 219. Faks: (12) 4251 923
Poczta elektroniczna: ncsuliko@cyf-kr.edu.pl

Kraków, 12 listopada 2015 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Małgorzaty Hanny Łukarskiej

pt. **„Synteza i charakterystyka kompozytów zawierających barwniki organiczne uwięzione w sitach molekularnych”**

Pani mgr Małgorzata Hanna Łukarska wykonała rozprawę doktorską w *Pracowni Sit Molekularnych* na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu, pod kierunkiem prof. zw. dr hab. Stanisława Kowalaka.

Głównym celem badań Pani M. Łukarskiej była synteza nowych materiałów, otrzymanych metodą enkapsulacji cząsteczek wybranych barwników w zeolitach i materiałach pokrewnych. Otrzymane kompozyty zostały przebadane kilkunastoma metodami fizykochemicznymi. W roli matryc nieorganicznych Autorka obsadziła, i słusznie, zeolity o różnej budowie, gdyż posiadają one regularną strukturę i sieć wewnętrznych kanałów lub/i komór, która to sieć charakteryzuje się znaczącą objętością w stosunku do objętości kryształów samej matrycy.

Zeolity syntetyczne i naturalne, obok szerokiego zastosowania w procesach adsorpcji, osuszania, rozdzielania gazów, usuwania skutków napromieniowania gleby, a także wielu innych tu nie wymienionych, stosuje się przede wszystkim do produkcji katalizatorów znajdujących zastosowanie w technologii chemicznej, zwłaszcza w procesach petrochemicznych. Z drugiej strony od wielu lat prowadzone są prace dotyczące modyfikowania zeolitów na drodze adsorpcji lub enkapsulacji rozmaitych cząsteczek-gości, co prowadzi do nowych kompozytów o często nowych i niespodziewanych właściwościach. Jako cząsteczki modyfikujące w ten sposób zeolity stosowano metale, tlenki, heteropolikwasy, sole, oraz liczne cząsteczki organiczne (np. ftalocyjaniny, porfiryny, kompleksy metali itp.).



Praca Pani Małgorzaty Łukarskiej dotyczy istotnych w fizykochemii zeolitów zagadnień, zajmujących obecnie coraz większą uwagę wielu zespołów badawczych na świecie. Należy także zaznaczyć, że rozprawa ta obejmuje zagadnienia, które są od wielu lat przedmiotem badań i specjalnością Pana Profesora Stanisława Kowalaka, i który w zakresie tych badań uzyskał istotne osiągnięcia, publikując szereg prac w renomowanych czasopismach. Prace te znajdują szeroki oddźwięk w kraju i na świecie. Tematyka rozprawy Doktorantki wpisuje się zatem logicznie w zakres badań podejmowanych przez *Zespół Sit Molekularnych* w UAM. W końcu warto podkreślić, że geneza prac prowadzonych w pracowni poznańskiej wypływa z zagadnień będących przedmiotem zainteresowania profesora Z. Dudzika.

Dysertacja liczy 201 stron, została zredagowana w zwyczajowo przyjęty sposób i składa się z następujących części: streszczenie pracy w języku polskim i angielskim, wstęp, część literaturowa, cel pracy, część eksperymentalna z dyskusją wyników, wnioski, spis publikacji i komunikatów własnych oraz literatura cytowana.

Do badań Autorka wytypowała dwa barwniki, fluoresceinę i błękit metylenowy. Barwniki te znalazły już bardzo liczne zastosowania w biochemii, medycynie, analizie chemicznej, specjalnych technikach graficznych i fotograficznych, by wymienić tylko niektóre z nich. Zakres badań jest bardzo obszerny, gdyż postanowiono przebadać zeolity typu fojazytu, A, ZSM-5, a nawet mało znany kankrynit. Dla celów porównawczych wykonała także badania materiałów niebędących *sensu stricto* zeolitami (np. sodalit). Co więcej, badania nie zostały ograniczone do matryc zeolitowych, Autorka postanowiła je rozszerzyć na inne materiały o zupełnie odmiennej budowie i właściwościach. Chodzi o tzw. materiały typu MOF (*metal-organic-framework*) i rozmaite matryce mezoporowate typu SBA i MCM.

Pani M. Łukarska postawiła przed sobą szereg zadań badawczych, wymienionych na stronach 46 i 47 rozprawy. Najbardziej istotne dotyczą roli centrów kwasowych w syntezie barwników metodą *in situ*, dalej wpływ rodzaju i składu sita molekularnego (czyli matrycy) na stabilność i zdolność kompozytu do fluorescencji. Dodatkowo, postanowiła odpowiedzieć na pytanie: czy barwniki jako takie (czyli cząsteczki stanowiące duże struktury organiczne) mogą spełniać rolę szablonów strukturotwórczych przy syntezie hydrotermalnej zeolitów w ich obecności?

Charakter fizykochemiczny obydwu barwników jest różny. Fluoresceina należy do klasy barwników ksantenowych i jest podobna tak pod względem budowy, jak i syntezy, do

fenoloftaleiny. Odznacza się silną fluorescencją i jest stosowana m.in. do barwienia preparatów mikroskopowych, badania przebiegu cieków wodnych oraz oceny szczelności rurociągów. Natomiast błękit metylenowy należy do grupy barwników tiazynowych, posiada charakter kationowy i jako pierwszy z tej grupy barwników został zastosowany w przemyśle. Jego budowa implikuje jeden ze sposobów wprowadzania do zeolitów – a mianowicie za pomocą klasycznej wymiany jonowej.

Enkapsulacji różnych cząsteczek-gości w systemie porów i komór zeolitów można dokonać stosując dwa zasadniczo odmienne podejścia. Pierwszy sposób polega na syntezie barwnika *in situ*, wychodząc z mniejszych cząsteczek, które mogą łatwo dyfundować do systemu komór i ulec tam adsorpcji, a po przereagowaniu i utworzeniu większej cząsteczki barwnika nie może ona opuścić wnętrza zeolitu z uwagi na przeszkody steryczne. Sposób drugi polega na syntezie hydrotermalnej zeolitu wokół cząsteczek barwnika, które znajdują się już w substratach lub żelu reakcyjnym. W ramach rozprawy dyskutuje się wyniki uzyskane tymi sposobami.

Obecnie przechodzę do szczegółowego omówienia rozprawy doktorskiej. Na początku w jednostronicowym **Streszczeniu** pracy, zredagowanym w językach polskim i angielskim, Autorka zwięźle omawia zeolity i inne matryce służące do trwałego „zakotwiczenia” obu barwników, czyli fluoresceiny i błękitu metylenowego. Podaje ponadto sposoby wprowadzania barwników do matryc. Podkreśla użycie po raz pierwszy w tym celu materiałów typu MOF. Następnie w blisko czterostronicowym **Wstępie** naświetla zagadnienia związane z historią badań nad zeolitami tudzież innymi sitami molekularnymi. W tym kontekście wzmiankuje prace prowadzone wcześniej w Poznaniu nad uzyskaniem pigmentów na osnowie zeolitów. Z kolei omawia trzy metody enkapsulacji zastosowane w swojej pracy. Konkluduje ten rozdział podając przesłanki prowadzące do sformułowania zamierzonych zadań badawczych.

Następująca 40-stronicowa **Część literaturowa** opracowana jest w syntetyczny sposób i obejmuje ogólną charakterystykę sit molekularnych, poczynając od informacji dotyczących zeolitów, poprzez rozmaite inne struktury, jak np. rodzina AIPO z interesującym preparatem VPI-5, mezoporowate sita molekularne, porowate tlenki metali, a kończąc na materiałach typu PHO, ZOL i MOF. W zarys historii badań nad zeolitami Autorka umiejętnie wkomponowała informacje dotyczące struktur badanych przez siebie. Omówiła nadto wybrane właściwości zeolitów, takie jak wymiana jonowa, sposoby generowania centrów

kwasowych i efekty sitowe obserwowane w niektórych procesach katalizowanych przez zeolity. Metodom modyfikacji zeolitów poświęcono niecałą stronę i zacytowano tylko jedną pozycję literaturową. Zauważa się brak referencji do licznych prac źródłowych i przeglądowych poświęconych różnym zagadnieniom związanym z modyfikacją tych materiałów. Oczywiście problematyka ta jest nader obszerna, nie sposób omówić ją wyczerpująco na kilku czy nawet kilkunastu stronach, lecz można było odesłać czytelnika do licznych istniejących opracowań literaturowych. Podobnie enkapsulację Autorka naszkicowała na dwóch stronach. Ponieważ jest to zasadnicza metoda stosowana w pracy, zagadnienie to również wymagałoby bardziej szczegółowego opracowania.

Katalityczne zastosowania zeolitów są opisane skrótowo, w zasadzie tylko naszkicowane. W procesach izomeryzacji frakcji ksylenowej C_8 stosuje się głównie zeolit ZSM-5, a nie zeolit typu Y. Procesy de- NO_x i SCR zachodzą na bardzo dużej ilości rozmaitych katalizatorów zeolitycznych, ilość zbadanych struktur zeolitycznych i ich modyfikacji idzie w setki. Odczuwa się tu brak odnośników do kilku prac oryginalnych i przeglądowych.

Ostatnia część **Przeгляdu literaturowego** jest poświęcona omówieniu właściwości, metod syntezy i zastosowań obydwu użytych w pracy barwników. Przytoczono m.in. szczegółowe dane odnośnie właściwości fluoresceiny i błękitu metylenowego w postaci stałej i w roztworach. Pominięto jednak tak podstawowe dane, jak rozpuszczalność barwników w wodzie i innych rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych, a także ich trwałość termiczną. Strona 37 zredagowana jest pośpiesznie. Przy omawianiu błękitu metylenowego podane są różne wartości liczb falowych w Tabeli 1, tekście i na rys. 20. Na tym ostatnim zaznaczono silne pasmo 464 cm^{-1} , ale w tekście pominięto pochodzenie tego pasma. Ponadto z tekstu trudno wywnioskować, czy widma przedstawione na rys. 20 zostały wykonane przez Autorkę, czy też pochodzą z literatury źródłowej.

Podsumowując tę część rozprawy, stwierdzam, że **Część literaturowa** została zredagowana w czytelny i przejrzysty sposób. Autorka wykazała umiejętność logicznego poprowadzenia czytelnika przez bogatą literaturę przedmiotu. Pewne usterki wskazane powyżej z pewnością zostaną usunięte już na etapie przygotowywania kolejnych artykułów do druku.

Obszerna **Część eksperymentalna** pracy liczy 134 strony. W rozdziale 1 tej części Autorka przedstawiła na 32 stronach sposób wykonywania syntez nanozeolitów typu L i Y,



mezoporowatych sit molekularnych typu SBA-3, SBA-15 i MCM-41, oraz wzmiankowała syntezę materiałów typu MOF. Omówiła także sposoby wymiany jonowej i enkapsulacji barwników w matrycach. Z kolei zostały opisane eksperymenty dotyczące syntezy zeolitów w obecności barwników. Ta część jest napisana wyczerpująco i dokładnie.

Druga część rozdziału 1 obejmuje przegląd technik doświadczalnych użytych przez Doktorantkę. W tym celu użyła imponującą ilość aż szesnastu technik badawczych (str. 66), począwszy od dyfrakcji proszkowej i spektroskopii UV-vis, poprzez różne metody analizy ilościowej, dalej mikroskopię konfokalną jedno- i dwufotonową, spektroskopię NMR w ciele stałym i w roztworze, a skończywszy na badaniach mikrobiologicznych toksyczności preparatów. Większość technik omówiono w wyczerpujący sposób. Pomiarom metodą DLS poświęcone są dwa zdania. Przy analizie ilościowej metodą ICP-OES nie podano, jakie pierwiastki były oznaczane. Na str. 69 energię lasera podano w jednostkach „MV” (?). Na str. 73 użyto termin „cross-polaryzacja”, zamiast „polaryzacja skrośna”.

W rozdziale 2 **Części eksperymentalnej** przedstawione są wyniki badań własnych Autorki. Najpierw podaje i opisuje w systematyczny sposób syntezę fluoresceiny we wnętrzu sit molekularnych. Główne techniki badawcze stosowane w tej części to spektroskopia UV-vis, widma emisji w etanolu, termogravimetria i spektroskopia NMR. Jednym z cennych osiągnięć jest ustalenie, że synteza fluoresceiny bez udziału zeolitu praktycznie nie zachodzi. Konieczna jest do tego celu obecność centrów kwasowych dostarczanych przez zeolit. Oznaczenia ilościowe pozwoliły na oszacowanie przybliżonej ilości barwnika akomodowanej przez zeolity. O stężeniu enkapsulowanej fluoresceiny decyduje przede wszystkim objętość porów, ale pewien wpływ ma i dana struktura. Stwierdzono, że w przypadku sodalitu i zeolitu typu A synteza barwnika zachodziła tylko na zewnętrznych powierzchniach kryształów.

Pewien niedosyt w interpretacji wyników dotyczy badań sorpcyjnych. Autorka podaje w wielu przypadkach objętość porów w cm^3/g przed i po osadzeniu barwnika. Nie zrobiła jednak następnego kroku i nie skorelowała spadku objętości porów z ilością osadzonego barwnika, oznaczonego przez podanie procentowej zawartości węgla. Podobnie *a priori* można oszacować z objętości porów i objętości zajmowanej przez jedną cząsteczkę barwnika jego maksymalną ilość możliwą do enkapsulacji w danej strukturze zeolitowej lub niezeolitowej. Takie obliczenia byłyby pomocne w rozważaniach dotyczących umiejscowienia barwników w matrycach, którym jest poświęcona istotna część rozprawy.

Kolejne zadanie badawcze obejmowało próby zastosowania do enkapsulacji barwnika bardzo małych kryształów zeolitowych typu Y i L. Stwierdzono, że takie **nanozeolity**, o wielkości rzędu kilkudziesięciu nanometrów, były zdolne do enkapsulacji znacznie większych ilości barwnika. Wykazano również, że nanokompozyty z fluoresceiną wykazywały wyższą intensywność fluorescencji niż zeolity standardowe o takiej samej strukturze. Jednak brak przekonującego wyjaśnienia tego zjawiska. Nie podano też wielkości otrzymanych nanozeolitów o strukturze fojazytu. W końcu należy podkreślić, że nanokompozyty zeolitowe, z uwagi na swoje rozmiary i stwierdzony doświadczalnie brak toksyczności, będą mogły znaleźć zastosowanie praktyczne w medycynie (w diagnostyce i terapii).

Dalszym cennym osiągnięciem jest stwierdzenie, że czas fluorescencji barwnika w kompozytach zeolitowych jest znacznie dłuższy w porównaniu do czystego barwnika. Kolejną zaletą enkapsulacji była ochrona barwnika przed fotowysbieleniem.

Usytuowanie cząsteczek fluoresceiny w matrycach nieorganicznych Autorka określiła na drodze analizy widm ^{13}C MAS NMR. Szczegółowa analiza sygnałów jąder ^{13}C (przesunięcia chemiczne, szerokość połówkowa) pozwoliła na przedstawienie hipotez odnośnie lokalizacji barwnika. Ta część pracy jest wykonana bardzo dobrze, a wyciągnięte wnioski są spójne i logiczne. Natomiast w tabeli 35 próbowano na podstawie widm węglowych ocenić ilościowo przebieg syntez. Podane w tabeli pierwotne dane doświadczalne (pola podcałkowe, masy próbek i liczba akumulacji) doprowadziły do kolumny zatytułowanej „współczynnik wydajności reakcji”. Współczynnik ten jest niezdefiniowany, bezwymiarowy (?) i niezrozumiały. Z korzyścią dla całej rozprawy byłoby zebranie w jednej tabeli badanych preparatów i podanie oszacowań co do ilości osadzonych barwników (w tych samych jednostkach). (Dla błękitu metylenowego zebrano takie dane w Tabeli 40.)

W dalszej części przedstawiono wyniki badań dotyczące błękitu metylenowego. Uzyskano tu szereg interesujących preparatów, np. barwnik enkapsulowany podczas syntezy w kankrynicie, czy też w wąskoporowatym filipsycie. Próby zastosowania barwników w roli szablonów strukturotwórczych nie doprowadziły jednak do pozytywnych rezultatów.

W końcowej partii **Części eksperymentalnej** pracy Autorka przeprowadza kilkustronicową dyskusję podsumowującą wyniki badań, a w kolejnej części zestawia syntetyczne wnioski z nich wynikające.

Literatura cytowana liczy 180 pozycji, w tym opracowania monograficzne, artykuły przeglądowe, a także patenty. Literatura jest cytowana na ogół poprawnie. Występują nieliczne usterki edycyjne.

Pod względem redakcyjnym praca jest czytelna, a szata graficzna przejrzysta. Autorka nie ustrzegła się jednak literówek, niezbyt szczęśliwych określeń typu: *drastyczny spadek powierzchni, na mieszkadle przygotowano, samodzielna fluoresceina*, obcej składni (np. *gdzie udział dimerów barwnika przeważał [116].*), błędów w nazewnictwie *zero-felling* zamiast "zero-filling", *Brönsted* zamiast "Brønsted" itp. Co oznacza i jak należy rozumieć określenia *wysoka* lub *niska dyspersja barwnika* ?

Stwierdzam, że poza wyżej wymienionymi usterkami rozprawa jest zredagowana poprawnie. Wymienione niedociągnięcia edycyjne nie zmniejszają zawartości merytorycznej dysertacji doktorskiej. Należy podkreślić, że Doktorantka zaplanowała i zrealizowała bardzo szeroki program badawczy dotyczący enkapsulacji barwników fluoresceiny i błękitu metylenowego oraz określenia ich właściwości fizykochemicznych za pomocą wielu metod. Z przeprowadzonych badań Autorka wyciągnęła poprawne wnioski. Wyniki badań doprowadziły do sformułowania interesujących wniosków, stanowiących w znacznej części nowość naukową w zakresie fizykochemii zeolitów i materiałów pokrewnych.

Konkludując, Pani mgr Małgorzata Łukarska wykonała bardzo obszerną pod względem doświadczalnym pracę. Część wyników badań Autorki została już opublikowana w pięciu artykułach w czasopismach zagranicznych i recenzowanych materiałach konferencyjnych. Szósta praca została wysłana do ***Micropor. Mesopor. Mater.***, natomiast siódma jest w przygotowaniu do wysłania. W latach 2011-2015 Doktorantka brała czynny udział w 33 konferencjach krajowych i zagranicznych, gdzie przedstawiała wyniki swoich badań. W 2014 roku Kandydatka odbyła 10-miesięczny staż naukowy w renomowanym laboratorium w Uniwersytecie Caen (Francja), pod kierunkiem profesor Svetlany Mintovej.

Podsumowując powyższe stwierdzam, że założone cele pracy doktorskiej zostały w pełni zrealizowane. Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Małgorzaty Hanny Łukarskiej zatytułowana ***„Synteza i charakterystyka kompozytów zawierających barwniki organiczne uwężone w sitach molekularnych”*** spełnia wszelkie wymagania odnośnie rozpraw doktorskich określone w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz.U. nr 65 z 14.03.2003 r., poz. 595,



oraz Dz.U. nr 164 z 27.07.2005 r., poz. 1365, wraz z późniejszymi zmianami w Dz.U. nr 84, poz. 455 z 18.03.2011 r.).

W związku z powyższym **wniosuję o dopuszczenie** Pani mgr Małgorzaty Hanny Łukarskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, z uwagi na wartość merytoryczną rozprawy uzasadnioną powyżej, sporą liczbę publikacji i bardzo intensywne rozpowszechnianie wyników badań na konferencjach krajowych i zagranicznych **wniosuję o wyróżnienie** rozprawy doktorskiej.



Prof. zw. dr hab. inż. Bogdan Sulikowski