



Kraków, 2012-10-29.

UNIwersytet Jagielloński

Wydział Chemii

30-060 KRAKÓW, ul. Ingardena 3

tel. (48-12) 633-63-77 fax (48-12) 634-05-15

## Recenzja

pracy doktorskiej P. mgr Patryka Florczaka

p.t. „Synteza, charakterystyka, oraz katalityczne własności materiałów MOF”

Praca doktorska P. mgr Patryka Florczaka dotyczy syntezy, charakteryzacji, oraz badania własności katalitycznych materiałów typu MOF („metal organic framework”). Tematyka ta jest bardzo aktualna, bowiem materiały typu MOF są w ostatnich latach bardzo intensywnie badane. Są one nie tylko bardzo ciekawym obiektem badań podstawowych (łączącym organiczne i nieorganiczne fragmenty struktury), lecz także budzą one nadzieje na różne zastosowania jako adsorbenty, katalizatory, a także matryce do immobilizacji różnych materiałów takich jak leki, sensory itd. Dużą zaletą materiałów MOF jest ogromna różnorodność struktur, kationów oraz fragmentów organicznych, a także różnorodność grup funkcyjnych, które mogą być związane z fragmentami organicznymi.

Praca doktorska P. mgr Florczaka wpisuje się w nurt prac prowadzonych w zespole Prof. Stanisława Kowalaka obejmujących syntezę i charakteryzację zeolitów i materiałów zeolitopodobnych, a także immobilizację pigmentów i rodników w komorach zeolitów.

Należy tu podkreślić, że syntezy materiałów MOF podjęte w zespole Prof. Kowalaka były pierwszymi polskimi tego typu pracami.

Na podstawie lektury opublikowanych uprzednio prac Doktorant opanował metody syntezy materiałów MOF. Autor prowadził także syntezę materiałów posiadających tę samą sieć krystaliczną, ale zawierających dodatkowe grupy funkcyjne takie jak:  $-NH_2$  lub  $-NO_2$ . Doktorant syntetyzował też materiały będące układami mieszanymi zawierające dwa rodzaje kationów, lub dwa typy ligandów organicznych. Jednym ze sposobów modyfikacji było

przyłączenie do grup aminowych kationów palladu, będących centrami aktywnymi katalitycznie. Zsyntezowane materiały MOF zostały użyte jako katalizatory w reakcjach utleniania cykloheksenu (była to reakcja testowa), a także w reakcjach o potencjalnym znaczeniu praktycznym: utlenianie 2,3,6 trimetylofenolu do trimetylobenzochinonu, oraz utlenianiu tetraliny do  $\alpha$ -tetralonu. Materiały MOF były także badane pod kątem ich potencjalnego wykorzystania jako sorbenty dla CO<sub>2</sub>, a także jako matryce dla chromoforów takich jak indygo i dmit. Ten ostatni kierunek pracy był kontynuacją wcześniejszych badań zespołu Prof. Kowalaka dotyczących immobilizacji pigmentów w komorach zeolitów.

Cała praca została zrealizowana w laboratorium Prof. Kowalaka w Uniwersytecie im Adama Mickiewicza bez udziału laboratoriów zagranicznych.

W trakcie realizacji pracy Mgr Florczak zsyntetyzował materiały zawierające takie metale jak Zn, Cu, Fe, Cr, V, Mn, Sn, Co, Ni oraz fragmenty organiczne: kwas tereftalowy, kwas benzotrikarboksylowy, sól sodową kwasu benzodisulfonowego, imidazol i metylimidazol. Autor budował też układy mieszane zawierające równocześnie dwa rodzaje ligandów (karboksylowych i sulfonowych), badał także równoczesne stosowanie dwóch ligandów karboksylowych, równoczesne użycie dwóch kationów, oraz dokonał przyłączenia kationów palladu do grup aminowych. Na uznanie zasługuje wykorzystanie różnorodnych technik syntezy: oprócz typowych syntez z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników, Doktorant stosował też syntezę metodą trybochemiczną.

Specjalnie wartościową (zdaniem recenzenta) częścią pracy były próby syntezy materiałów MOF zawierających dwa kationy z grupy d, co było nowością w stosunku do danych literaturowych.

W sumie Mgr Florczak przeprowadził wielką liczbę (159) syntez, z których większość była udana i doprowadziła do otrzymania MOF, choć niektóre preparaty z powodu zbyt małej powierzchni praktycznie nie miały zdolności adsorpcyjnych.

Autor przeprowadził charakteryzację zsyntezowanych materiałów różnymi metodami fizykochemicznymi takimi jak: XRD, IR, UV-VIS, analiza termiczna, pomiar powierzchni właściwej (BET), mikroskopia elektronowa. Na uznanie zasługuje trafny wybór komplementarnych metod charakteryzacji. Badania XRD dostarczyły informacji o krystaliczności i strukturze materiałów, Badania IR były pomocne przy określaniu natury ligandów organicznych (np. możliwe było rozróżnienie form cząsteczkowych i anionowych kwasów karboksylowych). Bardzo ważne były pomiary sorpcyjne, na podstawie których określono wielkość porów w otrzymywanych materiałach. Bardzo ważną własnością materiałów MOF, która określa ich przydatność w praktyce jest trwałość, która była badana

metodą analizy termicznej. Morfologia i wielkość kryształów były badane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Z kolei, badania spektrometryczne UV-VIS były pomocne przy określeniu koordynacji i otoczenia jonów metali, co było pomocne w badaniu materiałów zawierających dwa kationy. Dzięki takim pomiarom można było stwierdzić, czy obydwa kationy są zlokalizowane w tej samej strukturze. Spektroskopia UV-VIS była też pomocna w badaniach barwników.

Należy tu podkreślić, że Doktorant wykazał się dobrą umiejętnością posługiwania się różnymi metodami oraz umiejętnością prawidłowej interpretacji wyników.

Należy także zaznaczyć trafny wybór reakcji katalitycznych. Badania utleniania cykloheksenu było prowadzone w celu określenia mechanizmu utleniania, oraz w celu wytypowania katalizatorów, które były później przedmiotem badań reakcji utleniania trimetylofenolu i tetraliny. Te ostatnie dwa procesy mają aspekt aplikacyjny.

Badania katalityczne utleniania cykloheksenu wykazały, że materiały MOF zawierające pewne kationy (Cu i V) są aktywne w tej reakcji, a inne (Zn i Cr) nie wykazują aktywności. Doktorant wyjaśnił te zjawiska zakładając, że decydującym czynnikiem jest dostępność miejsc koordynacyjnych jonu metalu dla cząsteczek reagentów. Interpretacja ta jest – zdaniem recenzenta – trafna. Ciekawym przypadkiem jest sytuacja obserwowana w materiałach zawierających żelazo, gdzie wolne miejsca koordynacyjne są zajęte przez mocno wiązane cząsteczki wody. Testy katalityczne wykazały także, że reakcje utleniania cykloheksenu zachodzi zgodnie z mechanizmem rodnikowym, choć w niektórych przypadkach ma miejsce też i mechanizm zakładający wiązanie substratu z centrami aktywnymi katalizatora.

Ważnym aspektem dotyczącym katalizy wobec materiałów MOF jest stwierdzenie, czy reakcja biegnie w układzie heterogenicznym czy też homogenicznym (wobec wypłukanych z katalizatora kompleksów metali). Na uznanie zasługuje fakt, że Doktorant przeprowadził badanie, które dowiodło, że reakcja biegnie w układzie heterogenicznym wobec katalizatorów stałych.

Dzięki wynikom badania konwersji cykloheksenu udało się wyselekcjonować te katalizatory, które są aktywne w utlenianiu. Te właśnie katalizatory (zawierające Cu i V) zostały później testowane w ważnych z aplikacyjnego punktu widzenia reakcjach utleniania trimetylofenolu (TMP) do trimetylobenzochinonu (TMBQ), oraz utleniania tetraliny (w tej ostatniej reakcji najbardziej pożądanym produktem był  $\alpha$ -tetralon).

Badania utleniania trimetylofenolu doprowadziły do wytypowania katalizatorów (zawierających Cu i V) o najwyższej aktywności (100% konwersji i ok. 20% selektywności do TMBQ).

Katalizatory zawierające Cu i V okazały się też najaktywniejsze w utlenieniu tetraliny. Interesującą obserwacją było stwierdzenie korzystnego wpływu atomów azotu w ligandach (imidazol i grupa aminowa) na własności katalityczne wanadu w MOF. Zdaniem recenzenta, ciekawa byłaby próba wyjaśnienia dlaczego grupy elektrodonorowe zwiększają aktywność katalityczną. Należy tu odnotować, że badania materiałów MOF zawierających wanad w utlenianiu tetraliny były pierwszymi tego typu próbami odnotowanymi w literaturze.

Należy także podkreślić, że walorem pracy doktorskiej P. mgr. Florczaka było zakończone sukcesem poszukiwanie katalizatorów heterogenicznych do reakcji, które w niektórych przypadkach biegną wobec niezbyt wygodnych w użyciu katalizatorów homogenicznych.

Wprawdzie szereg syntez nie doprowadziło do otrzymania materiałów o pożądanych własnościach katalitycznych (dotyczy to między innymi materiałów zawierających dwa rodzaje kationów, czy też materiałów zawierających pallad), lecz należy docenić odwagę i inwencję Doktoranta, który podjął się syntez nowych materiałów o potencjalnych zastosowaniach innych niż badane w recenzowanej pracy.

Do najważniejszych kierunków badań materiałów MOF należą badania możliwości ich zastosowania jako sorbenty (o dużej pojemności sorpcyjnej). Doktorant badał sorpcję CO<sub>2</sub> na materiałach o różnej objętości i powierzchni porów, oraz o różnym składzie chemicznym. Interesującą obserwacją było stwierdzenie, że nie to objętość porów, lecz fakt obecności mostkowych grup OH pomiędzy dwoma kationami metali, oraz elastyczność struktury gwarantuje dużą pojemność sorpcyjną dla CO<sub>2</sub>. Wydaje się, że można byłoby spróbować interpretacji dlaczego mostkujące grupy OH wiążą mocno CO<sub>2</sub>.

Nowym pomysłem na wykorzystanie materiałów MOF było ich zastosowanie jako matryc dla immobilizacji chromoforów w celu otrzymania nowych trwałych barwników. Jak wspomniałem uprzednio, temat ten jest kontynuacją wcześniejszych prac zespołu Prof. Kowalaka dotyczących immobilizacji barwników i rodników w komorach zeolitów. Doktorant wykazał, że materiały MOF mogą być matrycami dla immobilizacji takich chromoforów jak indygo, tioindygo i 1,3-ditiolo-2-tion-4,5-ditiolan. Aplikacyjny aspekt tych badań jest w chwili obecnej wątpliwy (prawdopodobnie z powodu wysokiej ceny MOF), badania podjęte przez Doktoranta mają charakter badań podstawowych, pomocnych w zrozumieniu natury oddziaływań matryca-pigment.

Rozprawa doktorska Mgr Florczaka jest skonstruowana prawidłowo: część literaturowa jest przejrzyste napisaną monografią na temat materiałów MOF, specjalnie cenne są informacje na temat ich syntezy, modyfikacji i zastosowań. Godnym wyróżnienia jest to, że

Autor wykorzystał w części literaturowej aż ponad 200 publikacji. Cel pracy został jasno zarysowany. Część doświadczalna zawiera szczegółowy opis metod syntezy zastosowanych w pracy i szczegółowy opis metod badawczych. Opis wyników jest też szczegółowy, a ich dyskusja jest prawidłowa.

Należy także podkreślić, że rozprawa doktorska jest napisana bardzo dobrym językiem, co nie jest częste wśród technokratów. Opinii tej nie zmienia pewna liczba tzw. „literówek”.

Wyniki badań objętych recenzowaną pracą doktorską były już prezentowane podczas kilku konferencji naukowych i publikowane w materiałach konferencyjnych. Mgr Florczak jest też współautorem jednej pracy przeglądowej, która ukazała się we Wiadomościach Chemicznych.

Krytycznych uwag nie mam, jednak zauważam brak możliwości porównania danych katalitycznych dla badanych przez Doktoranta materiałów MOF z danymi literaturowymi. Byłoby wtedy możliwa ocena walorów badanych przez niego katalizatorów na tle innych katalizatorów.

Powyższa uwaga nie umniejsza wysokiej oceny recenzowanej pracy doktorskiej P. mgr Patryka Florczaka i stwierdzam, że spełnia wszystkie one wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z wymogami art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. i wnoszę o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoką wartość merytoryczną wnoszę o jej wyróżnienie.



Prof. Dr Jerzy Datka