



Prof. dr hab. Krystyna Nowińska

Grunwaldzka 6

60-780 Poznań

tel. (48 61) 8291 470

fax: (48 61) 829 1505

e-mail: krysnow@amu.edu.pl

**OCENA PRACY DOKTORSKIEJ ZATYTUŁOWANEJ  
„SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA ORAZ KATALITYCZNE WŁAŚCIWOŚCI  
MATERIAŁÓW MOF”**

przedstawionej przez

**Mgr Patryka Florczaka**

Przedstawiona do recenzji praca podejmuje obszerne badania nad syntezą i modyfikacją sit molekularnych, wpisując się w nurt poszukiwań nowych materiałów o bardzo wyrafinowanej strukturze. Sita molekularne stanowią bardzo liczną i niezwykle ważną grupę materiałów obejmującą zarówno układy czysto nieorganiczne, struktury, które powstają z udziałem organicznych środków porotwórczych, usuwanych w końcowej fazie syntezy, jak również mieszane układy nieorganiczno-organiczne, w których klastery metaliczne tworzą węzły, a segmenty organiczne stanowią integralne elementy struktury. Zainteresowanie recenzowanej pracy skupia się na tej ostatniej grupie materiałów organiczno nieorganicznych, określanej akronimem MOF.

Rodzina sit molekularnych jest bardzo liczna i tylko niewielka grupa stanowi materiały o praktycznym znaczeniu, nie mniej ważność tych zastosowań usprawiedliwia podejmowanie ciągłych wysiłków nad rozwijaniem tej dziedziny badań. Wśród tych zastosowań wymienić należy przede wszystkim przemysł petrochemiczny oraz praktycznie większość technologii opartych na przetwarzaniu produktów z ropy naftowej, które opierają się na procesach stosujących sita molekularne – zeolity, jako katalizatory.

Praca została przygotowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza pod kierunkiem prof. dr hab. Stanisława Kowalaka i nawiązuje do wieloletnich i owocnych tradycji tej grupy badawczej, której zainteresowania koncentrują się na poszukiwaniu i syntezie nowych materiałów określanych mianem sit molekularnych, a także badaniu ich

zastosowań zarówno w katalizie jak i w przygotowaniu pigmentów czy sensorów. Na podkreślenie zasługuje fakt, że badania podjęte przez mgr Florczaka były pierwszą próbą syntezy materiałów MOF w Polsce. Materiały te badane są od kilkunastu lat i liczba nowych, opisywanych struktur ciągle lawinowo rośnie. Budzą one ogromne zainteresowanie i nadzieje na zastosowania w różnych dziedzinach chemii i technologii. Badania tych materiałów są ciągle na etapie pionierskim i w literaturze nie ma jeszcze uogólniających podsumowań i konsekwentnej klasyfikacji struktur i kompozycji, a wnioski prezentowane w niektórych pracach różnią się od siebie zdecydowanie.

Autor przedstawił bardzo obszerną pracę, która zawiera imponującą liczbę pomiarów, a interpretację oparł na doskonałej znajomości literatury przedmiotu. Autor cytuje 289 pozycji literaturowych, które wykorzystuje zarówno dla przedstawienia aktualnego stanu wiedzy w badanej problematyce, jak i do umiejętnie prowadzonej dyskusji uzyskanych wyników.

Część literaturowa pracy jest obszerna, lecz prezentuje zagadnienia ściśle związane z tematyką rozprawy. Z ogromnej ilości doniesień literaturowych Autor umiejętnie wybrał i zaprezentował wiodące kierunki badań, główne grupy materiałów MOF wraz ze wskazaniem ich zasadniczych cech, bez wchodzenia w zbędne szczegóły. Świadczy to o bardzo dobrej znajomości problemu oraz o dojrzałości naukowej Autora. Bardzo wyczerpująco przedstawione zostały też możliwości modyfikacji materiałów MOF, z jednoczesnym wskazaniem na zagrożenia i ograniczenia w generowaniu nowych funkcji na drodze różnego typu modyfikacji. Omówienie potencjalnych zastosowań materiałów MOF stanowi znaczącą część prezentowanego przeglądu literatury, natomiast dyskusja poświęcona możliwościom zastosowania materiałów MOF w katalizie wskazuje na szczególne zaangażowanie Autora w tę część jego badań. Zebrane informacje posłużyły Autorowi do opracowania obszernego artykułu przeglądowego prezentującego metody syntezy oraz zastosowania materiałów MOF, który ukazał się w Wiadomościach Chemicznych. W części dotyczącej zastosowań Autor omawia szereg reakcji, które mogą być prowadzone w obecności materiałów MOF, odnosząc aktywność tych katalizatorów do obecności różnych centrów aktywnych. Powołując się na pracę Fereya, aktywność materiału MIL-100Fe w reakcjach Friedle-Craftsa przypisywana jest red-oxowym właściwościom węzła  $Fe^{3+}$ . Zgodnie z szeregiem prac aktywność w reakcji Friedla-Craftsa wiązana jest z obecnością centrów kwasowych Lewisa, jak również Brønsteda. Zatem, być może, kationy żelaza występujące zarówno jako  $Fe^{3+}$  i  $Fe^{2+}$ , mogą spełniać funkcje centrów kwasowych Lewisa o różnych właściwościach wynikających nie tylko z różnego ładunku, ale także odmiennego otoczenia i to one, a nie właściwości utleniająco - redukujące układu wykazują wpływ na aktywność katalityczną.

Autor w ciekawy sposób przedstawił szereg innych zastosowań materiałów MOF, których nie realizował w pracy, jednakże dzięki temu, że zebrał szereg interesujących informacji, jego praca może stać inspiracją dalszych badań, które być może będą realizowane w postaci kolejnej pracy doktorskiej, gdzie materiały MOF będą testowane jako sensory i czujniki.

Na podstawie przedstawionego przeglądu literatury Autor zaprezentował cel pracy, który został sformułowany bardzo ambitnie. Autor podjął próby (w znacznym stopniu udane) syntezy materiałów MOF o nowej strukturze, również takich zawierających dwa różne metale w pozycjach węzłowych, jak i dwa różne ligandy lub ligandy wzbogacone grupami funkcyjnymi niewiązującymi. Zastosowanie w procesach katalitycznych ma także charakter nowości naukowej, jako że materiały MOF nie były dotąd testowane w reakcji utleniania trójmetrylofenolu. Bardzo ciekawe i zakończone sukcesem okazały się próby enkapsulowania chromoforów do wnętrza matrycy MOF.

W części eksperymentalnej Autor prezentuje warunki prowadzonych syntez, a przygotowane materiały są zebrane w tabeli. Ilość przeprowadzonych syntez różniących się parametrami jest imponująca, ponad 150 różnych preparatów, które w dalszej pracy były charakteryzowane, co pozwalało na ocenę przydatności stosowanej procedury. Z analizy tych tabel wynika, że większość eksperymentów prowadzona była w autoklawie, a zaledwie kilka w kolbie pod chłodnicą zwrotną. Czy ta ostatnia technika okazała się mniej przydatna?

Autor przeprowadził szereg syntez w oparciu o procedury opisane w literaturze. Nie wszystkie syntezы prowadziły do uzyskania materiałów krystalicznych o strukturze opisanej w publikacjach. Często było to wynikiem niezbyt szczegółowych opisów zamieszczanych w literaturze, o czym Autor miał okazję przekonać się w bezpośredniej rozmowie z autorami niektórych publikowanych prac. Na bazie zdobytego doświadczenia przeprowadził szereg syntez według zupełnie nowych procedur, jak również podejmował próby wykorzystania niestosowanych dotąd ligandów oraz wprowadzenia kationów, które nie były dotąd wykorzystywane jak węzły materiałów MOF. Szereg tych nowych propozycji doprowadziło do uzyskania nowych materiałów, wśród których warto wskazać na Cu-BDC (miedziowy kompleks z ligandami kwasu 1,4 benzeno-di-karboksyłowego) dwumetaliczny kompleks żelazowo-miedziowy, Fe-Cu-BTC, jak również struktury zawierające grupy aminowe lub nitrowe przy segmencie organicznym. Autor zaproponował także nowe procedury, które pozwoliły uzyskać materiały opisane w literaturze w sposób prostszy i powtarzalny, np. te zawierający węzły wanadowe (MIL-47) lub miedziowe ( $\text{Cu}_3\text{-BTC}_2$ ).

Po wielu próbach syntezy materiałów cynkoorganicznych o strukturze MOF-5 Autor zaproponował metodę otrzymywania tych materiałów opartą na zmodyfikowanej procedurze.

Modyfikacja polegała na zastosowaniu trietylenoaminy (TEA) jak czynnika ułatwiającego deprotonizację liganda kwasowego oraz niewielkich ilości  $H_2O_2$ . Autor nie wyjaśnia jednak jakie zadanie spełnia woda utleniona.

Poszukując skutecznej metody otrzymania kolejnego materiału zawierającego klaster cynkowe jako węzły, opisywanego akronimem ZIF, Autor wykorzystał dwie procedury: syntezę w autoklawie oraz syntezę w kolbie pod chłodnicą zwrotną. Ta ostatnia procedura, raczej rzadko stosowana w otrzymywaniu materiałów MOF okazała się bardzo skuteczna i pozwoliła otrzymać materiał ZIF-8 o prawidłowej strukturze i znaczącej powierzchni właściwej ( $830\text{ m}^2/\text{g}$ ).

Podjmując kolejne syntez w doborze węzłów metalicznych Autor sugerował się, potencjalnym zastosowaniem tych materiałów w katalizie. Stąd kolejne badania koncentrowały się na materiałach zbudowanych na węzłach miedziowych. Opierając się na doświadczeniu zdobytym podczas syntez materiałów cynkoorganicznych, Autor opracował nową skuteczną metodę syntezy materiałów Cu-BTC, która pozwalała otrzymać ten materiał w łagodnych warunkach. Jeżeli jednak w roli liganda użyć kwas tereftalowy zamiast kwasu 1,3,5 benzenotrikarboksylowego to otrzymane preparaty wykazywały zarówno niższą krystaliczność, jak i wyraźnie niższą powierzchnię właściwą. Wprowadzenie ligandów z grupami sulfonowymi również nie prowadziło do otrzymania krystalicznych porowatych materiałów.

Wiele wysiłku włożył Autor w otrzymanie materiału MOF zawierającego węzły zbudowane z klasterów żelaza. Zastosowanie liganda BTC oraz modyfikacja warunków syntezy pozwoliło otrzymać krystaliczny preparat o bardzo wysokiej powierzchni blisko  $1500\text{ m}^2/\text{g}$ . Jednakże Autor nie podaje w pracy, czym różniła się procedura otrzymywania materiału Fe-BTC-1 o 10-krotnie niższej powierzchni, od procedury otrzymywania wysoko powierzchniowego Fe-BTC-6.

Synteza materiałów z węzłami zbudowanymi z klasterów chromowych przeprowadzona w oparciu o procedury opisane przez Ferey'a pozwoliła uzyskać materiały o dobrej krystaliczności i bardzo wysokich powierzchniach. Próby wprowadzenia ligandów zawierających grupy sulfonowe, podobnie jak we wcześniejszych syntezach, nie zakończyły się sukcesem.

Prowadząc syntezę materiałów zawierających klaster wanadowe w węzłach Autor nie tylko uzyskał materiały krystaliczne zgodnie z opisem literaturowym, ale także zaproponował modyfikacje znanej procedury, co pozwoliło uzyskać preparaty o wyższej powierzchni właściwej.

Próby uzyskania materiałów MOF zawierających węzły zbudowane z klasterów  $Mn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  oraz  $Sn^{4+}$ , a także niklu i kobaltu nie powiodły się. Nie mniej na podstawie zebranych doświadczeń Autor sugeruje procedury, które być może doprowadzą do otrzymania takich materiałów w przyszłych badaniach.

Autor podjął także badania nad opracowaniem procedur pozwalających na otrzymanie materiałów MOF zawierających dwa różne metale w szkielecie. Zastosowanie liganda BDC nie prowadziło do uzyskania materiałów krystalicznych o znaczącej porowatości, natomiast sukcesem zakończyły się badania nad syntezą dwumetalicznych MOF, jeśli w roli liganda użyto BTC. Autor uzyskał materiały krystaliczne zawierające obydwie wprowadzane metale, a dla niektórych układów powierzchnia właściwa przekraczała  $1000\text{ m}^2/\text{g}$ .

Badania nad wprowadzeniem dwóch ligandów organicznych, gdzie oprócz kwasu karboksylowego występował ligand z grupami sulfonowymi, jedynie w przypadku kationu miedziowego pozwolił otrzymać krystaliczny układ zawierający niewielką ilość liganda z grupami sulfonowymi obok BTC, charakteryzujący się niewielką powierzchnią właściwą. Pozostałe próby zakończyły się niepowodzeniem.

Zastosowanie jako ligandów kwasów karboksylowych z podstawnikami aminowymi pozwoliło Autorowi otrzymać materiały o strukturze MOF-5 charakteryzujące się dobrą krystalicznością oraz wyższą powierzchnią właściwą w porównaniu do czystego układu MOF-5. Osiągnięciem Autora jest zbadanie wpływu ilości wprowadzonej pochodnej aminowej na strukturę krystaliczną oraz powierzchnie materiałów MOF-5.

Ciekawy wynik uzyskał Autor syntezując materiał MIL-101(Cr) w obecności pochodnej aminowej. Otrzymany materiał był amorficzny, wykazywał jednak bardzo wysoką powierzchnię ( $900\text{ m}^2/\text{g}$ ), mimo że była ona znacząco niższa niż ta rejestrowana dla materiału niemodyfikowanego. Czy przeprowadzono analizę XRD w niskim zakresie kątów  $2\theta$ , być może otrzymany układ ma regularną strukturę kanałową, przy jednocześnie amorficznych ścianach, podobnie jak to ma miejsce w sitach mezoporowatych?

Wprowadzanie w roli liganda kwasu 2-nitroftalowego do MIL-101(Cr) pozwoliło na wbudowanie grupy nitrowej w ilości założonej, przy jednocześnie wysokiej krystaliczności i powierzchni wyższej niż w materiale niemodyfikowanym. Autor wykazał, że zastosowana przez niego ilość wprowadzanego liganda nitrowego (25%) pozwala na uzyskanie materiałów wzbogaconych w grupę nitrową, a jednocześnie posiadających strukturę krystaliczną oraz znaczącą powierzchnię właściwą.

Ciekawym pomysłem było też wprowadzenie kationów palladu (II) do materiałów MOF poprzez koordynacyjne wiązanie do wprowadzonych wcześniej grup aminowych. Celem tej operacji było wygenerowanie właściwości katalitycznych w procesach red-ox.

Testy katalityczne w reakcjach utleniania przeprowadzono na wybranych materiałach charakteryzujących się poprawną strukturą oraz wysoką powierzchnią właściwą, a wstępną selekcję przeprowadzono na podstawie aktywności w modelowej reakcji utleniania cykloheksenu. Wśród testowanych próbek znacząca aktywność w utlenianiu cykloheksenu wykazywały MOFy zawierające miedź lub wanad, a także niektóre układy zawierające mieszane węzły metaliczne. Autor wykazał, że reakcja utleniania zachodzi głównie w fazie heterogenicznej oraz że wymywanie kationów metali do roztworu jest znikome. Autor przypisuje centrom Lewisa decydującą rolę w aktywności materiałów miedziowych. Niewątpliwie, kationy miedziowe mogą występować jako centra Lewisa, jednakże wydaje się, że głównie zdolności red-ox, podatność kationu miedzi na redukcję i reutlenienie będzie odpowiedzialna za katalityczny proces utleniania.

Katalizatory zawierające miedź, wanad i chrom testowane były w reakcjach utleniania 2,3,6 trimetylofenolu do 2,3,6 trimetylobenzochinonu oraz tetraliny do  $\alpha$ -tetralonu. W reakcji utleniania TMP bardzo wysoką aktywność (blisko 100% przereagowania surowca) wykazywały materiały MOF z węzłami wanadowymi. Niektóre z nich wykazywały również znacząca selektywność do chinonu. Również w reakcji utleniania tetraliny do  $\alpha$ -tetralonu, materiały MOF z węzłami wanadowymi wykazywały wysoka selektywność do pożądanego produktu (ponad 50 %), jednakże konwersja tetraliny nie przekraczała 20 %. Materiały MOF z węzłami wanadowymi nie były dotąd stosowane w reakcjach testowanych przez Autora. Wykazanie ich wysokiej aktywności w wymienionych procesach jest istotnym osiągnięciem tej pracy.

Wśród materiałów dysponujących wystarczająco wysoką pojemnością sorpcyjną, aby mogły stanowić magazyn dla gazów takich jak wodór, metan czy CO<sub>2</sub> wymieniane są również materiały MOF. Przeprowadzone testy wykazały, że syntezowane materiały różnią się znacząco zdolnością adsorbowania CO<sub>2</sub> jednakże zdolności do adsorpcji CO<sub>2</sub> nie można powiązać wyłącznie z wielkością powierzchni oraz pojemnością sorpcyjną. Na podstawie przeprowadzonych badań Autor wskazuje na zasadniczą rolę oddziaływań pomiędzy CO<sub>2</sub> i grupami funkcyjnymi obecnymi w materiale jak również podkreśla rolę elastyczności struktury i tworzenia tzw. struktur oddychających. Zdaniem Autora obecność mostkowych grup OH, łączących sąsiadujące atomy metali jest odpowiedzialna za wysoka adsorpcje CO<sub>2</sub>.

Czy Autor może wskazać na podstawie jakich pomiarów (lub informacji literaturowych) może wykazać obecność takich grup w badanych układach.

Bardzo ciekawe i zupełnie nowe badania podjął Autor nad możliwością enkapsulowania chromoforów do wnętrza materiałów MOF. Do zakotwiczenia chromoforów Autor wybrał dwa materiały MOF-5 oraz ZIF-8. Obydwie struktury zawierają klaster cynkowy. Czym kierował się Autor wybierając te właśnie materiały jako matryce dla inkorporowania chromoforów? Czy węzły cynkowe mogą tu mieć jakieś znaczenie? Jako czynniki barwne Autor zastosował anion dmit<sup>2-</sup> (1,3-ditiolo-2-tion-4,5-ditiolan) posiadający intensywną barwę czerwoną oraz indygo (niebieski barwnik) i jego pochodną tioindygo (czerwone). Anion dmit<sup>2-</sup> ulega zakotwiczeniu w obydwu stosowanych matrycach jednakże intensywne początkowo zabarwienie traci częściowo intensywność w wyniku wymywania DMF. Materiały MOF okazały się również bardzo dobrymi matrycami dla zakotwiczenia pochodnych indygo. Wymywanie chromoforu w aparacie Soxleta nie powodowało jego usunięcia i materiał pozostawał intensywnie zabarwiony. Materiał MOF-5 wydaje się być skuteczniejszy w trwałym zatrzymywaniu chromoforów, jednakże jego struktura krystaliczna w długotrwałym kontakcie z rozpuszczalnikiem ulega przynajmniej częściowej destrukcji. Materiał ZIF-8, o strukturze sodalitu, wykazuje wyższą trwałość, natomiast ze względu na niewielki rozmiar otworów sorpcyjnych mniej skutecznie immobilizuje chromofory, szczególnie indygo i jego pochodne, które charakteryzują się większymi rozmiarami. Nie mniej prezentowane rezultaty wskazują, że może to być bardzo ciekawy kierunek zastosowania materiałów MOF.

Podsumowując, chciałabym podkreślić, że podjęcie syntezy i charakterystyki nowej klasy związków chemicznych bez żadnych doświadczeń własnych jak i macierzystego zespołu badawczego oraz osiągnięcie wielu wartościowych wyników jest dużym sukcesem kandydata. Praca zawiera bardzo obszerny materiał doświadczalny. Dzięki tak wielu eksperymentom, kolejnym podejmowanym próbom modyfikacji, udało się Autorowi uzyskać szereg nowych materiałów, a ponadto opracować prostsze procedury syntezy dla kilku materiałów opisanych wcześniej w literaturze. W recenzowanej pracy widoczne jest ciągle poszukiwanie Autora i jego chęć dokonania czegoś jeszcze. Ponadto warto podkreślić, że doktorant logicznie uzasadnia, w oparciu o literaturę, kolejne podejmowane działania, niezależnie od tego czy zakończyły się one sukcesem, czy nie. Jeśli nie, to także przedstawia prawdopodobne uzasadnienie.

Autor wykazał się doskonałą i pogłębioną znajomością literatury, umiejętnością dyskusowania wyników w kontekście tych opisanych w literaturze, umiejętnością kojarzenia

odległych faktów. Kandydat wykazał się też znajomością wielu technik badawczych, których wyniki umiejętnie interpretował i wykorzystywał dla rozwiązywania kolejnych problemów.

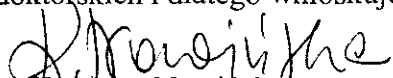
Na podkreślenie zasługuje szereg osiągnięć o charakterze nowości naukowej. Należy tu wskazać syntezy nowych materiałów MOF, nie opisanych wcześniej w literaturze, nowe procedury upraszczające syntezę już znanych materiałów, zastosowanie materiałów MOF w procesach katalitycznych, w których nie były dotąd stosowane, jak również zakończone sukcesem próby trwałego enkapsulowania chromoforów w przestrzeniach wewnętrznych materiałów MOF i uzyskiwanie stabilnych pigmentów. Część tych ciekawych rezultatów została już opublikowana (w sumie 8 publikacji) lub zaprezentowana na krajowych lub międzynarodowych konferencjach (15 wystąpień), część natomiast została wysłana do publikacji.

W tak obszernej pracy trudno ustrzec się błędów i niedopatrzeń. Zatem również w recenzowanej pracy pojawiają się pytania i wątpliwości. Na str. 73 opisując metodę XRD Autor pisze, że pozwala one wskazać na obecność substancji domieszkowych trudnych do oznaczenia innymi metodami. Metoda XRD nie charakteryzuje się bardzo wysoką czułością i rejestruje jedynie fazę krystaliczną. Niskie zawartości (domieszki) nie prowadzą zwykle do wykształcenia fazy krystalicznej. Jak zatem należy rozumieć przytoczone sformułowanie?

Kolejne pytanie dotyczy materiału oznaczonego akronimem M-101(Cr)-NH<sub>2</sub>(25), który charakteryzuje się wysoką powierzchnią właściwą, a jednocześnie jest amorficzny. Czy Autor próbował zapisać obraz XRD w zakresie niskich kątów. Może materiał ten ma strukturę zbliżoną do mezoporowatej. Co prawda wkład mikroporów do całkowitej powierzchni jest znaczący, ale np. materiał SBA-3, zaliczany do materiałów mezoporowatych także ma spory udział mikroporów.

Podsumowując, praca spełnia całkowicie wymogi zawarte w Ustawie o stopniach i tytułach naukowych z dnia 14 marca 2003 roku, zatem wnoszę do Rady Wydziału Uniwersytetu im. A. Mickiewicza o dopuszczenie mgr Patryka Florczaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie uważam, że zakres przeprowadzonych badań, ich poziom naukowy oraz umiejętność interpretacji znacznie przewyższają walory spotykane zazwyczaj w pracach doktorskich i dlatego wnioskuję o wyróżnienie tej rozprawy doktorskiej.

  
Krystyna Nowińska

Poznań, dnia 08. 11. 2012.