



Dr hab.inż. Roman Popielarz, prof.nadzw.PK
Tel. (+48 12) 628-2124
Email: rpopiel@pk.edu.pl

Kraków, 26.VII.2014

R E C E N Z J A

pracy doktorskiej mgr Dominika Drozda

**"Synteza i właściwości fotosensybilizatorów hybrydowych
opartych na glinokrzemianach warstwowych."**

Recenzowana praca doktorska jest rozprawą z zakresu fotochemii stosowanej i jej wykorzystania w ochronie środowiska. Autor postawił sobie za cel opracowanie hybrydowych fotosensybilizatorów zdolnych do katalizowania procesów utleniania lub rozkładu toksycznych zanieczyszczeń środowiska, będących wytworem współczesnej cywilizacji, takich jak fenole (w tym również ich polihalogenowane pochodne), trwałe barwniki, pochodne skondensowanych związków aromatycznych, itp. Cel ten w pełni osiągnął poprzez interkalowanie cząsteczek wybranych fotosensybilizatorów organicznych do przestrzeni międzywarstwowej powszechnie występującego w przyrodzie glinokrzemianu warstwowego bentonitu. Opracował syntezy i przebadął zdolności fotokatalityczne czterech fotosensybilizatorów hybrydowych na bazie bentonitu i wybranych sensybilizatorów organicznych, z których trzy okazały się wystarczająco fotostabilne, aby mogły znaleźć zastosowanie do cyklicznego fotorozkładu zanieczyszczeń obecnych w wodach przemysłowych.

Rozprawa zawiera 166 stron maszynopisu i składa się z wstępu (gdzie autor uzasadnił celowość podjętych badań), części literaturowej (wprowadzającej czytelnika w poruszane w pracy zagadnienia), jasno zdefiniowanego celu pracy, oraz części eksperymentalnej, zakończonej wnioskami i spisem literatury. Jest to właściwa konstrukcja rozprawy doktorskiej w dziedzinie nauk ścisłych.

W części literaturowej autor omówił strukturę i właściwości materiałów ilastych, potocznie nazywanych "glinami", do których zalicza się między innymi bentonit i montmorylonit, oraz szczegółowo scharakteryzował bentonit, który wybrał jako podstawowy nośnik do syntezy badanych w pracy fotosensybilizatorów. Następnie przedstawił podstawowe wiadomości z zakresu fotochemii, wprowadzające czytelnika w tematykę pracy, podał definicję polimerów i kopolimerów, oraz klasyfikację rodzajów zanieczyszczeń występujących w wodach przemysłowych, ze szczególnym uwzględnieniem fenoli i barwników azowych, które wybrał jako związki modelowe do badań efektywności opracowanych fotosensybilizatorów. Część literaturowa jest napisana przejrzysto

i dobrze wprowadza czytelnika w zagadnienia poruszane w dalszej części pracy, ale są to wiadomości książkowe. Brakuje w niej przeglądu literaturowego na temat innych organiczno-nieorganicznych fotosensybilizatorów hybrydowych, opracowanych przez innych autorów. Zwykle w części literaturowej rozpraw naukowych umieszcza się przegląd dotychczasowego stanu wiedzy na temat opracowywanych materiałów, w celu porównania w jakim stopniu nowe materiały są lepsze od tych już poznanych. Tym niemniej, brak solidnego przeglądu w części literaturowej jest częściowo skompensowany w części eksperymentalnej pracy, gdzie doktorant cytuje stosowne odnośniki literaturowe w trakcie dyskusji uzyskanych wyników.

W części eksperymentalnej autor opisał syntezę czterech fotosensybilizatorów hybrydowych na bazie bentonitu, do którego wprowadził odpowiednio:

1. Róż Bengalski kowalencyjnie przyłączony do łańcuchów terpolimeru 4-winylobenzenosulfonianu sodowego z 2-winylo-naftalenem i chlorkiem 4-winylobenzylu,
2. perfluorowaną pochodną oktaizopropylotfaloocyjaniny cynku, oznaczoną akronimem F64PcZn,
3. mezo-tetra(4-karboksyfenilo)porfiryne
4. oksyetylowaną tetra(4-hydroksyfenilo)porfiryne.

Wszystkie wymienione barwniki są znane jako efektywne fotosensybilizatory stosowane do generowania tlenu singletowego, dlatego autor założył, że w większości przypadków usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody za pomocą badanych fotosensybilizatorów tlen singletowy odgrywa dominującą rolę.

Do analizy i charakteryzacji zsyntezowanych fotosensybilizatorów hybrydowych autor zastosował nowoczesne techniki instrumentalne, takie jak: metodę dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i laserową spektroskopię konfokalną (LSCM) - do potwierdzenia interkalacji badanych sensybilizatorów w przestrzenie międzywarstwowe struktury bentonitu; pomiary dynamicznego rozpraszania światła (DLS) - do wyznaczenia rozkładu rozmiarów agregatów badanych sensybilizatorów organicznych w roztworach wodnych; metody spektroskopii absorpcyjnej (UV/VIS) i fluorescencyjnej - do wyznaczania stężeń sensybilizatorów oraz do badań kinetyki fotosensybilizowanego rozkładu modelowych zanieczyszczeń środowiska, a tam gdzie oznaczanie stężeń metodami spektroskopowymi nie było możliwe ze względu na nakładanie się pasm, zastosował cieczoową chromatografię wysokiej rozdzielczości (HPLC). Z opisu procedur oraz wyników zamieszczonych w części eksperymentalnej pracy wynika, że doktorant dobrze opanował wymienione techniki instrumentalne oraz nabył umiejętności syntezy i charakteryzacji złożonych materiałów hybrydowych.

Jak niemal każde nowe dzieło o objętości przekraczającej 10 stron, również niniejsza praca doktorska nie jest pozbawiona błędów, w tym również błędów merytorycznych, które muszą być wytknięte, aby autor nie powielił ich w przyszłych publikacjach uzyskanych wyników. W następującym zestawieniu opisane są zauważone przeze mnie błędy merytoryczne oraz związane z nimi komentarze lub pytania do autora wymagające dokładniejszego wyjaśnienia:

- Najbardziej rażącym błędem doktoranta jest nieprzywiązywanie wagi do poprawnej identyfikacji indywidualów chemicznych, z którymi pracował, przy użyciu poprawnego nazewnictwa lub poprawnych wzorów chemicznych. W niniejszej pracy doktorskiej nie ma zbyt wielu wzorów chemicznych i dobrze że nie ma, ponieważ spośród zamieszczonych 22 wzorów chemicznych co czwarty jest źle. Źle jest wzór montmorylonitu na str.20, ponieważ na jeden anion o sumarycznym ładunku -0.3 nie może przypadać aż trzy kationy metali (X_3). Niekompletny jest wzór surfaktanta kationowego na str. 60 (aż dwa błędy w jednym wzorze). We wzorze perfluorowanej oktaizopropylotfaloocyjaniny cynku na str. 62 nie wiadomo po co zamieszczony jest kation sodowy, a na schemacie mechanizmu reakcji (Rys. 32) są aż 3 błędy. Doktorant nie widzi różnicy pomiędzy cząsteczką obojętną, wolnym rodnikiem czy kationem

(już nie wspominając o zrównoważeniu liczby ładunków lub niesparowanych elektronów w równaniach reakcji). Z nazewnictwem prostych związków chemicznych wymienionych w wykazie materiałów w Rozdziale VI.3, autor nie miał problemów, ale już w przypadku surfaktanta FS-1620 z podanej nazwy nie można by odtworzyć wzoru chemicznego, ponieważ jest niedokładna. Z kolei, nazwy dwóch spośród czterech wybranych do badań sensybilizatorów organicznych są tylko spolszczeniami ich nazw angielskich niewiele mającymi wspólnego z ich poprawnymi nazwami w języku polskim i w niepoprawnej formie są później powielane w tytułach rozdziałów. Ponadto, autor wprowadza takie nieistniejące pojęcia jak: "czwartorzędowe aminy" (str. 26), chociaż w poprzednio w tym samym paragrafie używał poprawnego terminu "czwartorzędowe sole amoniowe"; na str. 53 pisze o "wodorotlenkach allilowych"; na str. 47 wymienia kopolimer "1-naftylometakrylanu metylu" z "1-antrachino-metakrylanem metylu" i nie byłoby wiadomo o jakie monomery chodzi gdyby nie zacytowany artykuł, w którym opisano kopolimer metakrylanu 1-naftylometylu z metakrylanem 1-(9,10-antrachinono)metylu; natomiast rekordy bije nazywanie 2-antraceno-sulfonianu sodowego (ANS) 2-sulfonianem antracenu, chociaż na str. 62 jest podana poprawna nazwa. Mam w związku z tym pierwsze pytanie do odpowiedzi na obronie:

Pytanie 1: Czym zdaniem autora różnią się sulfoniany aryłowe od soli kwasów arylosulfonowych?

Błędy tego typu nie umniejszają wartości merytorycznej wyników eksperymentalnych uzyskanych przez doktoranta, ale dyskwalifikują pracę doktorską do ewentualnego wyróżnienia (jeśli takie byłoby rozpatrywane), ponieważ trudno sobie wyobrazić wyróżnionego doktora nauk chemicznych, w dodatku z tak prestiżowego uniwersytetu, jakim jest Uniwersytet Jagielloński, który by nie potrafił posługiwać się językiem chemii jako stanowiąc wzory i nazwy związków chemicznych.

- Terminy fizykochemiczne używane w pracy są w większości nazywane i interpretowane poprawnie, z nielicznymi wyjątkami. Na przykład, na stronie 32 autor wprowadza niepoprawny termin "intensywność absorpcji" a na stronie 35 "natężenie absorpcji", zamiast ścisłego terminu "absorpcja" lub "absorbancja". "Natężenie" lub "intensywność" zwykle dotyczą zjawisk emisyjnych. Jednak z dalszej treści pracy wynika, że autor rozróżnia absorpcję od emisji, więc wymienione błędy można uznać za drobne niedopatrzienia.
- Drugi poważnym błędem merytorycznym jest zaniedbywanie przez autora jednostek wielkości fizycznych występujących w cytowanych wzorach zawierających stałe liczbowe, a nawet jednostek wartości liczbowych, które sam wyznaczył doświadczalnie. W naukach ścisłych jednostki są nieodłączną częścią wartości liczbowych będących miarą wielkości fizycznych (chyba, że podaje się wielkości względne). Aby zdać sobie sprawę z wagi jednostek wystarczy sobie wyobrazić sytuację na targu, gdzie sprzedawca mówiąc o pomarańczach przedstawiłby ofertę "Sprzedam Panu 10 za 100" bez podania jednostek, gdy nie wiadomo czy chodzi o 10 szt czy 10 kg i czy za 100 złotych czy np. za 100 Euro. Tymczasem, doktorant nie podaje w jakich jednostkach są np. natężenia światła w 15 wzorach (44, 46, 47, 59, 60, 63, 66, 69, 72, 79, 80, 83, 86, 89, 92), nie podaje jednostek dla wyznaczonych stałych w 11 równaniach empirycznych (43, 57, 61, 64, 67, 70, 77, 81, 84, 87, 90,), (choć tych akurat można się domyślić na podstawie załączonych wykresów), oraz nie podaje w jakich jednostkach muszą być wstawiane dane do równań zdefiniowanych w określonym układzie miar (np. R_c w równaniu Smoluchowskiego (5)), albo równań zawierających stałe liczbowe (np. równań 12 i 13) aby otrzymać sensowny wynik. Nie są to bynajmniej równania obowiązujące w układzie SI. Mam w związku z tym drugie pytanie do doktoranta:

Pytanie 2: Skoro w równaniu Dextera (równanie 14) stała K ma wymiar energii, a wyrażenia podcałkowe są znormalizowane do jedności, czyli są wartościami względnymi, to w jakich jednostkach jest wyrażona stała szybkości przenoszenia energii $k_{D \rightarrow A}$?

- Do błędów merytorycznych można zaliczyć również podawanie informacji niedokładnych lub niezgodnych ze stanem faktycznym. Na przykład, na str. 56 autor pisze, że na skalę przemysłową fenol otrzymuje się z chlorobenzenu, co jest oczywistą bzdurą. W XXI wieku produkcja fenolu z chlorobenzenu ma znaczenie tylko historyczne, a podstawową metodą produkcji fenolu jest metoda kumenowa. Przyczyną błędu jest skorzystanie z mało wiarygodnego i już przestarzałego źródła literaturowego. Autor zaczerpnął informację ze "Słownika szkolnego" z roku 1993 (zakładam, że był to słownik dla licealistów, bo w pracy doktorskiej już nie wypada korzystać z podręczników dla gimnazjalistów).
- Wyniki eksperymentalne zamieszczone w pracy wydają się być rzetelne i nie budzą istotnych zastrzeżeń. Również dyskusja wyników jest prowadzona w sposób logiczny i poprawny. Wyjątek stanowią wyniki przedstawione pod koniec pracy w Rozdziale IX.4.E, gdzie autor w pośpiechu coś namieszał. Mianowicie, na str. 140 autor pisze, że funkcja $F_{>380}(\lambda)$ reprezentuje rozkład spektralny światła emitowanego przez lampę ksenonową, a Rys. 87 do złudzenia przypomina widmo zwykłej świetlówki z charakterystycznymi pasmami emisji par rtęci przy 408, 435, 546 i 578 nm. Te same piki przebijają również na Rys. 88, 90, 92, 94 i 96. Ani w widmie emisyjnym lampy ksenonowej ani w widmie absorpcyjnym soli Reinecke'go, ani w widmie badanego fotosensybilizatora nie występują piki w wymienionych pozycjach, więc wykresy iloczynów funkcji typu: $F_{>380}(\lambda) \cdot (1 - 10^{-A(\lambda)})$, gdzie $A(\lambda)$ reprezentuje absorbancję odpowiedniego składnika, również nie powinny ich zawierać. Zatem wyniki pomiarów wydajności kwantowej generowania tlenu singletowego przy użyciu ostatniego z badanych fotosensybilizatorów hybrydowych będą musiały być zweryfikowane lub powtórzone przed ich publikacją.
- W pracy jest pewna ilość błędów ortograficznych i gramatycznych, co wskazuje, że autor pisał ją w pośpiechu i ponownie nie przeczytał przed oddaniem do recenzji, ponieważ tego typu błędy bardzo łatwo jest zauważyć. Ze względu na gramatykę, niektóre sformułowania są nieprzemysłane lub nawet zabawne. Na przykład, na str. 22 autor pisze o zdolności do wymiany kationów pomiędzy przestrzenią międzypakietową a czystą wodą, a na str. 31 jest sformułowanie "... ciężki atom zawiera rozpuszczalnik" zamiast "ciężki atom jest zawarty w rozpuszczalniku", ale tego typu błędy nie są istotne z merytorycznego punktu widzenia, więc nie będę ich tu wszystkich wymieniał. Natomiast dużym uchybieniem jest przeklejanie fragmentów tekstu z jednego miejsca pracy w inne, zmieniając tylko rodzaje reagentów lub symbole, a takie przypadki występują. Na przykład, dyskusja wyników na str. 152 jest dosłowną kopią dyskusji ze strony 116 – zmienione zostały tylko symbole. Podobnie procedura na str. 154 jest dosłowną kopią opisu ze strony 118, z tą różnicą, że autor tak się zapędził z powielaniem informacji, że zapomniał zmienić symbolu fotosensybilizatora, a na stronie następnej jest odwołanie do Rys. 106, którego nie ma.

Wymienione powyżej błędy są nieliczne w porównaniu ze starannym opisem i interpretacją wyników doświadczalnych oraz poprawnie prowadzoną dyskusją. Poza wymienionymi usterkami, przedstawiona do recenzji praca doktorska oraz jej autor mają następujące mocne strony:

- Pod względem redakcyjnym praca doktorska jest dobrze skonstruowana. Jest napisana w sposób płynny i dobrze się ją czyta, a nieliczne błędy gramatyczne i ortograficzne nie przeszkadzają w zrozumieniu treści, co dowodzi, że autor dobrze opanował umiejętność pisania dzieł naukowych.
- Dobór metod instrumentalnych do charakteryzacji zsyntezowanych hybrydowych fotosensybilizatorów i poprawna interpretacja uzyskanych wyników (poza wymienionymi powyżej

wyjątkami) wskazują, że autor jest dobrze przygotowany do dalszej pracy naukowej w zakresie fotochemii stosowanej.

- Na szczególne podkreślenie zasługuje staranność autora w unikaniu wyciągania pochopnych wniosków, na co wskazuje wykonywanie licznych tzw. "ślepych prób" pozwalających na wyeliminowanie błędów interpretacji, wynikających najczęściej z przypisywania określonych cech badanemu produktowi lub składnikowi układu złożonego, podczas gdy cechy takie wykazuje np. substrat.
- W pracy są zamieszczone łącznie 104 starannie wykonane rysunki, wykresy i zdjęcia i tylko na jednym wykresie zauważyłem błąd w opisie osi (Rys. 12), co dowodzi, że autor dobrze opanował sposoby prezentacji wyników eksperymentalnych.
- Opis procedur eksperymentalnych stosowanych w pracy jest staranny i wystarczająco szczegółowy aby można było odtworzyć uzyskane wyniki, co jest bardzo istotne w raportowaniu wyników pracy naukowej.
- W końcu odnośniki literaturowe są cytowane poprawnie, każda z pozycji na liście bibliografii ma swój odsyłacz w tekście pracy we właściwym miejscu i żaden odnośnik nie został pominięty. Dowodzi to, że autor opanował również umiejętność utrzymywania spójności całości dzieła naukowego w trakcie jego poprawy lub modyfikacji.

Reasumując, pomimo błędów i usterek, których w tak dużym dziele naukowym jakim jest praca doktorska trudno jest uniknąć, moim zdaniem praca jako całość jest wartościowa pod względem merytorycznym, a opracowane fotosensybilizatory hybrydowe rokują na zastosowanie praktyczne. Stwierdzam więc, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska w pełni spełnia wymogi Art.13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 z późniejszymi zmianami i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie mgr Dominika Drozda do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Dr hab.inż. Roman Popielarz