



Dr hab. inż. Anna Dołęga, prof. nadzw. PG  
Katedra Chemii Nieorganicznej,  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Gdańska  
e-mail: anndoleg@pg.gda.pl

Gdańsk, 17.05.2016

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Bartosza Marszałka pt. "Badanie właściwości materiałów typu MOF do potencjalnych zastosowań komercyjnych"**

*Praca doktorska wykonana w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem dr hab. Barbary Gil*

Przedmiotem przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej były badania właściwości i zastosowań wybranych materiałów typu MOF. Badania te obejmowały m.in. częściową charakterystykę fizykochemiczną wybranych pochodnych – ich struktury, powierzchni właściwej, charakteru centrów aktywnych. Jednak głównym celem pracy było zbadanie możliwości zastosowania wybranych pochodnych typu MOF w katalizie oraz ich przydatności do adsorpcji zanieczyszczeń w fazie ciekłej i gazowej. W zwięzłym wprowadzeniu autor uzasadnia podjęcie takiego tematu analizując liczbę publikacji dotyczących syntezy i/lub aplikacji materiałów MOF, która wskazuje, iż obecnie badania aplikacyjne materiałów MOF zaczynają przeważać nad badaniami dotyczącymi metod ich syntezy. Tak postawiony cel pracy mnie również wydaje się uzasadniony. Nawet nie sięgając do wykresu przygotowanego przez autora zdaję sobie sprawę z faktu, że liczba zsyntezowanych polimerów koordynacyjnych 1D, 2D i 3D jest bardzo duża, w z związku z czym bardziej racjonalne wydaje się poszukiwanie zastosowania dla istniejących związków niż dorzucanie do tej puli kolejnych, nowych materiałów. Sformułowanie rozsądnego i użytecznego celu uważam za duży atut pracy pana mgr Bartosza Marszałka.

Praca rozpoczyna się od Streszczenia (Abstraktu) oraz przedstawienia Celu i planu pracy. Kolejnym rozdziałem jest Wprowadzenie, w którym autor umieścił podstawowe informacje o materiałach typu MOF – ich historii, budowie, klasyfikacji. Genezę tych materiałów wywodzi z (pra)początków chemii koordynacyjnej wspominając prace Jörgensena i Wernera. W tym miejscu należałoby jednak zacytować oryginalne prace tych uczonych w miejsce prac przeglądowych, które przytoczył autor rozprawy doktorskiej czyli:

- Werner A Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. Zeitschrift für Anorganische Chemie 1893 (3) 267-330 oraz
- Jörgensen SM Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodumbasen. VII. Mitteilung. Zeitschrift für Anorganische Chemie 1896 (11) 416–53.

Dalej doktorant przytacza podstawową klasyfikację związków koordynacyjnych obejmującą polimery koordynacyjne. Tutaj z kolei sądzę iż należałoby Rysunek 3 uzupełnić o nieliczne, nieuwzględnione na nim klasy związków tj. polimery koordynacyjne 1D oraz sieci koordynacyjne zbudowane w oparciu o ligandy nieorganiczne [por. Batten SR, Champness NR, Chen X-M, Martinez JG, Kitagawa S, Öhrström L, O’Keeffe, M, Suh MP, Reedijk J, CrystEngComm, 2012, 14, 3001-3004].

Bardzo przystępnie, przy pomocy prostych rysunków, wyjaśnione zostały przez doktoranta podstawowe cechy struktury materiałów MOF, które mają wpływ na ich właściwości użyteczne, takie jak zdolność do

katalizy, właściwości adsorpcyjne i możliwości modyfikacji gotowych sieci polimerowych. We Wprowadzeniu znalazło się również porównanie polimerów koordynacyjnych do wykorzystywanych w przemyśle zeolitów. Doktorant analizuje te cechy MOF, które mogłyby zadecydować o ich przewadze w stosunku do stosowanych materiałów zeolitowych i do cech tych zalicza m.in. dobrze zdefiniowane substraty, możliwość modyfikacji post-syntetycznych oraz elastyczność struktury.

W kolejnych trzech rozdziałach omawiane są uzyskane przez autora pracy dane eksperymentalne. W każdym z tych trzech rozdziałów dyskutowane jest oddzielne zagadnienie:

- zastosowanie wybranych materiałów MOF w katalizie,
- badanie przydatności różnych klas materiałów MOF w adsorpcji i rozdziale mieszanin oraz
- materiały MOF jako nośniki leków w zastosowaniach medycznych.

W poszczególnych rozdziałach dyskusja wyników poprzedzona została oddzielnym dla każdego z tematów omówieniem danych literaturowych. Chociaż rozumiem intencje doktoranta, który zapewne chciał, aby odpowiednie dane literaturowe bezpośrednio poprzedzały poszczególne wyniki, to mnie takie „wymieszanie” danych literaturowych i eksperymentalnych niezbyt się podobało. Rozpraszało to moją uwagę podczas czytania i utrudniało wyszukiwanie informacji. Szkoda natomiast, że autor w podsumowaniu kończącym każdy z tych rozdziałów nie umieścił wzmianki, o tym, w których artykułach opublikowane zostały omawiane dane.

Pierwszy obszar badawczy, przedstawiony w rozdziale 5, dotyczył zastosowania materiału HKUST-1 jako katalizatora reakcji Friedländera oraz modyfikacji post-syntetycznych związku Al-MIL-53-COOH. Wybrany materiał to polimer koordynacyjny zbudowany z dimerycznych kompleksów miedzi(II), w których atomy (jony) miedzi połączone są czterema mostkującymi ligandami karboksylanowymi. Autor rozprawy nazywa ten układ „kołem łopatkowym”, ja spotkałam się w literaturze z ładnym określeniem „chińska latarnia”. W polimerze HKUST-1 ligandem karboksylanowym jest kwas benzeno-1,3,5-trikarboksylowy współdzielony pomiędzy trzy takie dimery – stąd trójwymiarowa struktura materiału. Oprócz ligandów karboksylanowych oba jony miedzi znajdujące się w takiej strukturze mogą z łatwością związać kolejny ligand (jeden na każdy atom miedzi) – najczęściej jest to cząsteczka rozpuszczalnika np. wody. Aktywacja materiału polega na usunięciu rozpuszczalnika co powoduje powstanie potencjalnych centrów kwasowych Lewisa mogących wiązać substraty katalizowanych reakcji. Autor pracy badał m.in. stężenie takich dostępnych do wiązania substratów centrów katalitycznych oraz ich charakter – czy są to miękkie czy twarde kwasy Lewisa ( $\text{Cu}^+$  czy  $\text{Cu}^{2+}$ ). Stosował do tego celu adsorpcję pirydyny i monotlenku węgla i pomiary w podczerwieni oraz specjalną metodę ich ilościowej interpretacji. Wybrane, diagnostyczne pasma pirydyny i pasma monotlenku węgla są dość wyraźnie wyodrębnione i zmiany w tym obszarze możliwe do prześledzenia. Autor słusznie zauważa, że tlenek węgla silniej wiąże się z jonami miedzi na niższych stopniach utlenienia. Jednocześnie popełnia jednak ewidentny błąd klasyfikując centra  $\text{Cu}^{2+}$  jako miękkie kwasy Lewisa zaś  $\text{Cu}^+$  jako centra twarde (str. 38) – tymczasem jest dokładnie na odwrót. Tlenek węgla rzeczywiście silniej wiąże się z metalami na niższych stopniach utlenienia ze względu na  $\pi^*$ -donację zwrotną. Zwiększona siła, czy też energia wiązania nie oznacza jednak większej „twardości” centrum kwasowego – być może doktoranta zmyliło pochodzące z życia codziennego skojarzenie siły z twardością. Podobnie nieprawdziwe jest stwierdzenie, iż „... nie ma możliwości dalszego utlenienia miedzi(II)...” (str. 41). Nie są to oczywiście związki typowe, jednak stopień utlenienia +3 nie jest dla miedzi nieosiągalny i znany jest szereg kompleksów miedzi (III) [np. Casitas A, Ribas X The role of

organometallic copper(III) complexes in homogeneous catalysis Chem. Sci., 2013 (4) 2301-2318]. Dostyc skomplikowana wydaje sie interpretacja niespodziewanego wzrostu stężenia miejsc  $Cu^+$  po aktywacji w atmosferze utleniającej. Byc moze należałoby poszukać dodatkowych wyjaśnień dla wzrostu intensywności pasma przy około  $2130\text{ cm}^{-1}$ . Ponieważ monotlenek węgla silniej wiąże się z  $Cu^+$  niż z  $Cu^{2+}$  a dodatkowo sam może redukować miedź(II) do miedzi(I), to interpretacja ilościowa takiego eksperymentu nie jest do końca wiarygodna.

HKUST-1 okazał się korzystną alternatywą w stosunku do użytych w tych badaniach zeolitów. Katalizowana reakcja Friedländera przebiegała z dużą wydajnością już we względnie niskich temperaturach. Dodatkowo materiał HKUST-1 mógł być stosowany jako katalizator wielokrotnie, po regeneracji w łagodnych warunkach.

W rozdziale 5 pracy doktorskiej znalazł się również opis syntezy i modyfikacji post-syntetycznych innego materiału MOF, a mianowicie Al-MIL-53-COOH. Modyfikacja polegała na wygrzewaniu materiału w celu uzyskania formy bezwodnikowej Al-MIL-53-(CO)<sub>2</sub>O, którą autor pracy oznacza niepoprawnie jako Al-MIL-53-(COO)<sub>2</sub>. Powstawanie formy bezwodnikowej zostało potwierdzone za pomocą wielu przekonywujących eksperymentów – spektroskopii IR, NMR oraz widm masowych. Za pomocą widm w podczerwieni doktorant stwierdził odwracalność reakcji tworzenia bezwodnika – pod wpływem wody odtwarzały się w materiale grupy karboksylowe. W kolejnym etapie prowadzono reakcję formy bezwodnikowej z gazowym amoniakiem i chlorowodorkiem hydroksyloaminy. W widmach IR modyfikowanego materiału stwierdzono zmiany odpowiadające utworzeniu grup amidowych i kwasu hydroksamowego – zgodnie z założonym przebiegiem reakcji. Doktorant zauważa, iż wprowadzone grupy funkcyjne mogą wykazywać aktywność katalityczną jednak stwierdzenie to nie było weryfikowane eksperymentalnie.

Rozdział 6 poświęcony został badaniom wybranych związków MOF jako adsorbentów i materiałów do rozdziału mieszanin gazowych. Ponownie, na początku rozdziału doktorant przedstawia to zagadnienie omawiając bardzo zwięźle problemy związane z usuwaniem siarkowodoru, dwutlenku węgla i innych niepożądanych składników z gazu ziemnego czy biogazu i obecnie stosowane techniki rozdziału. Nieco szerzej dyskutuje zastosowanie materiałów MOF uczciwie zauważając, że problemem jest w tym przypadku usuwanie bardzo dużych ilości CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S - materiały MOF są drogie w stosunku do obecnie stosowanych rozwiązań. Doktorant racjonalnie uzasadnia wybór materiału Ti-MIL-125-NH<sub>2</sub> do badań nad adsorpcją CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S wskazując jego odporność na działanie H<sub>2</sub>S oraz obecność polarnej grupy funkcyjnej. W swoich badaniach porównuje właściwości sorpcyjne materiału Ti-MIL-125-NH<sub>2</sub> z właściwościami niezmodyfikowanego Ti-MIL-125. Ponadto doktorant badał adsorpcję związków zawierających siarkę z fazy ciekłej na materiałach M-CPO-27 oraz adsorpcję azotu, wodoru, tlenku węgla i wody przy użyciu Al-CAU-10X. Dla wszystkich badanych materiałów wykonał wstępną analizę własności fizykochemicznych, przede wszystkim zaś ich stabilności termicznej.

Autor pracy wnikliwie i poprawnie interpretuje zmiany w podczerwieni zachodzące podczas adsorpcji siarkowodoru w materiale Ti-MIL-125. Adsorpcję CO<sub>2</sub> na aktywowanych próbkach MIL-125 autor pracy analizuje posługując się pasmami IR o częstościach  $3700\text{ cm}^{-1}$  oraz  $3600\text{ cm}^{-1}$ . Jak słusznie pisze są to drgania rozciągające kombinacyjne ( $\nu_1 + \nu_3$ ) CO<sub>2</sub>, które nakładają się z pasmami drgań rozciągających OH oddziałujących z tlenkiem węgla(IV). Ciekawi mnie natomiast czemu doktorant nie analizował położonych w

zupełnie innym obszarze widma wyraźnych asymetrycznych pasm rozciągających ditlenku węgla 2345 cm<sup>-1</sup>? Nie zostało to w pracy wyjaśnione.

Szereg interesujących wyników doktorant otrzymał badając sorpcję tiofenu przez różne polimery koordynacyjne CPO-27. Zauważył znaczne różnice w pojemności sorpcyjnej tych materiałów w zależności od użytych do ich syntezy metali. Szkoda, że oprócz różnic ilościowych, doktorant nie próbował przeanalizować kształtu izoterm adsorpcji tiofenu dla różnych materiałów. Myślę, że przebieg tych krzywych również sugeruje różne mechanizmy oddziaływania tiofenu z badanymi polimerami koordynacyjnymi. W badanym zakresie stężeń tiofenu dla Mg-CPO-27 izoterma adsorpcji jest niemal linią prostą (oddziaływanie niespecyficzne?), dla Co-CPO-27 krzywa osiąga plateau (wysycenie miejsc wiązania z jonami metalu?) a dla Ni ma kształt „mieszany” (oddziaływanie niespecyficzne + wysycenie specyficznych miejsc wiązania z jonami metalu?). Tym niemniej na podstawie różnic ilościowych doktorant zauważa możliwość występowania różnych mechanizmów sorpcji i następnie próbuje te mechanizmy wyjaśnić.

Oprócz badań opisanych powyżej, doktorant zajmował się również analizą właściwości sorpcyjnych grupy materiałów Al-CAU-10-X, gdzie X oznacza różne grupy funkcyjne w łańcuchu organicznym. Wykazał wpływ charakteru grup funkcyjnych X na badane właściwości sorpcyjne w stosunku do N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O.

Ostatnia część pracy doktorskiej dotyczyła potencjalnego wykorzystania materiałów MOF jako nośników leków. We wstępie do tego rozdziału autor w bardzo dużym skrócie definiuje parametry terapeutyczne leków oraz próbuje wykazać zalety związków typu MOF jako nośników uwalniających leki w organizmie. Od razu przyznam, że pozostałam osobą sceptyczną wobec samego pomysłu. Nie umiem dostrzec możliwości podawania do krwi pacjentów związków koordynacyjnych w formie krystalicznej. Są to związki ulegające solwatacji i rozkładowi w tych warunkach co zostało zresztą potwierdzone w badaniach opisywanych przez doktoranta - wybrany przez niego materiał ulegał degradacji w roztworze fizjologicznym (osoczu). W ogóle moim zdaniem ta część badań została najslabiej umotywowana i dosyć chaotycznie przeprowadzona, lub też opisana - być może z braku dostatecznej ilości czasu na dokończenie eksperymentów. Na stronie 121 autor pracy pisze się o biogodności hipotetycznego nośnika leków, po czym do swoich badań wybiera polimer koordynacyjny zawierający jony niklu – metalu, na który spora część populacji jest uczulona [por. Thyssen JP1, Menné T. Metal allergy—a review on exposures, penetration, genetics, prevalence, and clinical implications. Chem Res Toxicol. 2010 (23) 309-18.]. Autor pracy zresztą o tym dobrze wie i sam o tym pisze - na str. 125. Nie sądzę również, żeby polimer konstruowany w oparciu o jony niklu mógł być modelem polimerów zawierających jony cynku czy magnezu. Ma on z pewnością zupełnie inną zdolność wiązania CO czy NO. Chaotycznego obrazu dopełnia zastąpienie w rozdziale 7.3 struktur metronidazolu oraz tlenu azotu związanego w matrycy Ni-CPO-27 danymi uzyskanymi dla tychże cząsteczek, ale w matrycy Co-CPO-27.

Każdy z rozdziałów dyskusji wyników (Rozdziały 5-7) został zaopatrzony w oddzielne podsumowanie. Rozprawę uzupełnia opis stosowanych technik pomiarowych (Rozdział 8), wykaz ilustracji (Rozdział 9), spis cytowanej literatury (Rozdział 10 – 211 aktualnych pozycji literaturowych) oraz lista publikacji i komunikatów Doktoranta (Rozdział 11 zajmujący 6 stron).

Poza wątpliwościami i pytaniami wymienionymi powyżej, mam następujące, na ogół drobne, uwagi pod adresem rozprawy:

Str 19

Nie bardzo wiem co to są „atomy strukturalne”

Str. 42 Rys. 23

Na rysunku jest błąd – oba pasma przypisane są drganiom rozciągającym monotlenku węgla związanym z kationami  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}\text{-CO}$ . Podobny błąd pojawia się w tekście pracy na str. 44 – dwa razy powtórzono  $\text{Cu(II)}$  (ostatnia linijka).

Str. 68-74

Nagłówki strony nie odpowiadają treści rozdziałów

Strona 89

Powtarzane przez doktoranta stwierdzenie, że  $\text{CO}_2$  jest cząsteczką polarną jest błędne. Co najwyżej można mówić, że wiązania w cząsteczce  $\text{CO}_2$  są spolaryzowane. Cząsteczka  $\text{CO}_2$  ze względu na swoją symetrię nie jest polarna (nie posiada momentu dipolowego).

Str. 91 (i inne)

Moim zdaniem nie należy oznaczać atomów metalu jako Me. Ten skrót jest zarezerwowany dla grupy metylowej – atomy metali oznacza się zwykle literą M

Str 96

Oś pionowa na Rys. 69 została opisana zbyt lakonicznie co skutkuje tym, że pojemność (jaką?) mierzymy jako % wagowy (czego? w czym?).

Str 97

Nie rozumiem zdania: „Kształt maksimum tiofenu zaadsorbowanego na pozostałych preparatach jest podobny do siebie nawzajem, zatem tylko centra adsorpcji w Co-CPO-27 są inne jakościowo.” Czy maksimum może mieć kształt?

Str. 124

W stosowanym przez autora układzie to metronidazol, a nie NO ma właściwości antibakteryjne. Moja uwaga dotyczy zdania: „Najszybciej z kompozytu powinna uwalniać się najmniejsza lub najslabiej związana cząsteczka (w tym przypadku NO o działaniu antibakteryjnym)”.

Większość moich uwag to uwagi krytyczne, gdyż tak rozumiem moją rolę jako recenzenta. Tym niemniej mój szczerzy podziw budzi ogrom użytecznej pracy wykonanej przez doktoranta oraz jego swobodne poruszanie się pomiędzy różnymi aspektami prowadzonych przez niego prac. Być może należało nawet ograniczyć ilość badań diskutowanych w pracy doktorskiej i wyróżnić w tytule zastosowanie spektroskopii w podczerwieni, gdyż jest to wiodąca w tej pracy technika, którą doktorant opanował w stopniu bardzo zaawansowanym. Przydatne wyniki uzyskane przez mgr Marszałka w trakcie realizacji pracy doktorskiej zostały opublikowane w siedmiu pracach oryginalnych w prestiżowych czasopismach z dziedziny chemii nieorganicznej, krystalografii i chemii materiałów. Publikacje te były cytowane aż 183 razy przez niezależnych badaczy (dane z 17.05.2016 r.). Całkowity dorobek doktoranta obejmuje 18 publikacji i jest to dorobek więcej niż wyróżniający na tym etapie kariery naukowej.

Przedstawiona mi do oceny praca spełnia wymagania ustawy o tytule i stopniach naukowych, wnioskuję zatem o dopuszczenie mgr Bartosza Marszałka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie stwierdzam, że praca ta spełnia kryteria wyróżnień prac doktorskich Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego wobec czego zgłaszam wniosek o jej wyróżnienie.

Anna Dotęga<sup>5</sup>