

Prof. dr hab. inż. Maciej Sitarz
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych
30-059 Kraków
Al. Mickiewicza 30

Kraków 29.04.2016

OCENA
rozprawy doktorskiej mgr Bartosza Marszałka
„Badanie właściwości materiałów typu MOF do potencjalnych zastosowań
komercyjnych”
opracowana na zlecenie Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

1. Charakterystyka pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgr Bartosza Marszałka dotyczy badania struktury, mikrostruktury oraz własności wybranych szkieletowych struktur metaloorganicznych (MOF), w kontekście ich wykorzystania jako potencjalnych katalizatorów, sorbentów oraz nośników leków. Szkieletowe struktury metaloorganiczne to stosunkowo niedawno odkryta i bardzo dynamicznie rozwijająca się nowa klasa związków. Stale rosnące zainteresowanie materiałami MOF związane jest z ich unikalnymi właściwościami stwarzającymi ogromne możliwości ich szerokiego, praktycznego wykorzystania. Właściwości MOF wynikają oczywiście z ich specyficznej budowy, której cechą charakterystyczną jest obecności nieorganicznych klasterów (tlenków metali) spajanych poprzez organiczne ligandy. Prowadzi to do powstania dwu i trójwymiarowych sieci zawierających wolne przestrzenie w postaci jednorodnych mikro i/lub mezoporów. Synteza materiałów MOF prowadzona jest zazwyczaj w niskich temperaturach oraz łagodnych środowiskach, co skutkuje zachowaniem integralności strukturalnej części nieorganicznej jak i organicznej. Potencjalnie stwarza to ogromne możliwości projektowania końcowych własności otrzymywanych materiałów (w zależności od przeznaczenia) już na etapie syntezy poprzez wykorzystanie własności zarówno części organicznej jak i nieorganicznej. Ponadto, w wielu wypadkach, końcowe własności materiałów MOF mogą być stosunkowo prosto modyfikowane na drodze reakcji następczych (po syntezie). Co więcej znane są struktury metaloorganiczne, których własności można regulować poprzez adsorpcję cząsteczek-gości, zmianę ciśnienia gazu itp. Wszystko to sprawia, że możliwe jest projektowanie różnorodnych materiałów różniących się własnościami. Z przedstawionej przez Doktoranta analizy literatury wynika, że jedynym ograniczeniem w tej materii wydaje się być pomysłowość

naukowców. Stąd też podjęcie badań związanych z wykorzystaniem materiałów MOF jest niezwykle interesujące zarówno z poznawczego jak i użytecznego punktu widzenia. Tak szerokie spectrum własności materiałów MOF sprawia również nie lada problem gdyż, nie jest możliwe przedstawienie pełnego przeglądu literatury dotyczącej tej klasy materiałów. W związku z czym Autor wybrał trzy potencjalne możliwości wykorzystania materiałów MOF tj. w katalizie, jako sorbentów oraz jako nośników leków. Taki wybór narzucił konstrukcję całej rozprawy doktorskiej, która jak sam Autor stwierdza ma układ nieklasyczny, gdyż nietypowo szczegółowy przegląd literatury następuje przed każdym z trzech rozdziałów, wynikających z założonego przeznaczenia badanych materiałów. Taki układ pracy uważam za bardzo celowy i znacząco ułatwiający czytelność całej pracy.

2. Ocena merytoryczna pracy

W pierwszym (poza abstraktem) rozdziale rozprawy Doktorant precyzyjnie przedstawił cel pracy, którym było badanie właściwości materiałów MOF pod kątem ich potencjalnych zastosowań komercyjnych w charakterze katalizatorów, sorbentów i nośników materiałów biologicznie aktywnych. Przedstawiony dodatkowo plan pracy jasno odzwierciedla postawione w rozprawie doktorskiej cele, a co za tym idzie podział na trzy w dużej mierze odrębne części wynikające z chęci wykorzystania wybranych materiałów MOF w trzech różnych dziedzinach.

W kolejny rozdziale będącym ogólnym wprowadzeniem do zagadnień związanych z materiałami MOF, Autor przedstawił rys historycznych dotyczący tej klasy materiałów oraz problemy wynikające z mnogości otrzymanych i stale otrzymywanych nowych struktur. Problemy te związane są przede wszystkim z nomenklaturą oraz systematyką a wynikają w głównej mierze z dużej różnorodności materiałów MOF. Przedstawiony w całej rozprawie przegląd literatury obejmuje ponad 200 pozycji literaturowych z których praktycznie wszystkie są opublikowane po 2000 roku. Tak duża liczba cytowanych prac oraz ich „świeżość” świadczy zarówno o aktualności podjętej tematyki jak i dogłębnym jej poznaniu przez doktoranta.

Kolejne rozdziały, stanowiące zasadniczą część rozprawy, związane są kolejno z możliwościami praktycznego wykorzystania unikalnych własności materiałów MOF. Biorąc pod uwagę budowę chemiczną oraz mikrostrukturę najbardziej oczywiste jest ich wykorzystanie jako katalizatorów. Jednym z celów pracy jest wykazanie możliwości komercyjnego wykorzystania materiałów MOF, więc zasadne jest postawienie sobie pytania czy w tej dziedzinie możliwe jest zastąpienie powszechnie używanych katalizatorów nieorganicznych zarówno tlenkowych jak i zeolitowych. Pytanie jest oczywiste zważywszy

na podstawową wadę materiałów MOF jaką jest (oczywiście poza ceną) ich stosunkowo niska stabilność termiczna zwłaszcza w obecności wody. Autor bardzo trafnie to ujął stwierdzając, że prawdopodobne wydaje się tylko niszowe zastosowanie materiałów MOF w reakcjach katalitycznych przebiegających w łagodnych warunkach i prowadzących do uzyskiwania bardzo cennych produktów. Należy jednak wziąć również pod uwagę również możliwości jakie dają materiały MOF tj. przede wszystkim obecność porów, których wielkość można stosunkowo łatwo modyfikować w bardzo szerokich granicach oraz obecność dobrze zdefiniowanych centrów aktywnych zarówno na klastrze jak i/lub łączniku. Te cechy sprawiają, że materiały te mają wielką przewagę nad dotychczas powszechnie stosowanymi katalizatorami. Wykorzystanie materiałów MOF jako katalizatorów wymaga w pierwszym rzędzie bardzo precyzyjnej znajomości ich struktury, mikrostruktury i własności fizykochemicznych. Dotyczy to przede wszystkim rodzaju i ilości centrów aktywnych, stabilności termicznej i porowatości. Przeprowadzone przez Doktoranta szczegółowe badania, na komercyjnie dostępnym materiale HKUST-1 (BasoliteC300), pozwoliły zarówno, wykazać obecność twardych centrów kwasowych typu Lewisa jak i wyznaczyć ich stężenia w zależności od temperatury aktywacji. Co więcej określone zostały również mechanizmy degradacji katalizatora związane z działaniem temperatury oraz pary wodnej. Jestem pod dużym wrażeniem metodycznego podejścia do rozwiązania postawionego sobie w tej części doktoratu problemu. Ilość użytych metod badawczych (MIR, XRD, DTA, EPR, QE-TPDA, BET) oraz sposób interpretacji wyników tych badań z jednoczesną ich korelacją musi budzić uznanie. Analiza otrzymanych wyników badań była kluczowa z punktu widzenia wyboru testów katalitycznych. Z badań tych wynika, że możliwe jest zastosowanie HKUST-1 jako katalizatora w łagodnych warunkach reakcji w temperaturach nie przekraczających 150 °C. W związku z czym zdecydowano się na sprawdzenia jego aktywności katalitycznej w reakcji Friedlandera. Przeprowadzone testy jednoznacznie wykazały znaczącą poprawę wydajności (92%) w stosunku do analogicznych testów na zeolitach (75-52%).

Mając na uwadze niską stabilność termiczną HKUST-1 Doktorant zwrócił uwagę na możliwość wykorzystania materiału Al-MIL-53, który, jak na materiały MOF, wykazuje bardzo wysoką stabilność termiczną aż do 450 °C. Niestety niemodyfikowany Al-MIL-53 nie posiada aktywnych katalitycznie centr w związku z czym konieczna jest synteza tego materiału z łącznikami organicznymi posiadającymi aktywne grupy funkcyjne. Z pośród wielu możliwości Autor zaproponował syntezę Al-MIL-53-COOH z pojedynczą grupą karboksylową. Taki wybór podyktowany był głównie możliwością wykorzystania aktywnej grupy COOH oraz możliwością pojawienia się w porach, w wyniku post-syntetycznych

modyfikacji, kwasu hydroksamowego. Podobnie jak poprzednio przeprowadzone szczegółowe badania strukturalne w tym z zastosowanie technik *in situ* pozwoliły Doktorantowi na precyzyjne prześledzenie wpływu temperatury na zmianę budowy Al-MIL-53-COOH, a co za tym idzie jego stabilność termiczną. Udało się wykazać, że w wyniku wygrzewania Al-MIL-53-COOH można otrzymać formę bezwodnikową stabilną w obecności pary nasyconej w temperaturze pokojowej. Autor w jednoznaczny sposób udowodnił, że w wyniku reakcji post-syntetycznych możliwe jest otrzymanie stabilnego termicznie dwufunkcyjnego katalizatora zawierającego jednocześnie aktywne grupy COOH i grupy amidowe. Zgodnie z przewidywaniami możliwe jest również otrzymanie katalizatora zawierającego kwas hydroksamowy.

Obecność porów i centrów aktywnych oraz możliwość bardzo szerokiej i stosunkowo łatwej regulacji własności poprzez zmiany budowy łączników organicznych i/lub nieorganicznych klastrów stwarza również ogromne możliwości wykorzystania materiałów MOF w charakterze sorbentów. Oczywiście niezwykle istotną rzeczą jest również wytrzymałość mechaniczna, termiczna i chemiczna. Podstawowymi parametrami sorbentów są selektywność oraz pojemność sorpcyjna. W przypadku materiałów MOF konieczne jest w pierwszej kolejności ustalenie lokalizacji (klastr nieorganiczny czy organiczny łącznik) oraz liczby miejsc adsorpcyjnych dla danego adsorbentu. Podejmowanie badań nad adsorpcją różnych gazów (CO₂, H₂S, H₂, N₂, pary wodnej) jak i związków organicznych zawierających siarkę (tiofenu) jest niezmiernie istotne zwłaszcza z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego.

W pierwszej kolejności Autor zaproponował wykorzystanie Ti-MIL-125 oraz Ti-MIL-125-NH₂ do adsorpcji CO₂ i H₂S. Wybór ten podyktowany był przede wszystkim: 1) chęcią zapewnienia odporności adsorbentu na działanie tych gazów, 2) obecnością polarnej grupy funkcyjnej (Ti-MIL-125-NH₂), która według danych literaturowych powinna zapewnić wysoką selektywność adsorpcji oraz 3) istnieniem mostkowych grup wodorotlenkowych z których wynika obecność centrów kwasowych typu Bronsteda. Przeprowadzone z dużym rozmachem badania własności fizyko-chemicznych (w tym *in situ*), które obejmowały metody rentgenograficzne, sorpcyjne, mikrokalorymetryczne, spektroskopię IR oraz modelowanie metodami Monte Carlo, pozwoliły Doktorantowi określić wszystkie niezbędne parametry wybranych adsorbentów tj. stabilność termiczną, rodzaj i położenie centrów aktywnych, pojemność sorpcyjną oraz selektywność. Szczególnie cenne są tu bardzo skomplikowane ale jednocześnie bardzo precyzyjne badania spektroskopowe, które pozwoliły na jednoznaczne wykazanie obecności słabych centrów kwasowych, co stanowiło klucz do

wyjaśnienia mechanizmów adsorpcji CO₂ i H₂S. Co więcej logicznie zaplanowane badania spektroskopowe w połączeniu z badaniami adsorpcji oraz modelowaniem pozwoliły również wykazać, że Ti-MIL-125 oraz Ti-MIL-125-NH₂ charakteryzują się bardzo wysoką selektywnością adsorpcji CO₂ i H₂S w stosunku do metanu, co implikuje ich potencjalne wykorzystanie.

Do odsiarczania paliw Doktorant zaproponował wykorzystanie materiałów MOF z rodziny Me-CPO-27 gdzie Me = Ni, Co, Mg, Zn, Cu. Podobnie jak poprzednio cały szereg logicznie zaplanowanych badań własności fizyko-chemicznych pozwolił określić wpływ rodzaju kationu na stabilność termiczną, heterogeniczność centr aktywnych, pojemność sorpcyjną względem tiofen oraz mechanizmy sorpcji. Wykazano, że rodzaj kationu silnie determinuje zarówno stabilność termiczną jak i pojemność sorpcyjną badanych materiałów. Biorąc pod uwagę te parametry za najbardziej perspektywiczny uznany został materiał zawierający jony niklu (Ni-CPO-27) gdyż przy stosunkowo wysokiej stabilności termicznej (do ok. 350 °C) charakteryzuje się bardzo wysoką pojemnością sorpcyjną względem tiofenu przy jednoczesnej trwałości struktury. Po przeprowadzeniu wszystkim eksperymentów uzasadnione wydaje się być twierdzenie Autora, że „..... materiał Ni-CPO-27 można rekomendować do testów odsiarczania paliw tradycyjnych w większej skali”.

Ostatnią grupą materiałów MOF badanych w kontekście ich wykorzystania jako adsorberów były materiały z grupy Al-CAU-10-X gdzie X = H, OH, CH₃, OCH₃, NO₂, NH₂. Badania zaplanowano tak aby umożliwić prześledzenie wpływ rodzaju podstawnika na stabilność termiczną oraz własności sorpcyjne tej grupy materiałów MOF. Badania odporności termicznej (w tym *in situ*) wykazały, że niezależnie od rodzaju podstawnika badane materiały charakteryzują się dobrą stabilnością termiczną która waha się w granicach od 300 do 400 °C. Struktura Al-CAU-10-X wskazuje, że ze względu na pełne wysycenie koordynacyjne jonów glinu, różnice w ich własnościach sorpcyjnych mogą być związane jedynie z charakterem (wielkość, własności chemiczne) grup funkcyjnych modyfikujących łącznik organiczny. Szczegółowa analiza krzywych adsorpcji N₂, H₂, CO₂ i H₂O pozwoliła określić pojemność sorpcyjną oraz zaproponować mechanizmy sorpcji. Na tej podstawie Doktorant stwierdził, że do założonego przeznaczenia tj. rozdziału CO₂ z mieszaniny CO₂/N₂ najodpowiedniejsze są materiały zawierające grupy hydroksylowe oraz metylenowe. Ze względu na znacznie większą, odporność materiałów zawierających grupy metylenowe, na działanie wody, proponuje je do wykorzystania jako wymienniki ciepła.

Podstawową wadą materiałów MOF, dramatycznie ograniczającą ich praktyczne wykorzystanie, jest ich często niezadawalająca stabilność termiczna. Paradoksalnie ta

ewidentna wada tych materiałów może być równie dobrze ich wielką zaletą, w sytuacjach, gdy konieczna jest kontrolowana, stopniowa lub nagła, degradacja materiału. To oraz niezwykła różnorodność i przy tym często elastyczność struktur MOF skłania do ich wykorzystania jako platform do przenoszenia i uwalniania różnorodnych leków. W takim zastosowaniu praktycznie eliminowana jest jeszcze jedna wada tych materiałów tj. znacznie wyższa cena w stosunku do zeolitów. Wykorzystanie porowatości materiałów MOF z możliwością stopniowego uwalniania leku czy leków (terapia wielotorowa) umożliwia znaczące ograniczenie zużycia substancji leczniczych. Własne doświadczenia oraz analiza literatury pozwoliła Doktorantowi wytypować Ni-CPO-27 jako potencjalną matrycę do przenoszenia i uwalniania leków w terapii wielotorowej. Za takim wyborem przemawiała duża pojemność sorpcyjna względem NO oraz odpowiednia stabilność w środowisku organizmu. Jako cząstki biologiczne aktywne wybrano RAPTA-C i metronidazol mające działanie antynowotworowe oraz NO, który może wspomagać te działania. Kluczową sprawą było określenie miejsca oraz sposobu wiązania leku w matrycy, jego oddziaływania na matrycę oraz przebiegu uwalniania. Szczegółowe badania spektroskopowe w tym z zastosowaniem odpowiednich cząsteczek sond wykazały, że RAPTA-C praktycznie nie oddziałuje z matrycą i co najważniejsze jest fizysorbowany w jej kanałach. Ponadto możliwa jest koadsorcja NO, i co ważne NO nie konkuruje o miejsca aktywne z lekiem. Testy uwalniania w SBF wskazują, że NO uwalnia się znacznie szybciej niż lek oraz jednocześnie spowalnia jego uwalnianie. Daje to potencjalnie możliwość sterowania szybkością uwalniania leku.

Podobne badania z wykorzystaniem metronidazolu wykazały, że zostaje on zamknięty w kanałach Ni-CPO-27 i silnie oddziałuje z jego powierzchnią. Wnioski te zostały wyciągnięte na podstawie widm MIR poprzez stwierdzenie tzw. „efektu zamknięcia”. Również w tym wypadku możliwa jest koadsorcja NO, który nie konkuruje o miejsca aktywne z lekiem. Niemniej jednak obecność metronidazolu obniża znacząco pojemność sorpcyjną Ni-CPO-27 względem NO na skutek silnego oddziaływania NO z lekiem. Ważnym wnioskiem płynącym z badań jest również konkurowanie o miejsca aktywne cząsteczek wody i NO. W związku z czym będzie ona w organizmie żywym czynnikiem uwalniającym NO z matrycy.

Wszystkie badania nad możliwością wykorzystania materiałów MOF jako nośników leków wskazują na ogromny potencjał jeżeli chodzi o tego typu zastosowania.

Oceniając całość pracy należy stwierdzić, że stanowi ona bardzo oryginalne podejście do opisu struktury i mikrostruktury oraz wpływu różnych czynników na własności materiałów MOF. Sposób przedstawienia wyników badań oraz ich interpretacja wskazują na bardzo dobre przygotowanie Doktoranta zarówno w zakresie chemii jak i technologii chemicznej.

Szczegółowy opis przeprowadzonych eksperymentów i bardzo klarowny sposób interpretacji uzyskanych wyników badań stawia recenzenta w kłopotliwej sytuacji, gdyż trudno z nimi polemizować. Zwłaszcza, że większość z nich została już poddana obiektywnej recenzji i ukazała się w formie artykułów. O jakości tych badań niezbicie świadczy poziom naukowy czasopism w których zostały one opublikowane jak i ogromna, biorąc pod uwagę czas jaki są w obiegu, ilości cytowań.

Recenzowano prace, jak każda tego typu praca, zawiera oczywiście kilka drobnych wad i niezręcznych sformułowań, które podzieliłbym na dwie grupy tj. usterki edytorskie i gramatyczne oraz uwagi polemiczne.

Usterki edytorskie i gramatyczne dotyczą przede wszystkim tzw. literówek, których nie jest dużo, oraz błędów gramatycznych, które wynikają w moim przekonaniu z poprawiania wcześniej napisanego tekstu.

Z poważniejszych uwag merytorycznych i polemicznych wymienię następujące:

- W pracy bardzo często brak jest w tekście odnośników do rysunków i tabel (rys. nr 1, 3-5, 20, 46, 56, 61, 71, 85, 87, 88, 90, 91, 100, 102, tabela 3) co utrudnia czytanie pracy.

- Ogólna uwaga dotycząca rysunków przedstawiających zestawienia dużej ilości widm MIR np. nr. 50, 77-81, 84 - są one zdecydowanie zbyt małe, a co za tym idzie mało czytelne. Poza tym Autor najczęściej nie opisuje pozycji poszczególnych pasm (nawet tych interpretowanych) i czytelnikowi naprawdę jest bardzo trudno ustalić, które pasmo jest interpretowane, zwłaszcza że niekiedy zmiany są delikatne.

- Na stronie 12 czytamy *...zarówno glinokrzemiany jak i zeolity...* Czyżby zeolity nie były glinokrzemianami?

- Str. 31 *„Pasma to zostało ostatecznie wybrane ponieważ po adsorpcji pirydyny nie rozszczepia się ono na dwa pasma składowe...”* W tym miejscu przydałby się komentarz odnośnie symetrii drgania i wpływu pola krystalicznego.

- Str. 35 i rys. 18 str. 36. Autor stwierdza, że widma IR wskazują na załamanie struktury w temp. powyżej 250 °C. Ja tego nie zauważam – może to jest konsekwencja wspomnianego przez mnie wcześniej zbyt małego rozmiaru rysunku?

- Str. 21. Linia 6 *„...przewodzonych w temp. RT - 250 °C (Rysunek 21...)”* Na rys. 21 przedstawione są krzywe zarejestrowane w temp. RT - 200 i RT - 125 °C?

- Str. 41. Linia 7 od dołu *„...pasma te nieznacznie maleją...”* Pasma nie maleją tylko zmniejsza się (maleje) ich intensywność.

Str. 42. Rys. 23. Błąd opisu. Co-Cu a powinno być CO-Cu.

- Str. 43. Rys. 24. Na podstawie przedstawionych dyfraktogramów Autor stwierdza, że nie ma zmian w strukturze HKUST-1 po 6 miesiącach. Ja dostrzegam zmiany – dodatkowe refleksy przy ok. 2θ ok. 15, 18 i 19.

- Brak jest jednostki na osi X na rys. 24, 34 i 96.

- Str. 44. Ostatnia linia. „*W widmie drgań szkieletowych.*” Powinno być w zakresie drgań...

- Str. 76. Linia 5 „...*świadczą widma.*” Na rys. 47 są dyfraktogramy a nie widma.

- Str. 78. Linia 5. Przy opisie pasm użyto sformułowania „...*są wąskie i ostre, natomiast szerokie.*” w spektroskopii operuje się zawsze pojęciem szerokości połówkowej.

- Str. 94. Linia 11 od dołu „...*degradacja pasm.*...” Nie wypada a powiedziałbym nawet, zważywszy na wysoki poziom recenzowanej pracy, że nie wolno traktować widm jak obrazków. Następuje degradacja struktury, której następstwem jest zanik pasm.

- Autor często używa skrótów typu IR, NMR, EPR, DRIFTS, PXRD, ICP itp. które wcześniej nie zostały rozszyfrowane. Dobrym zwyczajem jest zamieszczanie na początku pracy spisu używanych skrótów z objaśnieniem.

Wymienione przeze mnie drobne potknięcia w żadnym stopniu nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny recenzowanej pracy.

Na koniec chciałbym podkreślić moje wielkie uznanie dla zdolności Pana mgr Bartosza Marszałka do logicznego zaplanowania badań jak i zdolności manualnych przy wykonywaniu skomplikowanych eksperymentów. Moje uznanie co do sposobu interpretacji wyników badań oraz zdolności korelowania wyników badań z różnych metod wyraziłem już wcześniej. Biorąc pod uwagę rozprawę doktorską oraz niewątpliwe już osiągnięcia naukowe Pana mgr Bartosza Marszałka uważam, że jest On już w pełni ukształtowanym, ale wciąż młodym, naukowcem.

3. Wniosek końcowy

Opiniowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595) i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie mgr Bartosza Marszałka do publicznej obrony rozprawy przed Radą Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Jednocześnie z uwagi na bardzo wysoki poziom recenzowanej rozprawy zgłaszam wniosek o jej wyróżnienie.

Simon Morley