



Toruń, 14 marca 2019 r.

dr hab. Anna Katafias

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Magdaleny Procner**

**pt: "Mechanistic studies on manganese(III)-porphyrin-catalyzed degradation of organic pollutants by various oxidants"**

przygotowanej pod kierunkiem prof. dra dra h.c. mult. Rudiego van Eldika jako promotora  
i dra Łukasza Orła jako promotora pomocniczego

Wobec postępu cywilizacyjnego i intensywnego rozwoju gospodarki człowieka przy jednocześnie rosnącej potrzebie naprawiania szkód wyrządzonych środowisku, a także jego ochrony przed dalszą dewastacją, poszukiwanie ekologicznych utleniaczy stosowanych w przemyśle, a także oczyszczania ścieków z trudno usuwalnych barwnych substancji organicznych, jest palącą potrzebą i ważnym wyzwaniem stawianym przed chemikami. Choć żyjemy w XXI wieku, to wciąż gazowy chlor, chloran(I) oraz nieco mniej szkodliwy dla środowiska ditlenek chloru wiodą prym wśród czynników utleniających i degradujących barwne substancje organiczne, a udział w rynku najbardziej ekologicznych utleniaczy jakimi są tlen atmosferyczny i nadtlenek wodoru jest wciąż niewielki. Przyczyna tego tkwi w dużych trudnościach w ich efektywnym wykorzystaniu, wynikająca z konieczności ich aktywacji. Jako że nadtlenek wodoru, czy ogólnie nadtlenki, są aktywnymi formami tlenu i stwarzającymi mniej problemów technicznych niż gazowy tlen, wciąż rośnie zapotrzebowanie na ich użycie. Mimo dużego postępu nauki i opracowania szeregu katalizatorów utleniania nadtlenkiem wodoru, wiele istotnych problemów dotyczących zarówno samych procesów z udziałem nadtlenków, jak i doboru właściwego katalizatora do określonego rodzaju utlenianego związku wciąż czeka na rozwiązanie. Wobec powyższego nie mam wątpliwości, że badania będące przedmiotem rozprawy doktorskiej Pani mgr Magdaleny Procner są jak najbardziej aktualne, mają dużą wartość poznawczą i, choć należy zaliczyć je do badań podstawowych, to z pewnością ich wyniki są istotne w kontekście badań aplikacyjnych.



Przedłożona do oceny dysertacja została napisana w języku angielskim i przedstawiona na 155 stronach maszynopisu. Otwiera ją wykaz stosowanych skrótów, po którym następują streszczenia w języku polskim i angielskim oraz część literaturowa, nazwana Wprowadzeniem. Wprowadzenie to jest bardzo krótkie, mieszczące się na zaledwie 6 stronach maszynopisu, co w mej ocenie stanowi jego zaletę. Znaleźć w nim można zwięzłe informacje o sposobach degradacji barwników organicznych, zanieczyszczeniu wód barwnikami i metodach ich usuwania ze ścieków, a także o katalizatorach manganowych do aktywacji nadtlenków oraz procesach jakie w tych układach mogą przebiegać. Wszystko to w zupełności wystarcza, aby wprowadzić czytelnika w tematykę rozprawy i uzasadnić celowość badań. Czytelnik zainteresowany bardziej szczegółowymi informacjami, może skorzystać z 51 cytowanych tu pozycji literaturowych.

Cel pracy sformułowany przez Doktorantkę to zbadanie możliwości zastosowania porfiryńowych kompleksów manganu(III) jako katalizatorów degradacji modelowych zanieczyszczeń organicznych. Nie bardzo jest jednak dla mnie jasne, dlaczego już tu zdradza ona wyniki swych badań. Realizacja zasadniczego celu zaplanowana była w kilku logicznie przemyślanych krokach: 1) badania nad aktywacją nadtlenku wodoru przez porfiryńowe kompleksy manganu(III): ( $Mn^{III}$ (TPPS) i  $Mn^{III}$ (TCPP)), 2) zastosowanie ich do aktywacji nadtlenku wodoru, kwasu peroksooctowego, chloranu(I) i peroksoboranu w procesie degradacji oranżu II (ORII), barwnika powszechnie używanego jako substancja modelowa, 3) optymalizacja warunków prowadzenia tychże procesów. Wybór katalizatorów podyktowany był ich komercyjną dostępnością, rozpuszczalnością w wodzie i trwałością w roztworach wodnych w szerokim zakresie pH. Doktorantka wyraziła nadzieję, że wyniki jej badań przyczynią się do opracowania nowych, efektywnych i przyjaznych środowisku układów katalitycznych. W tym miejscu muszę zaprotestować, gdyż choć nadtlenek wodoru zdecydowanie jest ekologicznym czynnikiem redoksowym, kwas peroksooctowy czy peroksoboran są dla środowiska raczej obojętne, to chloran(I) przyjazny środowisku naturalnemu zdecydowanie nie jest. Takie samo stwierdzenie pojawia się także w Podsumowaniu rozprawy (str. 138).

W swej pracy Doktorantka zastosowała wyłącznie spektroskopię elektronową w zestawieniu z techniką konwencjonalną i zatrzymanego przepływu do śledzenia odpowiednio wolnych oraz szybkich procesów. Jest to bardzo dogodna metoda badania przemian barwnych



substancji. Opis sposobu przeprowadzania doświadczeń został umieszczony po omówieniu i dyskusji wyników, inaczej niż w tradycyjnych dysertacjach, lecz zgodnie ze standardami pisania artykułów do renomowanych czasopism naukowych. Pomysł ten uważam za trafiony.

Bardzo długa, 120 stronicowa część doświadczalna, w której przygotowaniu skorzystano z 75 pozycji literaturowych, została podzielona na pięć rozdziałów, poświęconych badaniom zmierzającym do osiągnięcia kolejnych szczegółowych celów. Każdy rozdział zakończony jest krótkim podsumowaniem. Część ta zilustrowana jest aż 126 starannie przygotowanymi rysunkami i zaledwie 4 tabelami. Wszystko to zdecydowanie ułatwia czytelnikowi dogłębną analizę obserwacji poczynionych w niezliczonych eksperymentach i ocenę wyciąganych z nich wniosków. A trzeba przyznać, że zgłębiana tematyka posiada wysoki stopień złożoności, zwłaszcza w zakresie wytwarzania i reaktywności oksokompleksów manganu(III). Przeprowadzone rzetelnie, z dużym nakładem pracy i zaangażowania, dobrze przemyślane eksperymenty kinetyczno-mechanistyczne oraz interpretacja wyników, wymagająca, jak sędzę, sporego wsparcia niezwykle doświadczonego szefa grupy badawczej, doprowadziła do, potwierdzonego spektroskopowo i kinetycznie, odkrycia zdolności badanego kompleksu  $Mn^{III}(TPPS)$  do katalizowania rozkładu nadtlenu wodoru. Oznacza to, że kompleks ten wykazuje aktywność katalazy, enzymu występującego m.in. w komórkach zwierzęcych. Do tej pory w literaturze nie było informacji na temat takiej aktywności żadnych porfirynowych kompleksów manganu. Odkrycie tej aktywności, scharakteryzowanej poprzez wyznaczenie szybkości katalizowanego rozkładu nadtlenu wodoru, częstotliwości cykli katalitycznych  $Mn^{III}(TPPS) - (TPPS)Mn^{IV/V}=O - Mn^{III}(TPPS)$  oraz ilości wydzielanego tlenu, jest w mej ocenie zdecydowanie najciekawszym i najważniejszym osiągnięciem przedstawionej rozprawy doktorskiej. Warto podkreślić, że szybkość katalizowanego przez badany  $Mn^{III}(TPPS)$  rozkładu  $H_2O_2$  jest 7 rzędów wielkości wyższa niż szybkość tego procesu w zdecydowanej większości układów opisanych dotąd w literaturze. Do ważniejszych osiągnięć, poza już wymienionymi wyżej, dodałabym ustalenie warunków, w których aktywna katalitycznie forma badanego kompleksu manganu jest najwyższa oraz wykazanie kluczowej roli węglanów dla odkrytej aktywności katalazy  $Mn^{III}(TPPS)$ . Interesujące jest wykazanie, że degradacja ORII przez nadtlenek wodoru w obecności tego kompleksu jest procesem efektywnym w temperaturze pokojowej, a także, zwłaszcza w kontekście ewentualnych zastosowań praktycznych,



stwierdzenie, że aktywacja  $Mn^{III}(TPPS)$  w roztworze kwasu peroksooctowego ma miejsce już w roztworze obojętnym.

Z załączonej do rozprawy listy opublikowanych artykułów wynika, że Pani mgr Magdalena Procter jest współautorką 4 publikacji. W dwóch z nich (Chem. Comm., IF = 6.319 i Eur. J. Inorg. Chem., IF = 2.694) przedstawione są wyniki badań stanowiących istotną część ocenianej dysertacji (rozdział 3 i 4). Wyniki były też prezentowane w formie posterów na 12 konferencjach naukowych w Polsce i za granicą, których spis zamyka rozprawę.

Jako recenzent zobowiązana jestem także do podzielenia się wątpliwościami i uwagami, które nasunęły mi się podczas lektury rozprawy, choć zaznaczam, że nie wpływają one na moją wysoką jej ocenę. Oto ważniejsze z nich.

- 1) Przedstawiając stosowane kompleksy manganu należałoby na początku rozprawy podać ich pełny wzór, a nie jedynie używać skrótu  $Mn^{III}(TPPS)$  czy  $Mn^{III}(TCPP)$ , tym bardziej, że na rysunku 3.1 pokazany jest wyłącznie rdzeń tych kompleksów.
- 2) Wyznaczone w pracy wartości  $pK_a$  kompleksu  $[Mn^{III}(TPPS)(H_2O)_2]^{3-}$  wynoszące 6,6 oraz 12 określone zostały jako zbliżone do wartości 8,6 i 11,6 znalezionych w literaturze. O ile wartości  $pK_{a2}$  są rzeczywiście zbliżone, to wartości  $pK_{a1}$  znacznie różnią się od siebie. Czy uprawnione jest stwierdzenie, że w roztworach o  $pH < 7,5$  dominuje forma diaakwa? (str. 18-19)
- 3) Co to jest "pasmo Soreta"? Co to jest "pasmo Q"? Czytelnikowi należy się wyjaśnienie.
- 4) W rozprawie kilka razy pojawia się stwierdzenie, że szybkość wytwarzania  $(TPPS)Mn^V=O$  w roztworze o  $pH 9$  jest kilka rzędów wielkości niższa niż w roztworze o  $pH 12$  ze względu na obecność w roztworze bardziej alkalicznym zdeprotonowanego nadtlenu wodoru, będącego silniejszym utleniaczem. Biorąc pod uwagę spadek potencjału redoks wraz z zdeprotonowaniem utleniacza, trudno obronić stawianą tezę. (np. str. 28)
- 5) Czy możliwe jest sporządzenie buforu węglanowego o  $pH 9$ ? (np. str. 32, 103)
- 6) Z rysunku 4.27 wynika duża zgodność pomiędzy danymi eksperymentalnymi i obliczonymi wartościami  $k_{obs}$ . Jednakże z komentarza podanego na str. 66 wynika coś innego: maksymalna wartość  $k_{obs}$  w roztworze o  $pH 11$ , tj.  $0,16 \pm 0,02 s^{-1}$ , jest znacznie wyższa niż wartość



eksperymentalna co jest skutkiem..... . Proszę o wyjaśnienie. Skąd wzięły się wartości podane na rysunku 4.27 oraz wymieniona w tekście wartość  $k_{obs}$ ?

7) Wniosek podany w rozdziale 4 (str.71): w roztworze o pH > 11 spadek stężenia ORII jest szybszy niż w roztworze o pH 9 w buforze węglanowym, co przypisuje się obecności silniejszych utleniaczy  $\text{HCO}_4^-/\text{CO}_4^{2-}$  niż  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOO}^-$ , nie jest precyzyjny, gdyż w rozdziale 3 (str. 28) napisano, że w buforze węglanowym o pH 9.2 degradacja barwników jest szybsza niż w buforze tris o tym samym pH na skutek wytwarzania  $\text{HCO}_4^-$ .

8) Co Autorka miała na myśli mówiąc, że nadtlenowęglan wykazuje silniejsze niż nadtlenek wodoru właściwości utleniające wobec nukleofilowych substratów? (str. 93).

9) Rysunek 6.13 (str. 108) przedstawia zależność pseudopierwszorzędowej stałej szybkości od stężenia chloranu(I), lecz niektóre wartości nie zostały wyznaczone w warunkach pseudopierwszorzędowych. Dlaczego? W dodatku zmiany spektralne obserwowane przy najniższych stężeniach (rys. 6.11, str. 106) są bardzo małe. Jaka jest jakość tych danych? Wystarczyłby mniejszy zakres stężeń utleniacza.

10) Degradacja ORII nie jest poprzedzana wytwarzaniem prekursora ORII- $\text{NaOCl}$ . (str. 115)

11) Jaka jest różnica pomiędzy roztworem boraksu a buforem boranowym? (str. 119)

12) W opisie rysunku 4.27 mowa o równaniach (6) do (11). W rozprawie takich równań nie ma.

13) Brak odnośników w tabeli 8.1. (str.142)

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Magdaleny Procner spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 roku, nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami), a także kryteria zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim. W związku z powyższym wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Pani mgr Magdaleny Procner do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Alotefis*