



dr hab. Maria Jerzykiewicz

maria.jerzykiewicz@chem.uni.wroc.pl

Wrocław, 29 sierpnia 2017r

Recenzja rozprawy pt.

Reaktywne formy tlenu w układach heterogenicznych – oddziaływanie H_2O_2 z powierzchnią amorficznych tlenków metali przejściowych grup IV i V, przedstawionej przez Panią mgr Kamilę Sobańską celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych

Praca doktorska Pani mgr Kamili Sobańskiej wpisuje się w jeden z głównych nurtów badań prowadzonych z dużymi sukcesami w Zespole Katalizy i Fizykochemii Ciała Stałego Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego nad strukturą i reaktywnością układów katalitycznych, na powierzchni których reagują małe cząsteczki. Zespół ten kierowany jest przez prof. dr hab. Zbigniewa Sojkę – który jest głównym promotorem Doktorantki, natomiast funkcję promotora pomocniczego sprawuje dr hab. Piotr Pietrzyk.

Celem pracy Pani mgr Kamili Sobańskiej było dogłębne zbadanie produktów reakcji H_2O_2 powstających na powierzchni amorficznych tlenków metali grup IV i V, takimi jak ZrO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 . Reakcje rozpadu H_2O_2 zostały przeprowadzone w szerokim zakresie pH. Struktura produktów została potwierdzona wieloma metodami: XRD, TG, SEM, TEM/STEM/EDX/SAED, pomiarów potencjału dzeta, połączonych z technikami spektroskopowymi: EPR, HYSCORE, Raman, IR, UV-vis. Zbadano również zmiany zachodzące na powierzchni katalizatorów w trakcie reakcji. Otrzymane w badanych procesach reaktywne formy tlenu były przedmiotem wstępnych badań nad ich zastosowaniem w reakcjach utleniania glicerolu i cykloheksenu. Temat pracy jest bardzo ciekawy a aspekt praktyczny obszaru badań wręcz oczywisty.

We wstępie szczegółowo opisano właściwości oraz mechanizmy rozkładu H_2O_2 . W dalszej części tego działu zostały opisane reaktywne formy tlenu wraz z metodami ich badania. Przedstawiono również stan obecnej wiedzy na temat aktywności tlenków w otrzymywaniu ROS.

W części eksperymentalnej pracy, z największą starannością przedstawiono warunki

w jakich przeprowadzono kolejne reakcje rozpadu H_2O_2 . Opisano również wszystkie metody stosowane w pracy. Godnym podkreślenia faktem jest mnogość stosowanych przez Doktorantkę metod i swoboda z jaką ich zastosowanie zostało opisane.

W niezależnych rozdziałach przedstawiono wyniki badań fizykochemicznych samych tlenków. W tej części opisano wyniki pomiarów mikroskopowych, termogravimetrycznych, proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej oraz podczerwieni. Drobnym przeoczeniem jest zawarcie w tytule tego rozdziału wyrażenia "przed i po reakcji z H_2O_2 " gdyż jak wynika z tekstu tylko IR został użyty w badaniach struktury tlenków zarówno przed jak i po reakcji. Badania drgań kationu pirydynowego udowadniają zmniejszenie kwasowych centrów Brønsteda po reakcji z H_2O_2 . Pozostałe metody pozwoliły na wyznaczenie wielkości ziaren i strukturę tlenków ZrO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 .

Będące głównym tematem pracy produkty rozpadu H_2O_2 zostały opisane szczegółowo w kolejnych rozdziałach pracy. Określono strukturę reaktywnych form tlenu powstających na powierzchni tlenków ZrO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 . Formy rodnikowe zidentyfikowano za pomocą spektroskopii EPR jako rodniki $O_2^{\cdot-}$, natomiast diamagnetyczne produkty przy pomocy spektroskopii ramanowskiej jako O_2^{2-} . Metoda pułapkowania spinowego udowodniła natomiast iż w omawianych eksperymentach do roztworu reaktywne formy tlenu przechodzą jako rodniki $\bullet OH$.

Dalsza część pracy poświęcona jest badaniom wpływu pH na tworzenie reaktywnych form tlenu oraz kinetyce rozpadu H_2O_2 . Wzrost pH powodował obniżenie wydajności reakcji wytwarzania rodników $O_2^{\cdot-}$ oraz $\bullet OH$. Udowodniono iż regulując pH roztworu można sterować wydajnością powstawania odpowiednich form tlenu. W eksperymentach tych wykorzystano metody EPR, UV-Vis oraz spektroskopię ramanowską.

Analiza kinetyki reakcji wykazała iż amorficzne tlenki będące przedmiotem pracy wykazują aktywność typu peroksydazy – tworzenie rodników $\bullet OH$. Taki typ rozkładu H_2O_2 potwierdzono pomiarami UV-Vis z zastosowaniem o-fenylenodiaminy. Aktywność typu katalazy została zbadana wykorzystując luminescencyjną sondę tlenową. Pomiary wykonano w szerokich zakresach pH.

Wspomniane badania poprzedziły próby zastosowania jako katalizatorów utleniania cykloheksanu i glicerolu amorficznych tlenków metali przejściowych grup IV i V. Wyjaśnienia wymaga dlaczego do tych badań wybrano Nb_2O_5 i Ta_2O_5 skoro we wcześniejszych analizach wykazano iż rodniki $\bullet OH$ jak i inne reaktywne formy tlenu wydajniej tworzą się przy zastosowaniu zarówno ZrO_2 jak i HfO_2 a właśnie Nb_2O_5 i Ta_2O_5

wykazywały się mniejszą aktywnością. Niestety wydajności przedstawionych reakcji utleniania nie są duże, może gdyby zastosowano ZrO_2 lub HfO_2 wydajności były by większe.

Wyniki badań zaprezentowane w rozprawie doktorskiej zostały opublikowane w trzech różnych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Czasopisma te są dobre lub bardzo dobre (IF ACS Catalysis wynosi ponad 10). Wysoka jakość tych trzech publikacji powinna właściwie wystarczyć na wysoką ocenę merytoryczną przedstawionej pracy doktorskiej. Uzupełnieniem tych publikacji jest 5 prac o zasięgu lokalnym. Osiągnięcia Doktorantki były również prezentowane na licznych konferencjach, nie jest podana ilość konferencji, ale ich dużą liczbę jak na okres studiów doktoranckich sugeruje wielość prezentacji (2 referaty oraz 13 posterów).

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr Kamili Sobańskiej dotyczy bardzo ciekawych reakcji zachodzących na powierzchni amorficznych tlenków. Badania te mają charakter podstawowy, ale mają duże znaczenie dla rozwoju katalizy a dalsze poszukiwania mogą wskazać nowe ścieżki reakcji organicznych. W przedstawionej pracy imponuje różnorodność metod użytych przez Doktorantkę, zarówno stosowanych w badaniach produktów w postaci proszków jak i roztworów. Otrzymane wyniki zostały opracowane i skomentowane prawidłowo.

Podsumowując

Kierując się moją wysoką oceną wyników uzyskanych przez Panią mgr Kamili Sobańską wyrażam opinię, że jej praca doktorska spełnia wszelkie zwyczajowe i ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Stwierdzam, że przedłożona przez Panią mgr Kamili Sobańską praca doktorska spełnia warunki określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. *o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 nr 65 poz. 595 oraz Dz. U. z 2014 r. poz. 1852 z późniejszymi zmianami)*. Wnoszę zatem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Pani mgr Kamili Sobańskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, z uwagi na bogatą sferę merytoryczną i naukowo-badawczą oraz harmonijny całokształt przedłożonej dysertacji, składam wniosek do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o jej wyróżnienie.

Marek Jęglowski

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej

Pani mgr Kamila Sobańska podjęła się realizacji trudnych i złożonych problemów, jej praca dotyczyła zagadnień z zakresu reaktywnych form tlenu, właściwości amorficznych tlenków metali przejściowych grup IV i V jak i procesów katalitycznego utleniania cykloheksanu i glicerolu. Przedstawiona praca zawiera nowy, bogaty i wartościowy materiał doświadczalny. Lektura rozprawy przekonuje, że doktorantka posiada dużą wiedzę i umiejętności w zakresie zarówno chemii rodników czy chemii nieorganicznej jak i wielu metod analitycznych. Umiejętna interpretacja wyników i wnikliwość w analizowaniu dość złożonych problemów świadczy o dojrzałości naukowej Doktorantki w zakresie prezentowanych zagadnień. Przedłożona dysertacja zasługuje więc w pełni na wyróżnienie.

Kamila Sobańska