



Dr hab. inż. Jacek Grams, prof. PŁ

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116*



Łódź, dnia 24 października 2016 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Anny Wach pt.: „Amino-functionalization of mesoporous silicas by post-synthetic modification with selected polymers”

Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe wykazują szereg właściwości fizykochemicznych (takich jak: rozwinięta powierzchnia właściwa, uporządkowana struktura przestrzenna porów, jednorodny rodzaj porów, wysoka odporność hydrotermalna), dzięki którym znajdują szerokie zastosowanie m.in. jako adsorbenty lub nośniki katalizatorów. Jedną z metod prowadzących do uzyskania wysokiej aktywności wspomnianych materiałów polega na funkcjonalizacji ich powierzchni polimerami, co w konsekwencji prowadzi do wytworzenia nowych centrów aktywnych. W wyniku tego procesu otrzymuje się nowe organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe, które łączą w sobie zalety zarówno nieorganicznego nośnika (np. stabilność termiczna, łatwa dyfuzja reagentów w systemie porów) jak i materiałów organicznych posiadających różne grupy funkcyjne. Biorąc to pod uwagę Pani mgr Anna Wach jako cel swojej pracy obrała opracowanie nowych polimerowo-krzemionkowych materiałów hybrydowych do zastosowań w procesach katalizowanych zasadowo.

Rozprawa doktorska Pani mgr Anny Wach jest napisana w języku angielskim i składa się z rozdziałów zawierających część literaturową, część doświadczalną, podsumowanie, bibliografię (oddzielnie dla części doświadczalnej i literaturowej) oraz spis dorobku naukowego Doktorantki.

W części literaturowej Doktorantka zawarła informacje na temat rozwoju badań związanych z opracowaniem różnego rodzaju uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych, mechanizmów ich tworzenia, a także syntezy organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych zawierających krzemionkę. Na końcu zamieściła cel, abstrakt i streszczenie pracy.

W części doświadczalnej Pani mgr Anna Wach opisała metody syntezy oraz przedstawiła wyniki badań dotyczących właściwości fizykochemicznych i katalitycznych wytworzonych polimerowo-krzemionkowych materiałów hybrydowych. W pierwszym etapie badań do otrzymania organiczno-nieorganicznych struktur hybrydowych wykorzystano mezoporowaty materiał krzemionkowy typu SBA-15. Jako czynnik modyfikujący zastosowała poliwinylaminę, która zawiera pierwszorzędowe grupy aminowe mogące stanowić centra zasadowe. Materiały zostały zsyntezowane przy użyciu trzech różnych metod bazujących na osadzaniu łańcuchów polimerowych na powierzchni SBA-15 za pomocą polimeryzacji *in situ* lub na drodze szczepienia („grafting from” i „grafting onto”).

W dalszej części pracy Doktorantka porównała właściwości materiałów hybrydowych otrzymanych przy użyciu mezoporowatych krzemionek typu SBA-15, SBA-16 oraz MCF. W tym przypadku część organiczna została przyłączona do powierzchni nieorganicznego nośnika za pomocą metody „grafting from”, która na podstawie wcześniejszych badań została wytypowana jako najbardziej efektywna. W tym etapie badań Pani mgr Anna Wach skupiła się na określeniu korelacji pomiędzy rozmiarami porów nieorganicznych nośników oraz ich przestrzenną architekturą i efektywnością osadzania poliwinylaminy a aktywnością katalityczną wytworzonych materiałów w modelowej reakcji kondensacji Knoevenagla.

Właściwości fizykochemiczne polimerowo-krzemionkowych materiałów hybrydowych zostały scharakteryzowane przy użyciu takich metod jak: niskotemperaturowa sorpcja azotu, dyfraktometria proszkowa (XRD), analiza termiczna (TG, DTG, DTA), analiza elementarna (EA), spektroskopia odbicia rozproszonego w podczerwieni (DRIFT), spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) oraz mikroskopia elektronowa transmisyjna i skaningowa (TEM i SEM).

Uzyskane wyniki wykazały, że rodzaj metody modyfikacji mezoporowatej krzemionki typu SBA-15 znacząco wpływa na wydajność procesu nanoszenia poliwinylaminy.

Najbardziej efektywnym sposobem okazała się metoda szczepienia, która umożliwiła wprowadzenie na powierzchnię modyfikowanego materiału największych ilości polimeru przy jednoczesnym obniżeniu jego podatności na wymywanie podczas dalszych etapów procesu w porównaniu do polimeryzacji *in situ*. Różnice w wydajności nanoszenia poliwinylaminy poprzez szczepienie „grafting from” i grafting onto” zostały powiązane z występowaniem zawady sterycznej w przypadku wprowadzania nowych porcji polimeru pomiędzy łańcuchy już naniesione na powierzchnię, co najprawdopodobniej miało miejsce w drugim z omawianych przypadków.

Dalsze badania potwierdziły, że modyfikacja powierzchni materiałów nieorganicznych przy użyciu poliwinylaminy prowadziła do obniżenia powierzchni właściwej badanych próbek, a także objętości i rozmiaru porów. Obserwowane różnice pomiędzy właściwościami poszczególnych materiałów były związane ze sposobem w jaki polimer był wprowadzany do struktury materiału nieorganicznego.

Testy aktywności katalitycznej wytworzonych organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych, przeprowadzone w reakcji kondensacji Knoevenagla przy użyciu benzaldehydu i cyjanooctanu etylu jako substancji modelowych wykazały, że wydajność prowadzonego procesu zależy nie tylko od ilości pierwszorzędowych grup aminowych (pełniących rolę centrów aktywnych wspomnianego procesu), ale również od ich dostępności dla reagentów. Biorąc to pod uwagę Doktorantka wytypowała układ przygotowany metodą szczepienia „grafting from” jako najbardziej aktywny ze wszystkich układów zawierających krzemionkę typu SBA-15.

Porównanie wyników testów katalitycznych wykonanych dla modyfikowanych materiałów zawierających krzemionki różnego typu (oprócz struktury SBA-15, również SBA-16 oraz MCF), przygotowanych przy użyciu metody szczepienia „grafting from”, pozwoliło na stwierdzenie, że aktywność katalityczna wspomnianych materiałów zmieniała się zgodnie z wydajnością procesu osadzania komponentu organicznego na ich powierzchni. Najbardziej aktywną katalitycznie w testowanej reakcji okazała się próbka zawierająca krzemionkę typu MCF. Jednocześnie Doktorantka zauważyła, że materiał ten posiadał największą objętość i rozmiar porów, co czyniło jego strukturę najbardziej dostępną dla reagentów reakcji. Z kolei najmniej aktywny materiał zawierający krzemionkę typu SBA-16 charakteryzował się porami o najmniejszej średnicy, które utrudniały dostęp do centrów aktywnych katalizatora i najłatwiej ulegały zablokowaniu.

Rozprawa doktorska Pani mgr Anny Wach została przygotowana bardzo starannie. Tabele i wykresy są czytelne i estetyczne. Przedstawiony materiał badawczy jest bardzo

bogaty, a praca napisana dobrym językiem. Wyniki badań zostały zaprezentowane w uporządkowany sposób. Doktorantka poparła ich dyskusję licznymi odnośnikami literaturowymi. Widać, że Pani mgr Anna Wach włożyła bardzo dużo wysiłku w przygotowanie swojej pracy, którą należy ocenić bardzo pozytywnie.

Analizując pracę od strony formalnej należy zauważyć, że zarówno cel pracy, abstrakt jak i streszczenie umieszczone są w środku tekstu (na końcu część literaturowej), co nieco utrudnia ich szybkie odnalezienie. Ponadto na rysunku 3-94D zamieszczonym na str. 287 brakuje opisu krzywych przedstawiających szybkość reakcji testowej.

W rozdziale 3.1.2.3 Doktorantka opisuje wyniki badań związanych z optymalizacją zawartości pierwszorzędowych amin na powierzchni materiałów przygotowanych metodą polimeryzacji *in situ*. Brakuje w nim informacji dlaczego opisywaną procedurę przeprowadziła akurat dla próbki zawierającej stosunek masowy N-winyloformamidu do krzemionki typu SBA-15 równy 1.25.

Na str. 139 Pani mgr Anna Wach przedstawiła wyniki testów aktywności katalitycznej modyfikowanego materiału zawierającego krzemionkę typu SBA-15 przeprowadzonych przy wykorzystaniu oprócz benzaldehydu innych substancji modelowych, takich jak: cyjanooctan etylu, acetylooctan etylu oraz malonian dietylu. Na tej podstawie oszacowała moc centrów zasadowych obecnych na powierzchni przygotowanych próbek. Zastanawiam się, czy nie można byłoby pokusić się o wyznaczenie mocy centrów zasadowych również przy użyciu innych metod.

Na str. 154 zamieszczony został rysunek zawierający krzywe uzyskane podczas pomiarów stabilności termicznej wytworzonych materiałów. Doktorantka omawiając wyniki skupiła się głównie na porównaniu ilości ugrupowań organicznych ulegających rozkładowi w przedziale od 150°C do 450°C. Można jednak zauważyć, że krzywe DTG różnią się nie tylko intensywnością ale również kształtem we wspomnianym obszarze. Czy wiadomo jaka może być przyczyna występowania różnic w intensywności poszczególnych maksimów?

Oceniając pracę doktorską Pani mgr Anny Wach należy podkreślić, że potrafi Ona zaplanować eksperymenty i w rzeczowy sposób omówić uzyskane wyniki. Praca doktorska dotyczy aktualnej tematyki badawczej, co zostało potwierdzone publikacją artykułów we wiodących zagranicznych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym. Praca w istotny sposób wzbogaca wiedzę w zakresie opracowania nowych polimerowo-krzemionkowych materiałów hybrydowych do zastosowań w procesach katalizowanych zasadowo. Zawarte w recenzji uwagi nie wpływają na końcową wysoką ocenę pracy. Na podkreślenie zasługuje również bardzo wysoka aktywność naukowa Doktorantki, która

(jak wynika z załączonego wykazu osiągnięć naukowych) podczas realizacji pracy doktorskiej brała również intensywny udział w innych projektach badawczych, niezwiązanych bezpośrednio z przygotowaniem rozprawy. Wynikiem tego jest współautorstwo Pani mgr Anny Wach w 25 artykułach opublikowanych w międzynarodowych czasopismach naukowych oraz w kilkudziesięciu wystąpieniach konferencyjnych, co należy uznać za imponujący wynik na tym etapie kariery naukowej.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Anny Wach spełnia całkowicie wymagania określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z tym, zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego z wnioskiem o dopuszczenie mgr Anny Wach do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Maciej Gams