



Poznań, 16.11.2016

**RECENZJA
PRACY DOKTORSKIEJ**

mgr Anny Wach

pt.

**„Amino-functionalization of mesoporous silicas by post-synthetic
modification with selected polymers ”**

Recenzowana praca doktorska mgr Anny Wach została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Piotra Kuśtrowskiego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Zgodnie z tytułem pracy, Autorka zajmowała się katalizatorami bazującymi na uporządkowanych mezoporowatych materiałach, które modyfikowała po-syntezy za pomocą wybranych polimerów w kierunku uzyskania kontaktów charakteryzujących się właściwościami zasadowymi, badanymi w reakcjach kondensacji Knoevenagela. Do badań wybrała trzy mezoporowate krzemionki, SBA-15, SBA-16 i MCF, różniące się strukturą, porowatością i powierzchnią właściwą, które zsyntezowała, scharakteryzowała przy zastosowaniu standardowych technik i zastosowała jako nośniki, na których zakotwiczyła poliwinylaminy stosując trzy procedury, metodę polimeryzacji *in situ*, oraz metody graftingu (zakotwiczenia) „onto” i „from”. Tak otrzymane materiały hybrydowe Doktorantka scharakteryzowała i zastosowała jako katalizatory w reakcji Knoevenagela.

Kondensacja Knoevenagela pomiędzy benzaldehydem i cyjanooctanem etylu jest reakcją często stosowaną jako testowa na obecność centrów zasadowych na powierzchni ciała stałego. Katalizatory stałe posiadające centra zasadowe są ostatnio badane w wielu ośrodkach na świecie, ponieważ stanowią ekologicznie istotną alternatywę dla zasadowych katalizatorów homogenicznych stosowanych do produkcji wysokowartościowych chemikaliów mających znaczenie m. in. w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym. Wciąż prowadzi się na świecie prace w kierunku opracowania nowych katalizatorów zasadowych. W tym kontekście jasnym jest, że tematyka badawcza Pani mgr Anny Wach lokuje się w aktualnych światowych trendach badań katalitycznych.

Praca doktorska Pani Anny Wach jest napisana w języku angielskim i jest zawarta na 309 stronach. Można powiedzieć – ogromne dzieło. Tę obszerną dysertację doktorską czytałam z dużym zainteresowaniem i łatwością wynikającą między innymi z logicznego układu treści i przejrzystego języka opisu, a także z uwagi na bardzo interesujące wyniki badań naukowych. Praca podzielona jest na trzy główne części. Zaczyna się wstępem obejmującym przegląd



literatury tematu rozprawy doktorskiej, cel pracy, abstrakt w języku angielskim i streszczenie w języku polskim oraz spis cytowanej literatury (210 pozycji). Ta część obejmuje 55 stron. Po dobrze napisanym wstępie bardzo jasno wprowadzającym w tematykę pracy doktorskiej, Autorka przedstawia warunki prowadzonych eksperymentów. Trzecia część zawiera opis i dyskusję wyników badań, podsumowanie oraz spis literatury cytowanej w tej części doświadczalnej (132 pozycje). Ta część jest najobszerniejsza i jest zawarta na 206 stronach. Na koniec Doktorantka przedstawia swój dorobek naukowy. Jest on imponujący. Pani Anna Wach jest współautorką 25 prac opublikowanych w czasopismach o znaczących współczynnikach wpływu (IF), które ukazały się na przestrzeni pięciu lat. Oznacza to, że jej aktywność publikacyjna średnio-roczna wynosi pięć publikacji. Z lokalizacji nazwisk współautorów wnioskuję, że Pani Wach jest autorem wiodącym (pierwszym na liście autorów) w kilku pracach. Nie zmienia to jednak faktu, że Doktorantka brała udział w badaniach opisanych w tak wielu publikacjach. Muszę przyznać, że po raz pierwszy recenzuję pracę doktorską, w której Doktorant ma tak znaczący dorobek publikacyjny. Jest to zasługa zarówno Promotora jak i Doktorantki. Do tych licznych publikacji, w których Pani Wach jest współautorką dodać należy 30 prezentacji na konferencjach międzynarodowych i 37 na konferencjach krajowych współautorstwa Doktorantki. Przedstawione liczby dają obraz bardzo aktywnego i efektywnego młodego naukowca. Wyrazem tego jest także udział Doktorantki w pięciu grantach badawczych. Nic więc dziwnego, że Doktorantka jest beneficjentką stypendiów i nagrody.

WSTĘP

Część literaturowa zawiera przegląd znacznej liczby, trafnie dobranych prac dotyczących prowadzonych przez Doktorantkę badań, a więc syntez uporządkowanych mezoporowatych krzemionek i ich modyfikacji w kierunku tworzenia materiałów hybrydowych o właściwościach zasadowych oraz najważniejszych aspektów dotyczących katalitycznej reakcji Knoevenagela. Opis sit molekularnych Autorka pracy zaczyna od mikroporowatych zeolitów przedstawiając historię ich odkrycia i rozwój syntez. Podaje przy tym nazwiska uczonych, których odkrycia najbardziej przyczyniły się do obecnego stanu wiedzy o zeolitach i liczby znanych typów zeolitów. Świadczy to o dobrej znajomości tematu. Od opisu mikroporowatych materiałów zeolitycznych Doktorantka przechodzi do danych literaturowych dotyczących możliwości poszerzania porów w zeolitach, aby dalej skupić się na mezoporowatych sitach molekularnych, ich syntezie, mechanizmach powstawania i dyskusji właściwości strukturalnych i powierzchniowych diskutowanych mezoporowatych krzemionek. Szczególną uwagę poświęca otrzymywaniu materiałów, które sama stosuje w pracy, a więc SBA-15, SBA-16 oraz pianek komórkowych MCF. Bardzo dokładnie analizuje niuanse syntez, które wpływają na właściwości otrzymanych sit molekularnych.



W tej części pracy opisuje również sposoby zakotwiczenia związków organicznych zawierających zasadowy azot (aminy, iminy, etc) na powierzchni mezoporowatych krzemionek i ich aktywność w kondensacji Knoevenagela. Następnie relacjonuje doniesienia literaturowe na temat zakotwiczenia polimerów winylowych, potencjalnych nosicieli zasadowości katalizatorów, w mezoporowatych krzemionkach.

Cały przegląd literaturowy jest napisany bardzo starannie. Z bardzo bogatej literatury tematu Autorka wybrała najistotniejsze publikacje, co świadczy o jej umiejętnym poruszaniu się w bogatej literaturze i umiejętności wyboru najważniejszych informacji. Taki wybór wymaga sporej wiedzy i doświadczenia w zakresie sit molekularnych, zarówno mikro- jak i mezoporowatych, ich charakterystyki oraz zastosowań katalitycznych. Ilustracje są sporządzone bardzo czytelnie i ułatwiają śledzenie poruszanych zagadnień.

W mojej opinii część literaturowa recenzowanej pracy świadczy o dojrzałości naukowej młodej badaczki, która nie przyjmuje bezkrytycznie wszystkich opisów literaturowych, potrafi je analizować i trafnie dobierać. Do tej części mam tylko dwie uwagi prostujące nieścisłości podane w tekście. Zeolity X i Y mają swojego odpowiednika w naturze, wbrew temu co pisze Autorka na str. 14. Jest nim minerał – fojazyt. Obecnie znanych jest dużo ponad 200 różnych typów struktur zeolitowych (baza danych z 2015 roku podaje 229 struktur zeolitowych). Autorka podaje liczbę ponad 170 struktur (na str. 15), co oczywiście nie jest błędem, ale jednak jest to dalekie przybliżenie w stosunku do liczby rzeczywistej.

Po literaturowym wstępie Autorka definiuje cel pracy doktorskiej, którym jest opracowanie nowej grupy materiałów hybrydowych organiczno – nieorganicznych, przez funkcjonalizację mezoporowatych krzemionek polimerami zawierającymi aminowe zasadowe grupy funkcyjne. Definicję celu rozwija opisem zadań jakie postawiła sobie do wykonania.

Część wstępną kończą abstrakty napisane zarówno w języku angielskim jak i polskim, które są przedstawione bardzo przejrzysto i zawierają wszystkie najistotniejsze elementy pracy.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

Ta część zajmuje 17 stron i podzielona jest na trzy sekcje opisujące i) syntezę i funkcjonalizację mezoporowatej krzemionki typu SBA-15, ii) syntezę i funkcjonalizację pozostałych badanych sit molekularnych, to znaczy SBA-16 i MCF, iii) metody charakterystyki otrzymanych materiałów (pomiar adsorpcji/desorpcji azotu, dyfrakcja promieni X, metoda termogravimetryczna, analiza elementarna, skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa, spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, spektroskopia fotoelektronów wybijanych promieniowaniem X) obejmujące także warunki prowadzenia reakcji Knoevenagela i analizy substratów i produktów reakcji. Na podkreślenie zasługuje godna pochwały szczegółowość opisów zarówno preparatyki katalizatorów jak i ich



charakterystyki. Przedstawione opisy mieszczą się w światowych standardach, wg których opisy eksperymentów powinny być tak sporządzone, aby czytelnik mógł dokładnie przeprowadzić taki sam eksperyment. W tym kontekście, tylko w jednym miejscu zabrakło, moim zdaniem, uszczegółowienia. Dotyczy to opisu syntezy SBA-15, który preparowano w kilku naczyniach (zbiornikach), a następnie otrzymane produkty mieszano, aby wszystkie funkcjonalizacje prowadzić na tym samym materiale. Taka procedura jest jak najbardziej słuszna, bowiem wiadomo, że zwykle są pewne różnice w uporządkowanych mezoporowatych krzemionkach syntezowanych wg takiej samej procedury, ale w różnych zbiornikach. W opisie zabrakło informacji o sposobie mieszania (m. in. na jakim etapie preparatyki przeprowadzono mieszanie), który jest bardzo istotny w kontekście otrzymania jednorodnego materiału w całej objętości.

WYNIKI I DYSKUSJA

Jest to najobszerniejsza część pracy, na którą składają się cztery główne podrozdziały. W pierwszym, Autorka opisuje i dyskutuje wyniki badań dotyczące wpływu metody zakotwiczenia poliwinylaminy na mezoporowatej krzemionce typu SBA-15, na właściwości strukturalne, powierzchniowe i katalityczne. Drugi podrozdział dotyczy badań wpływu architektury porów w mezoporowatych krzemionkach funkcjonalizowanych polimerem na właściwości fizykochemiczne i aktywność katalityczną w reakcji Knoevenagela. W kolejnej części Doktorantka podsumowuje najważniejsze wnioski wynikające z pracy. Rozdział kończy się spisem literatury cytowanej w tej części pracy.

Zgodnie z celem pracy Autorka przedstawia wyniki badań dotyczących opracowania nowych polimerowo – krzemionkowych materiałów hybrydowych, które posiadają na powierzchni zasadowe centra aktywne katalitycznie. Do szczegółowych badań wpływu metod modyfikacji Doktorantka wytypowała, spośród wielu rodzajów mezoporowatych krzemionek, krzemionkowy nośnik, którym jest materiał SBA-15. Na bazie tego nośnika wytwarzała materiały hybrydowe zawierające poliwinylaminę trzema metodami: i) przez polimeryzację *in situ*, ii) grafting „from” oraz iii) grafting „onto”. W roli modyfikatora występowała poliwinylamina, która została wybrana ze względu na największe stężenie aminowych grup pełniących rolę centrów zasadowych.

Na początek Doktorantka prezentuje bardzo szczegółową charakterystykę wyjściowego materiału SBA-15 analizując skrupulatnie wyniki pomiarów adsorpcji/desorpcji azotu, dyfrakcji promieni X (XRD) oraz skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (SEM i TEM). Na podkreślenie zasługuje bardzo wnikliwa analiza otrzymanych wyników i dyskusja z uzasadnieniem wyboru metody NLDFT do wyznaczania rozkładu rozmiaru porów (PSD). Autorka przeprowadziła bardzo dokładną analizę porowatości w oparciu o



sporządzone wykresy „alfa i T – plot”. Krok po kroku opisała dojście do określonych wniosków dotyczących struktury i tekstury otrzymanego SBA-15. Prezentowany opis świadczy o bardzo dobrej znajomości stosowanych technik badawczych i metod obliczeń parametrów strukturalnych na podstawie uzyskanych wyników badań. Ta znajomość pozwoliła Doktorantce na krytyczną dyskusję m. in. różnic wynikających z obliczeń średnicy porów przy zastosowaniu modelu geometrycznego i wartości otrzymanych metodą NLDFT.

Wszystkie trzy metody otrzymywania materiałów hybrydowych były wieloetapowe. Na poszczególnych etapach Doktorantka dobierała warunki funkcjonalizacji, bądź modyfikacji zmieniając np. stosunki molowe modyfikatora do krzemionki lub pH. To doprowadziło do otrzymania znacznej liczby materiałów „pośrednich”. Wszystkie te materiały oraz końcowe materiały hybrydowe Autorka pracy szczegółowo charakteryzowała pod względem struktury i tekstury (powierzchnia właściwa, porowatość), efektywności wprowadzenia modyfikatora oraz form jego występowania (metody analizy elementarnej, spektroskopii w podczerwieni (DRIF), spektroskopii fotoelektronów wybijanych promieniowaniem X (XPS), metody termogravimetryczne (TG/DTG/DTA)). Wykonała ogrom pracy eksperymentalnej i interpretacyjnej odnosząc się do licznych, dobrze dobranych danych literaturowych. Chcę podkreślić, że tak dogłębne badania nie są często stosowane. Niejednokrotnie autorzy prac ograniczają się do charakterystyki końcowego produktu. Doktorantka obrała inną drogę i pokazuje na każdym etapie modyfikacji jakie formy modyfikatora/funkcjonalizatora utworzyły się na powierzchni nośnika, jaka jest ich stabilność, jakie wiązania utworzyły się z nośnikiem, jak zmieniła się powierzchnia właściwa i porowatość po modyfikacji. Takie podejście pozwoliło jej na głęboką analizę dróg reakcji i zmian w materiale wynikających z początkowych etapów modyfikacji.

W metodzie modyfikacji *in situ* stosowano trzy etapy. W pierwszym etapie poliwiniloformamid (PNVF) wiązał się z powierzchnią krzemionki SBA-15 przez rodnikową polimeryzację *in situ*. Następnym etapem była hydroliza, która prowadziła do przekształcenia PNVF w protonowaną formę poliwiniloaminy. Nastąpiło przekształcenie grup formamidowych do protonowanych aminowych. Ostatnim etapem była neutralizacja ładunku dodatniego i przekształcenie układu w nieprotonowaną aminę. W tym ostatnim etapie istotnym był dobór pH, który z jednej strony powinien zapewnić skuteczny proces neutralizacji ładunku dodatniego prowadzący do wytworzenia największej liczby grup aminowych, a z drugiej strony nie powinien doprowadzić do nadmiernego rozpuszczenia krzemionki. Doktorantka, na przykładzie jednego materiału, udokumentowała, że najlepszym było pH = 9. Takie pH zastosowała w rozszerzonych badaniach prowadzonych na wszystkich próbkach zawierających różne stosunki poliwiniloaminy do krzemionki. Oczywiście większe ilości wprowadzonego modyfikatora powodowały pewne limity dyfuzyjne w reakcji kondensacji Knoevenagela. Doktorantka, analizując głęboko wyniki badań tej reakcji doszła



do interesującego wniosku, że efekty dyfuzyjne nie wpływają w znaczący sposób na efektywność reakcji benzaldehydu z cyanoocetanem etylu.

Drugą metodą modyfikacji prowadzonej na materiale SBA-15 był grafting „from”. W metodzie tej najpierw zakotwiczano winylotrietoksylan (VTS) i następnie przeprowadzano kopolimeryzację pomiędzy zakotwiczonym modyfikatorem i N-winyloformamidem. Ostatecznie, przez kwasową hydrolizę i neutralizację doprowadzono do wytworzenia poliwiniloaminy. Okazało się, że ta metoda ma wiele zalet w porównaniu z metodą *in situ*. Należy do nich m.in. tylko nieznaczny wpływ NaOH na erozję krzemionki, znacznie większa efektywność zakotwiczania poliwiniloaminy oraz większa stabilność modyfikatora. Podobnie jak w materiałach otrzymanych metodą *in situ*, efektywność katalizatorów otrzymanych metodą graftingu „from” była największa w reakcji Knoevenagela, gdy neutralizację przeprowadzono przy pH=9. Ciekawym spostrzeżeniem w tej części pracy było to, iż udział grup pierwszorzędowej aminy w aktywności w reakcji Knoevenagela nie zależy od ilości wprowadzonego polimeru.

W metodzie graftingu „onto” poliwiniloamina była wytwarzana w układzie poza nośnikiem i następnie naniesiona na nośnik, który uprzednio był funkcjonalizowany przez wytworzenie grup epoksydowych (grafting 3-glicydoksypropylotrimetoksylanem - GPTMS) biorących udział w zakotwiczaniu poliwiniloaminy. Doktorantka dobierała optymalne warunki stosunku GPTMS do krzemionki i uzyskała znacznie większą efektywność wprowadzenia GPTMS niż VTS w metodzie „from”. Tłumaczy to większą efektywnością zakotwiczania grup metoksylowych niż etoksylowych na grupach silanolowych krzemionki. Tu rodzi się pytanie, dlaczego w metodzie graftingu „from” nie zastosowała winylotrimetoksylanu zamiast winylotrietoksylanu, aby zwiększyć efektywność wprowadzenia VTS. Autorka wykazała, że w metodzie graftingu „onto” znaczna część polimeru odkłada się na zewnętrznej powierzchni mezoporowatej krzemionki.

Z punktu widzenia aktywności materiałów hybrydowych w reakcji kondensacji Knoevenagela najlepszą techniką otrzymywania katalizatorów okazała się metoda graftingu „from”. Dla tej samej liczby grup aminowych aktywnych w reakcji kondensacji benzaldehydu z cyanoocetanem etylu największą początkową szybkość reakcji uzyskano na katalizatorach otrzymanych metodą graftingu „from” a najmniejszą na materiałach uzyskanych techniką graftingu „onto”. Doktorantka słusznie tłumaczy ten fakt różnicą w dostępności reagentów do aminowych centrów aktywnych, która to dostępność determinowana jest procedurą preparatyki.

Na podstawie wyników badań nad wpływem metod zakotwiczania poliwiniloaminy na SBA-15 Doktorantka wybrała metodę graftingu „from” do badań wpływu architektury porów na katalityczną aktywność materiałów hybrydowych. Jako nośniki dla poliwiniloaminy wybrała SBA-15, SBA-16 i MCF różniące się nie tylko wielkością porów, ale także ich ułożeniem i



powiązaniem. Doktorantka udowodniła wpływ rodzaju porów w mezoporowatych krzemionkach oraz obecności mikroporów na efektywność wprowadzenia poliwinylaminy i aktywność materiałów w reakcji Knoevenagela. Jak można się było spodziewać zawartość polimeru była najwyższa w materiałach MCF, nieco niższa w SBA-15 i znacznie niższa w SBA-16. Autorka bardzo szczegółowo i trafnie wyjaśnia przyczyny obserwowanych różnic. Istotnym jest wykazanie bardzo dużej stabilności materiału MCF_VTS_PVAm_5.00 w kolejnych cyklach reakcji kondensacji Knoevenagela i wskazanie tego materiału jako efektywnego katalizatora kondensacji benzaldehydu i .cyjanooctanu etylu.

Wnioski końcowe są napisane przejrzysto, zgodnie z logiczną sekwencją prowadzonych badań i podsumowują najważniejsze osiągnięcia pracy.

Dla mnie niewątpliwie najważniejszym osiągnięciem recenzowanej pracy doktorskiej jest opracowanie nowej drogi efektywnego osadzenia poliwinylaminy na mezoporowatej krzemionce SBA-15 metodą graftingu „from”, która doprowadziła nie tylko do zakotwiczenia większej ilości polimeru niż metoda *in situ*, ale też zwiększyła odporność materiału hybrydowego na wymywanie fazy aktywnej. Wartością dodaną do wiedzy w zakresie wytwarzania katalizatorów zasadowych jest nie tylko opracowanie efektywnej metody pozyskania aktywnych katalizatorów, ale też wyjaśnienie zjawisk fizykochemicznych zachodzących na każdym etapie preparatyki. Ważnym osiągnięciem jest także udowodnienie, że nie tylko ilość zakotwiczonych pierwszorzędowych grup aminowych jest istotna w osiągnięciu satysfakcjonującej szybkości reakcji, ale też dostępność tych grup uwarunkowana strukturą nośnika. W tym kontekście wytypowanie katalizatora hybrydowego osadzonego na mezoporowatej piance komórkowej MCF ma znaczenie aplikacyjne.

Z pełnym uznaniem oceniam przeprowadzoną dyskusję wyników badań, która świadczy o dojrzałości badawczej Doktorantki, chociaż niektóre metody obliczeń, wnioski, stwierdzenia rodzą pytania.

- Nie jest dla mnie jasne dlaczego częściowa desilikacja krzemionki (opis na str. 132) prowadzi do zwiększenia stężenia modyfikatora na powierzchni SBA-15 i powoduje spadek aktywności w reakcji Knoevenagela pomimo większej liczby grup NH_2 (str. 136, 137). Czy Doktorantka rozważała efekt oddziaływania pomiędzy grupami NH_2 przy ich dużym stężeniu?
- Dlaczego przy obliczaniu szybkości początkowej w reakcji Knoevenagela zastosowano różne czasy przereagowania benzaldehydu (60 min – str. 136 i 15 min – str. 285)?
- Na str. 252 Autorka stwierdza, że ilość zakotwiczonych VTS zależy od liczby dostępnych grup silanolowych, a ta zależy od powierzchni właściwej i rozmiaru porów nośnika. Wobec tego największa ilość VTS powinna zakotwiczyć się w komorach MCF, a tak nie jest. Czy Doktorantka może to wyjaśnić?



- Przy obliczeniach nadmiaru VTS w stosunku do liczby grup silanolowych na powierzchni SBA-15 (str. 155), moim zdaniem należałoby uwzględnić fakt, że jedna molekula VTS zakotwicza się przez dwie grupy etoksyłowe oddziałujące z dwiema grupami Si-OH, a nie z trzema.

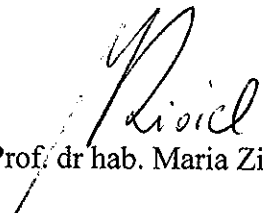
Recenzowana praca jest napisana bardzo starannie a Autorka bardzo skrupulatnie opisuje obserwowane zjawiska, wyciąga trafne konkluzje i kompetentnie je dyskutuje. Niedociągnięcia od strony formalnej są jednostkowe (np. brak legendy na rys. 3.94 D; str. 287; słabo widoczne niektóre pasma w widmach DRIFT – str. 132, 146). Ponadto, moim zdaniem wskazane jest odniesienie w tekście do publikacji własnych tam, gdzie część prezentowanych wyników została opublikowana przez Doktorantkę.

PODSUMOWANIE RECENZJI

Recenzowana praca doktorska Pani Anny Wach posiada wiele walorów, do których zaliczam jasne postawienie problemu badawczego, bardzo dobre zaplanowanie badań, szczegółową i prawidłową analizę i interpretację wyników badań (także w oparciu o dane literaturowe), prawidłowe wyciąganie wniosków, a także klarowny opis i jasny przekaz dotyczący najważniejszych elementów nowości.

Jest oczywiste, że praca doktorska często nie wyjaśnia wszystkich aspektów i nie odpowiada na wszystkie pytania. Wyżej przytoczone moje pytania mają wskazać na dodatkowe elementy, które warto rozważyć. Jestem przekonana co do słuszności wniosków wyciągniętych przez Doktorantkę.

Podsumowując ocenę pracy doktorskiej mgr Anny Wach stwierdzam, że spełnia ona 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 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Recenzowana rozprawa reprezentuje wysoki poziom naukowy, zawiera elementy nowości naukowej, jest napisana poprawnym językiem i świadczy o tym, że Doktorantka posiada wiedzę i umiejętności, którymi powinien charakteryzować się doktor. Wobec powyższego wnioskuję o dopuszczenie mgr Annę Wach do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę wysoką wartość merytoryczną oraz w/w walory recenzowanej rozprawy doktorskiej wnoszę o jej wyróżnienie.


Prof. dr hab. Maria Ziólek