

Prof. dr hab. Szczepan Zapotoczny
Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii
ul. Gronostajowa 3, 30-387 Kraków
Email: zapotocz@chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Szewczyk-Najewskiej pt.: "Fotoprzełączalna kataliza w układach koloidalnych"

Wydział Chemii

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska obejmuje zagadnienia związane z otrzymywaniem i charakterystyką przełączalnych katalizatorów - układów inspirowanych naturalnymi układami enzymatycznymi. Przedstawione w dysertacji badania dotyczą nowych katalizatorów na bazie fotoprzełączników z azobenzenu osadzonych na powierzchni nanocząstek złota jako nośników koloidalnych.

Wytwarzanie układów katalitycznych przełączalnych z wykorzystaniem czynników chemicznych (np.: zmiana pH, reakcja redoks) lub fizycznych (np.: naświetlanie, czynnik mechaniczny) jest stosunkowo nowym obszarem badawczym inspirowanym działaniem naturalnych układów enzymatycznych, który wykazują duży potencjał rozwojowy. W zastosowaniu do katalizy heterogenicznej wytwarzanie takich układów przełączalnych, z uwagi na duży poziom złożoności strukturalnej i funkcjonalnej oraz konieczność uwzględnienia stabilności nośników koloidalnych, jest zadaniem szczególnie ambitnym, wymagającym interdyscyplinarnego podejścia badawczego.

Doktorantka na początku rozprawy zawarła krótki wstęp i przedstawiła lapidarnie zasadniczy cel pracy, jakim było opracowanie i przetestowanie nowej koncepcji katalizy przełączalnej, uniwersalnej platformy, która mogłaby służyć do wytwarzania szeregu innych wielozadaniowych katalizatorów. Cel ten został pełniej opisany w części badawczej dysertacji, gdzie doktorantka zwróciła uwagę na różnice pomiędzy planowaną koncepcją (centra aktywne zlokalizowane na ligandach immobilizowanych na nanocząstkach), a stosowanymi wcześniej podejściami bazującymi na przełączaniu aktywności katalitycznej samych nanocząstek (przesłaniania i odsłanianie powierzchni aktywnej katalitycznie). Zaproponowane podejście ma faktycznie wymiar bardziej uniwersalny w kontekście tworzenia nowych katalizatorów, ale niesie także zagrożenia związane z koniecznością umieszczenia w cząsteczce adsorbentu zarówno części odpowiedzialnej za przełączaniem, jak też działanie katalityczne układu.

Część literaturowa pracy obejmuje przegląd zagadnień dotyczących wytwarzania i działania przełączalnych katalizatorów ze szczególnym uwzględnieniem układów fotoprzełączalnych oraz samych wykorzystywanych typów fotoprzełączników. Dość skrupulatnie i merytorycznie poprawnie opisane są przykłady różnych typów przełączalnej katalizy kontrolowanej za pomocą czynników chemicznych i fizycznych, realizowanych zarówno w układach homo-, jak i heterogenicznych. Szczególnie obszernie przedstawione zostały dotychczasowe doniesienia naukowe dotyczące fotoprzełączalnych układów na bazie azobenzenu, które stanowiły bazę także dla badań własnych doktorantki. Azobenzen stanowi jeden z najlepiej przebadanych, stabilnych układów fotoprzełączalnych umożliwiających generowanie dużych zmian geometrii cząsteczki w sposób odwracalny, co stanowi dobry punkt wyjścia dla realizacji przedstawionego celu badań. Przygotowany przegląd literaturowy daje czytelnikowi dobre wprowadzenie do badań przedstawionych w części doświadczalnej. Został on napisany rzeczowo, w sposób przejrzysty i systematyczny, co sugeruje zgłębienie przez doktorantkę tematyki pracy oraz odpowiednie usytuowanie tej tematyki badawczej w kontekście badań światowych.

Część eksperymentalną pracy doktorskiej (badania własne) rozpoczyna uzasadnienie doboru konkretnych elementów składowych modelowego układu katalitycznego (azobenzen, nanocząstki złota oraz prolina i N-heterocykliczne karbeny jako centra katalityczne) oraz

metodyki badawczej. Dalej, najprawdopodobniej w porządku chronologicznym, opisywane są ścieżki badawcze prowadzące doktorantkę do uzyskania przedstawionego wcześniej celu. Ten sposób prezentacji wyników badań umożliwia czytelnikowi śledzenie sposobów radzenia sobie przez doktorantkę z napotkanymi problemami badawczymi oraz daje szansę podążania za tokiem myślenia autorki. Pozwala także zaprezentować scenariusze badawcze, ścieżki syntetyczne, które nie doprowadziły do zamierzonego celu. Ma to też pewne mankamenty, gdyż może utrudniać wysuwanie z dużej ilości informacji tych najważniejszych wątków i ich systematyczny opis.

Doktorantce, po szeregu, często wieloetapowych syntezach, udało się uzyskać fotoprzełączalny układ katalityczny na bazie dyspersji nanocząstek złota z prolinowymi grupami katalitycznymi, których aktywność w zakresie katalizy reakcji kondensacji aldolowej była blokowana dzięki fotoizomeryzacji azobenzenu stosowanego jako łącznik pomiędzy proliną a powierzchnią złota. W tym zakresie, przez pokazanie nowego podejścia do realizacji fotoprzełączalnej katalizy, cel pracy doktorskiej został osiągnięty. Te wyniki badawcze zostały docenione przez publikację w prestiżowym czasopiśmie *ACS Catalysis*, a publikacja uzyskała do tej pory ok. 20 cytowań (od 2018 r.).

Doktorantka kontynuowała swoje badania w zakresie fotoprzełączalnej katalizy wykorzystując inne centra katalityczne oparte na heterocyklicznych karbenach, które tworzą silne wiązania z wieloma metalami, co otworzyłoby jeszcze szersze możliwości w zastosowaniu projektowanych katalizatorów. Koncepcja zakładała wykonanie dwufunkcyjnych katalizatorów posiadających na powierzchni nanocząstek złota dwa typy adsorbatów, których aktywność byłaby przeciwnie regulowana użyciem światła widzialnego i ultrafioletu. Sama koncepcja jest ciekawa i została skrupulatnie zaplanowana. Pojawiły się jednak problemy syntetyczne (m.in. utrudniony proces metalacji) oraz związane ze stabilnością dyspersji nanocząstek złota dekorowanych funkcjonalizowanymi adsorbatami, które spowodowały, że nie udało się uzyskać planowanego układu. Opisane próby podjęte przez doktorantkę wskazują, że potrafiła ona prawidłowo zdiagnozować pojawiające się problemy i podjęła próby ich rozwiązania zgodne z zasadami syntezy organicznej. Niestety, złożoność syntezowanych cząsteczek, konieczność

zmian grup adsorbujących na mniej aktywne grupy ksantogenianowe, uniemożliwiły wytworzenie odpowiednich pokryć nanocząstek, co skutkowało ich agregacją.

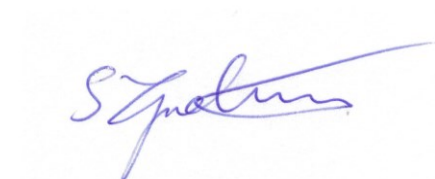
Wydaje się jednak, że można zastosować jeszcze inne kroki, aby uzyskać immobilizację centów katalitycznych bez utraty stabilności dyspersji nanocząstek. Naniesienie warstw mieszanych na powierzchni złota, ze znacznym udziałem grup stabilizujących elektrostatycznie lub sterycznie mogłoby istotnie poprawić stabilność dyspersji i uchronić nanocząstki przed agregacji. Oczekuję, że doktorantka przeanalizuje możliwe scenariusze rozwiązania tych problemów, kontynuacji badań, podczas obrony pracy doktorskiej.

Tematyka pracy przedstawionej przez doktorantkę jest bardzo aktualna w kontekście rozwoju nowych metod katalizy, a zakres przeprowadzonych prac i ich wartość naukową oceniam wysoko. Sam język rozprawy zarówno pod względem merytorycznym, jak i gramatycznym oraz stylistycznym jest generalnie dobry i przejrzysty. Mam jednak zastrzeżenia co do warstwy prezentacyjnej dysertacji, która posiada pewne niedociągnięcia, które utrudniały jej lekturę.

Brak jest opisów niektórych rysunków (np. schemat 33, 53) lub odniesienia do niektórych innych w tekście (np. wykres 8, rysunek 6, schemat 48). Szereg rysunków zostało w sposób niewystarczająco opisanych. Na przykład, legendy na wykresach 1 i 2 wskazują tylko „UV” i „Vis” bez skrótowego choćby opisu jakich warunków naświetlania to dotyczy. Na wykresach od 3 do 6 brak jest informacji jakiej długości fali dotyczy prezentowana absorbanca. Nie znalazłem też tych informacji w części opisującej metodologię i warunki prowadzenia eksperymentów. Brak jest miejscami w tekście opisującym wyniki odniesień do szczegółów eksperymentalnych dla prezentowanych wyników, co utrudnia analizę np. w zakresie kontroli wydajności reakcji, czystości produktów itp.

Pomimo tych uchybień, rozprawa stanowi bardzo interesujący wkład w rozwój nowych układów katalitycznych. Pani mgr inż. Magdalena Szewczyk-Najewska wykazała się umiejętnością planowania i prowadzenia pracy badawczej, właściwego doboru metodologii i wyciągania rzetelnych, także krytycznych, wniosków na podstawie uzyskanych wyników. Przedstawiony materiał badawczy był podstawą publikacji w prestiżowym czasopiśmie oraz kilku prezentacji konferencyjnych doktorantki. Oceniając pozytywnie recenzowaną pracę stwierdzam,

że spełnia ona wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65/2003 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Wnoszę, zatem do Wysokiej Rady Instytutu Chemii Fizycznej PAN o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Magdaleny Szewczyk-Najewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Szczepan Zapotoczny

Kraków, 30 grudnia 2020 roku