



Recenzja pracy doktorskiej mgr Mateusza Korca zatytułowanej
„Synteza bloków budulcowych dla farmacji i chemii metodą katalizy heterogenicznej
w układzie nano-Pd/Cu”

Praca doktorska mgr Mateusza Korca została wykonana w Zakładzie Chemii Organicznej, Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Rozprawa reprezentuje eksplorowaną przez wiele grup badawczych tematykę dotyczącą katalizy z użyciem nanocząstek oraz jej wykorzystania w syntezie chemicznej, w szczególności na syntezie układów wielosprężonych o potencjalnych możliwościach wykorzystania np. w optoelektronice. Tematyka dobrze wpisuje się w zainteresowania naukowe promotora pracy prof. dr. hab. inż. Jarosława Polańskiego.

Praca poświęcona jest syntezie nanokatalizatorów, badaniu ich aktywności katalitycznej oraz zastosowań do syntezy chemicznej. W literaturze naukowej obserwuje się duże zainteresowanie wykorzystaniem nanocząstek w katalizie o czym świadczy rosnąca liczba publikacji, artykułów przeglądowych i monografii. Nanocząstki zostały wykorzystane do przygotowania szeregu nowych katalizatorów, w tym katalizatorów z perspektywami zastosowań przemysłowych (np. w syntezie Habera-Boscha). Następuje szybki postęp w zrozumieniu fundamentalnych aspektów katalizy nanocząstkami, takich jak wpływ wielkości i kształtu cząstek, nośnika, charakteru oddziaływań nanocząstki z nośnikiem na aktywność, selektywność i stabilność nanokatalizatorów.

Tematyka rozprawy jest zatem atrakcyjna i może prowadzić do znaczącego pogłębienia dotychczasowej wiedzy.

Zasadniczym celem badań realizowanych w ramach przedstawionej do recenzji pracy była synteza i testowanie aktywności nanopalladu osadzonego na nośnikach metalicznych w reakcji Sonogashiry oraz wykorzystanie otrzymanego katalizatora do syntezy bloków budulcowych z przeznaczeniem dla chemii i farmacji. Istotnym celem pracy było wykorzystanie otrzymanych bloków do syntezy nowych pochodnych styrylochinoliny oraz wykorzystanie otrzymanych pochodnych jako barwników fluorescencyjnych. Zasadniczy oraz szczegółowe cele pracy zostały precyzyjnie i jasno sformułowane.

Przedstawiona do oceny dysertacja składa się z trzech zasadniczych części, tj. części literaturowej, omówienia wyników oraz części eksperymentalnej poprzedzonych celem pracy oraz wykazem stosowanych akronimów i skrótów. Zwięzłe i rzeczowe podsumowanie pracy umieszczono jako ostatni rozdział części eksperymentalnej. Bibliografie zamieszczono po podsumowaniu, nie wskazując jej umiejscowienia w spisie treści. W pracy umieszczono także

materiały uzupełniające stanowiące zbiór danych analitycznych. Dysertację uzupełniono dorobkiem naukowym doktoranta, Jego życiorysem oraz publikacjami dotyczącymi tematyki rozprawy. Całość, z wyłączeniem kopii publikacji, liczy 145 stron.

Struktura pracy jest poprawna. Sugerowałbym wyeksponowanie rozdziałów „podsumowanie” oraz „bibliografia” poprzez uczynienie z nich zasadniczych części pracy oraz opatrzenie pracy wprowadzeniem.

W części literaturowej pracy na podstawie 135 pozycji literaturowych mgr Korzec w zwięzły, momentami zbyt zwięzły sposób opisał podstawowe informacje dotyczące zastosowania nanomateriałów w katalizie, metody badania nanomateriałów (z użyteczną tabelą 1 podsumowującą metody badań nanomateriałów), omówił podstawowe problemy związane ze stosowaniem nanopalladu w katalizie, scharakteryzował otrzymywanie i charakterystykę nanoukładów bimetalicznych. Szkoda, że tak pasjonujące tematy jak np. synergia bimetalicznych układów Pd/Cu w katalizie (podrozdział 2.2) lub synergia nanometali z nośnikiem (podrozdział 2.2.2.) nie zostały szerzej opisane. Część literaturowa obejmuje ponadto omówienie wybranych katalizowanych palladem (i/lub miedzią) przekształceń alkinów. Część literaturowa jest zwięzła ale jej jakość świadczy o dobrej znajomości przez doktoranta stanu wiedzy. Cytowana bibliografia uwzględnia najważniejsze publikacje i prace przeglądowe związane z tematyką rozprawy.

W części pracy zatytułowanej „omówienie wyników” doktorant przedstawił metodologię syntezy nanocząstek palladu naniesionych na amorficzny SiO₂ oraz opisał metodologię przenoszenia nanopalladu na nośnik końcowy, tj. miedź elektrolityczną. W kolejnym podrozdziale omówiono badania aktywności katalitycznej licznych otrzymanych nanokatalizatorów w testowej reakcji sprzęgania p-bromobenzaldehydu z trimetylosililoacetylenem. Wykazano, że spośród przebadanych materiałów najwyższą aktywność wykazał katalizator otrzymany w wyniku naniesienia nanocząstek palladu na miedź elektrolityczną. Efektywny przebieg reakcji obserwowano w obecności trifenylofosfiny oraz trietyloaminy jako rozpuszczalnika. Porównanie aktywności katalitycznej różnych układów zawierających nanocząstki palladu oraz miedzi wykazało, że najlepsze właściwości katalityczne wykazuje nanopallad rozproszony na miedzi elektrolitycznej. Wykazano aktywność otrzymanego katalizatora w szeregu reakcji Sonogashiry z użyciem jodków i bromków arylowych. W toku dalszych badań określono wpływ różnych rozpuszczalników na przebieg reakcji. Dużą uwagę zwrócono na możliwość prowadzenia reakcji w środowisku wodnym. Wykazano możliwość prowadzenia wybranych reakcji Sonogashiry, w szczególności sprzęgania jodobenzenu z fenyloacetylenem także w nieobecności surfaktantów. Ważny obszar badań poświęcono próbom potwierdzenia (lub wykluczenia) heterogenicznego mechanizmu badanej reakcji. Należy podkreślić, że problem ten jest szeroko dyskutowany w literaturze naukowej i praktycznie potwierdzenie homo- lub heterogenicznego mechanizmu (lub obu mechanizmów) powinno być wykonane dla każdego badanego układu katalitycznego. W pracy wykonano badania wymywania palladu

z powierzchni katalizatora, testy reakcji po filtracji na gorąco mieszaniny reakcyjnej filtrem membranowym oraz badania recyklingu katalizatora. Otrzymane wyniki nie dają jednoznacznej odpowiedzi. Oczekiwałam szerszego ich skomentowania w pracy. Być może pomocny okazałby się test zatrucia katalizatora rtęcią. W tym kontekście także rola fosfiny, której obecność wpływa na wzrost aktywności katalizatora wymagałaby szerszego skomentowania.

Właściwości katalityczne otrzymanego nanokatalizatora zostały zbadane także dla innych, wybranych reakcji sprzęgania. Nie stwierdzono aktywności katalitycznej dla reakcji sprzęgania Glasera, sila-Sonogashiry, Ullmanna oraz Hecka. Pozytywne wyniki uzyskano dla reakcji Cadiota-Chodkiewicza oraz dla reakcji addycji azydków organicznych z alkinami.

W czasie prowadzonych badań zidentyfikowano wpływ jakości stosowanych odczynników na aktywność otrzymanego nanokatalizatora. To bardzo ważna obserwacja. W dysertacji mgr Korzec przedstawił propozycję tłumaczącą wysoką aktywność katalizatora Pd_{NP}/Cu. Wg propozycji warstwa tlenku obecna na powierzchni palladu zapobiega aglomeracji nanocząstek i związanemu z tym spadkowi aktywności. Nie znalazłem informacji czy udało się uzyskać powtarzalność syntezy aktywnego katalizatora poprzez kontrole czystości odpowiednich reagentów.

Bardzo solidnym zwieńczeniem omówienia wyników jest rozdział poświęcony badaniu powierzchni otrzymanego, aktywnego katalizatora (tj. nanocząstek palladu rozproszonych na miedzi elektrolitycznej). Na podkreślenie zasługuje znajomość i umiejętność wykorzystania przez doktoranta różnorodnych metod do charakteryzacji badanych preparatów. Uzyskano bogaty zestaw danych analitycznych, takich jak rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS), skaningowa mikroskopia elektronowa, transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), oraz dyfraktometria rentgenowska (XRD). Uzyskane dane zostały klarownie przedstawione i dostarczają niezbędnej wiedzy na temat katalizatora. Wyniki potwierdzają obecność faz tlenkowych, w szczególności PdO, które w myśl przedstawionego wcześniej przez doktoranta mechanizmu mogą mieć wpływ na aktywność katalizatora poprzez zapobieganie aglomeracji palladu.

Obszerna część badań prowadzonych w ramach realizacji pracy koncentrowała się na próbach zastosowania opracowanych procedur w syntezie bloków budulcowych. Doktorant wykazał, że opracowane procedury mogą być z powodzeniem wykorzystane do syntezy produktów o potencjalnych zastosowaniach w farmacji. Wykonane pomiary analityczne wykazały, że otrzymane produkty po prostym doczyszczeniu pod względem zawartości metali spełniają stosowne normy UE.

W tej części pracy doktorant opisał ponadto procedurę syntezy i właściwości pochodnych styrylochinoliny, które znajdują zastosowanie jako barwniki fluorescencyjne. Szczegółowe badania przeprowadzono dla dwóch wybranych związków. Wykonano badania toksyczności wybranych pochodnych w stosunku do ludzkich fibroblastów (GM 07942) oraz komórek raka gruczołowego jelita grubego (HCT116) nie stwierdzając aktywności biologicznej ani

toksyczności w stosunku do zdrowych komórek ludzkich. Domyślam się, że badania te wykonano w ramach współpracy z pracownią specjalistyczną. Wykonano ponadto badania podstawowych właściwości fizykochemicznych otrzymanych pochodnych styrylochinoliny. Właściwości fizykochemiczne i toksykologiczne związków umożliwiły zastosowanie ich do obrazowania struktur biologicznych. Wstępne eksperymenty wykazały duży potencjał aplikacyjny badanej grupy związków. W celu pogłębienia opisu właściwości fotofizycznych wykonano obliczenia teoretyczne TD-DFT. Na ich podstawie wskazano kierunek dalszej modyfikacji barwników. Atrakcyjne właściwości fotochemiczne jednej z badanych styrylochinolin (w szczególności wysoka wydajność kwantowa fluorescencji oraz wysokie przesunięcie Stokesa) skłoniły doktoranta do wykonania dalszych badań tej pochodnej. Badania prowadzono we współpracy z Zakładem Chemii Polimerów UŚ oraz Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN. Wykonano badania właściwości termicznych (DSC oraz TGA), właściwości optycznych (absorpcyjnych i fotoluminescencyjnych) oraz elektrochemicznych (voltamperometria cykliczna). Zbadano powierzchniowe struktury warstw za pomocą mikroskopii sił atomowych oraz sporządzono charakterystyki prądowo-napięciowe urządzeń (diod) otrzymanych z użyciem wybranej styrylochinoliny. Udało się uzyskać emisję światła o barwie niebieskiej.

W części eksperymentalnej doktorant na 23 stronach umieścił niezbędne informacje dotyczące używanych odczynników i rozpuszczalników, procedury syntezy kompleksów oraz procedury testów katalitycznych a także procedury syntezy pochodnych chinoliny. Dane te zostały solidnie opracowane i przedstawione w przejrzysty sposób. Ta część pracy zakończona zwięzłym podsumowaniem, w którym autor w przemyślany sposób przedstawia najważniejsze osiągnięcia pracy.

Mimo, że przedstawiona do recenzji praca jest starannie napisana i ilustrowana dużą liczbą rysunków i schematów, nie uniknięto dość licznych błędów językowych i typograficznych. Sugeruje to zbyt pospieszną edycję rozprawy. Dostrzeżone błędy nie wpływają na wartość merytoryczną i moją wysoką ocenę pracy.

Za najważniejsze osiągnięcia pracy uważam wykazanie, że w wyniku przeniesienia nanometalu z nośnika pośredniego (krzemionki) na końcowy można otrzymać nanomateriały charakteryzujące się wysoką aktywnością katalityczną, wykazanie wysokiej aktywności katalitycznej nanopalladu naniesionego na miedź elektrolityczną w reakcjach Sonogashiry, Cadiota-Chodkiewicza oraz cykloaddycji Huisgena, wykazanie możliwości zastosowania otrzymanego katalizatora ($\text{Pd}_{\text{NP}}/\text{Cu}$) do syntezy bloków budulcowych dla syntezy organicznej oraz wykazanie zalet takiego rozwiązania w porównaniu z innymi procedurami. Ważnym osiągnięciem pracy jest otrzymanie pochodnych styrylochinoliny oraz ich zastosowanie jako barwników fluorescencyjnych.

Uzyskany w pracy materiał eksperymentalny jest bogaty. Efektem prowadzonych przez doktoranta badań jest współautorstwo czterech publikacji, dwóch udzielonych patentów, trzech zgłoszeń patentowych oraz 14 komunikatów na krajowych

i międzynarodowych konferencjach naukowych. Ścisłe związane z tematyką rozprawy są wyniki zawarte w prestiżowym Journal of Catalysis (IF = 7,35) oraz solidnym PloS One (IF = 3,23).

Na podkreślenie zasługuje umiejętność doktoranta wykorzystania do charakteryzacji otrzymanych przez siebie preparatów szeregu metod analitycznych, których dostępność wymagała współpracy z instytucjami lub laboratoriami zewnętrznymi. Dzięki wykorzystaniu zaawansowanych metod analitycznych praca znacząco zyskała na wartości.

Podsumowując stwierdzam, że mgr Korzec w swojej pracy doktorskiej przedstawił bogaty materiał eksperymentalny stanowiący rozwiązanie problemu naukowego. W pełni osiągnął zaplanowane cele pracy. W zakresie podjętych przez doktoranta badań uzyskane wyniki poszerzają dotychczasową wiedzę.

Stwierdzam, że przesłana mi do recenzji praca doktorska mgr Mateusza Korca odpowiada warunkom określonym 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. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.). Wnoszę o dopuszczenie mgr Mateusza Korca do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Poznań, 22 czerwca 2016 roku

Cezary Pietruszka