

Dr hab. Małgorzata Karolus

Chorzów, 17.04.2019

Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski

ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów

tel.: (+48) 32 3497 520

e-mail: karolus@us.edu.pl

**Recenzja pracy doktorskiej Pani Barbary Bożek,
pt.: *Nowe polioksowiązki molibdenu (VI) jako katalizatory w reakcjach
utleniania.***

Tematyka pracy doktorskiej Pani Barbary Bożek, pt.: *Nowe polioksowiązki molibdenu (VI) jako katalizatory w reakcjach utleniania*, dotyczy kompleksowej analizy strukturalnej i fizykochemicznej nowych związków. Polioksometalany (POM) otrzymane i scharakteryzowane w niniejszej pracy, ze względu na swoje interesujące właściwości znajdują zastosowania w inżynierii krystalicznej, optyce, medycynie oraz katalizie. Dlatego też wybór tematyki rozprawy uważam za trafny i wpisujący się w nowoczesny nurt badań.

W celu realizacji założeń pracy, Pani Barbara Bożek wykonała szereg syntez, pomiarów i analiz, które prezentuje w kolejnych rozdziałach swojej pracy.

Przedstawiona rozprawa podzielona jest klasycznie na dwie części. W pierwszej literaturowo-teoretycznej, Autorka charakteryzuje typowe związki molibdenu (rozdział 1), opisuje podstawowe zagadnienia dotyczące teorii dyfrakcji promieni rentgenowskich w badaniach materiałów poli- i monokrystalicznych oraz przedstawia założenia stosowanych w pracy metod wykorzystywanych do rozwiązywania struktur. I tak, w rozdziale 2 porusza podstawowe informacje z zakresu krystalografii i dyfrakcji, a w rozdziale 3 Autorka szczegółowo opisuje metody służące do rozwiązywania struktur, tj. metody bezpośrednie, metodę Pattersona, Monte Carlo, metodę pseudoatomów i symulowanego wyżarzania. Warto tutaj wspomnieć, że w rozdziale tym Autorka wykazuje się umiejętnością bardzo rzetelnej i przejrzystej prowadzonej charakterystyki zarówno podstawowych zagadnień dotyczących dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, jak i – z natury swej – bardziej zawiłych i skomplikowanych teorii i modeli prowadzących do rozwiązania struktury krystalograficznej.



Druga część, doświadczalna, poświęcona jest prezentacji własnych wyników syntez, badań, analiz i podsumowaniu. Celem pracy przedstawionym w rozdziale 5 (str. 62), jest synteza i charakterystyka fizykochemiczna i strukturalna nowych związków chemicznych typu polioksometalanów i izopolimetalanów oraz zbadanie ich właściwości katalitycznych w reakcjach utleniania.

Syntezę badanych związków przeprowadzono czterema wybranymi metodami, uzyskując ostatecznie związki:

- polioksomolibdeniany amin,
- polioksomolibdeniany amino naftalenów,
- tlenki hybrydowe i
- polioksomolibdeniany metali przejściowych (Co, Cu, Ni, Ag, Zn).

Do opracowania charakterystyki właściwości fizykochemicznych otrzymanych związków zastosowano techniki badawcze takie jak: spektroskopia w podczerwieni (IR), badania stabilności termicznej XRPD, chromatografię gazową, skaningową mikroskopię elektronową (SEM), rentgenowską analizę strukturalną (XRD) w odniesieniu zarówno do poli- jak i monokryształów.

Wszystkie otrzymane związki Autorka poddała testom katalitycznym. W tym celu przeprowadziła reakcję katalitycznego utleniania cyklooktanu i cyklooktenu z użyciem otrzymanych związków w charakterze katalizatorów (reakcje opisano odpowiednio w rozdziałach 5.2.1 i 5.2.2). Wyniki dla wszystkich badanych materiałów Autorka prezentuje konsekwentnie w kolejnych rozdziałach 6 – 9, wg następującego schematu: opis syntezy, tabela z wyznaczonymi przez siebie parametrami strukturalnymi otrzymanego związku, wizualizacja otrzymanej struktury, wyniki testów katalitycznych i krótkie podsumowanie.

Praca kończy się rozdziałem, w którym Autorka podsumowuje otrzymane wyniki. Autorka zamieszcza również, typowo dla tego typu prac, wykazy cytowanej literatury, stosowanych skrótów, zamieszczonych tabel i rysunków. Dodatkowo pracę wzbogaca rozdział „Uzupełnienie” (str.150), w którym zamieszczono szereg tabel i rysunków przedstawiających m. in. długości wiązań dla rozwiązanych struktur (tabele 23-32), dane krystalograficzne dla struktury $WO_3(C_3H_{10}N_2)$ (tabela 33), wizualizację odległości między łańcuchami dla trimolibdianów i odległości między warstwami dla pentamolibdenianów (rys. 78-79) oraz obrazy SEM i wyniki EDX dla molibdenianów cynkowo-kobaltowych (rys. 80-83).

Praca liczy 165 strony, zawiera 83 rysunki, 33 tabele i wskazuje na cytowania 118 pozycji literaturowych, w tym głównie są to podręczniki i artykuły z wysoko punktowanych czasopism o zasięgu międzynarodowym. Autorka cytuje również własny artykuł [6].

Stronę merytoryczną pracy oceniam pozytywnie, aczkolwiek Autorka nie ustrzegła się pewnych niedociągnięć i drobnych błędów redakcyjnych, których szczegółowo tutaj nie wymieniam z uwagi na ich małe znaczenie (uwagi zaznaczono w tekście pracy).

Oprócz wspomnianych niewielkich zastrzeżeń, komentarza w moim odczuciu wymaga kompletność prezentowanej pracy.

- Autorka charakteryzuje w części literaturowej typowe związki molibdenu. Nie precyzuje jednak co było motywacją do wyboru do badań takich właśnie związków.

- W pracy wydaje się też brakować szerszego podsumowania, które prowadziłyby do wykrystalizowania ogólnych wniosków. Podrozdział „Podsumowanie wyników” (str. 135) jest w zasadzie krótkim streszczeniem pracy, co skutkuje tym, iż praca ma wydźwięk suchego raportu z wykonanych badań. Częstkowe podsumowania umieszczone pod każdym z rozdziałów są oczywiście istotne, ale dla uwypuklenia najważniejszych osiągnięć pracy, warto byłoby jednoznacznie sformułować i podać w punktach wnioski wynikające z całości przeprowadzonych badań, i które dotyczyłyby warunków syntezy i możliwości zastosowania otrzymanych związków jako katalizatorów, etc.

- Autorka umieściła w pracy rozdział „Wykaz skrótów”, jednakże odnosi się on jedynie do stosowanej symboliki i nazewnictwa związków chemicznych. Zwykle w tego typu pracach w „Wykazie” wyjaśnia się również skróty charakteryzujące stosowane metody eksperymentalne i analityczne.

Przedstawione uwagi krytyczne mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na ogólną pozytywną ocenę merytoryczną pracy doktorskiej Pani Barbary Bożek. Ilość cennych informacji teoretycznych i rzetelnie opisanych wyników własnych potwierdza, że Autorka dogłębnie przestudiowała literaturę i swobodnie porusza się w tematyce dotyczącej właściwego doboru materiału badań i wyboru odpowiedniej metody ich syntezy. Autorka posiada również umiejętność wyboru i zastosowania właściwych metod pozwalających na rozwiązanie struktury otrzymanych nowych związków. W podsumowaniu należy też stwierdzić, że Pani Barbara Bożek otrzymała wartościowe wyniki, wykazała się umiejętnością prawidłowego zaprojektowania i wykonania eksperymentów, interpretacji uzyskanych

wyników oraz wyciągnięcia odpowiednich wniosków pozwalających na opracowanie pełnej charakterystyki strukturalnej i fizykochemicznej otrzymanych związków.

Za szczególnie interesujące osiągnięcia pracy uważam:

- zoptymalizowanie metod syntezy wybranych polioksometalatów,
- rozwiązanie struktur i przedstawienie ich modeli w formie tabel z przytoczonymi parametrami strukturalnymi oraz wizualizacja tychże struktur,
- zbadanie właściwości katalitycznych otrzymanych związków.

W związku z powyższym w stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych i wnioskuję o dopuszczenie Pani Barbary Bożek do publicznej obrony przed Radą Naukową Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

Wojciech Kowalski