



Kraków, dnia 29 marca 2019 r.

## RECENZJA

### rozprawy doktorskiej mgr Barbary Bożek

#### pt. „Nowe polioksowiazki molibdenu (VI) jako katalizatory w reakcjach utlenienia”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Barbary Bożek zatytułowana *Nowe polioksowiazki molibdenu (VI) jako katalizatory w reakcjach utlenienia*, przygotowana pod kierunkiem prof. dr hab. Wiesława Łasochoy w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk, łączy elementy poznawcze z obszaru badań rentgenostrukturalnych oraz katalizy heterogenicznej. Autorka wyznaczyła sobie jako cel zsyntetyzowanie kilku rodzin polioksomolibdenianów zawierających różne aminy alifatyczne i aromatyczne, które po szczegółowym opisie strukturalnym testowała jako katalizatory w procesach selektywnego utlenienia cyklooktanu oraz epoksydacji cyklooktenu, wytypowanych jako reakcje modelowe. Połączenie tych wątków należy uznać za niezwykle trafne, gdyż katalizatory molibdenowe zaliczane są od dawna do bardzo obiecujących układów pozwalających na selektywną konwersję węglowodorów opartą na insercji atomów tlenu do cząsteczki organicznej. Niemniej jednak nadal poszukiwane są materiały zawierające molibden, które spełniałyby wymagania stawiane przez technologię w odniesieniu do aktywności i selektywności, choćby w kontekście poprowadzenia procesu bez udziału rozpuszczalnika, czy wygenerowania stereoselektywności.

Pracę doktorską Pani mgr Barbary Bożek otwiera obszerny wstęp literaturowy, w którym Autorka przedstawiła liczne struktury polioksomolibdenianów zawierających kationy organiczne, które opisano dotychczas w literaturze przedmiotu. Zebrane w Tabeli 1 przykłady budowy różnych związków molibdenianowych są doskonałym wprowadzeniem w zakres pracy i pozwalają czytelnikowi odnaleźć się w zawiłym świecie struktur polioksometalanowych (POM). Doktorantka przedstawia podstawowe jednostki strukturalne oraz ich możliwe aranżacje przestrzenne, nie ograniczając się jedynie do typowych przedstawicieli polioksomolibdenianów, ale zarysowując nadto formację układów hybrydowych, w których polimeryczny tlenek molibdenu zostaje połączony z diamina

poprzez atomy azotu. W dalszej części literaturowej rozprawy Autorka ucieka w stronę zagadnień związanych z badaniami strukturalnymi, opartymi na zastosowaniu metody dyfrakcji promieniowania X, którym poświęca 37 stron manuskryptu. Jeśli wziąć pod uwagę, że całość wstępu liczy 53 strony odnieść można wrażenie niezrównoważenia omawianych zagadnień z wyraźnym wskazaniem na metody dyfrakcyjne jako wątek nadrzędny. Nie wypowiadam tego jako zarzut w kierunku Autorki, która z techniki dyfrakcji rentgenowskiej uczyniła podstawowe narzędzie do poznania struktury syntetyzowanych obiektów (posługuje się nim *notabene* w sposób perfekcyjny). Można było jednak wprowadzić w krąg omawianych we wstępie problemów krótki choćby przegląd literatury odnoszący się do możliwości użycia katalizatorów molibdenowych w procesach selektywnego utlenienia węglowodorów. Pomimo krótkich wzmianek na ten temat na stronach 20 i 22, punkt ten dotyka swoistego rodzaju deficytu informacyjny. W konsekwencji utrudnia to porównanie badanych w pracy układów molibdenianowych z katalizatorami opisanymi w literaturze, np. kompleksami Mo, układami MOF zawierającymi Mo, cząstkami tlenków  $\text{MoO}_x$  osadzonymi na porowatych nośnikach, hierarchicznymi strukturami  $\text{MoO}_x$ , czy w końcu polioksomolibdenianami, które były już w tej roli testowane przez innych badaczy.

Prace syntetyczne Doktorantki oparte zostały na bardzo spójnej strategii działania wodnym roztworem odpowiedniej aminy na kwas molibdenowy  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , bądź tlenek molibdenu  $\text{MoO}_3$ . Podejście to pozwoliło przy doborze właściwych warunków (temperatury, pH, czasu syntezy) wytworzyć różne fazy krystaliczne, wśród których udało się zidentyfikować i szczegółowo przeanalizować nieopisywane dotąd struktury, co można zaliczyć do największych osiągnięć przedłożonej rozprawy doktorskiej. Posługując się roztworami metyloaminy oraz różnych pochodnych aniliny (w tym dimetylowych), uzyskano po raz pierwszy: (i) trimolibdenian amonowo-metyloamoniowy  $\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot (\text{NH}_4) \cdot (\text{NH}_3\text{CH}_3)$  zbudowany z zygakowatych łańcuchów  $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$  tworzących agregaty o morfologii cienkich igieł, widocznych na obrazach SEM, (ii) pentamolibdenian 2,5-dimetyloaniliny  $\text{Mo}_5\text{O}_{16} \cdot 2(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N})$  o budowie warstwowej, uformowanej przez oktaedry  $\text{MoO}_6$  połączone krawędziami i narożami, z ziarnami w postaci płytek, oraz (iii) oktamolibdenian 2,6-dimetyloaniliny  $\text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot 4(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N})$  o strukturze ażurowej, w której ułożone równolegle klastry oktamolibdenianowe otoczone są kationami aminowymi. W odniesieniu do ostatniej z wymienionych struktur brakło w pracy dokumentacji w postaci zdjęć SEM, co uniemożliwiło określenie morfologii. Autorka nie zaprezentowała ponadto stabilności termicznej zrealizowanych poprzez wykonanie serii pomiarów dyfrakcyjnych preparatu poddanego wygrzewaniu w podwyższonych temperaturach. Podobne testy zostały przeprowadzone dla faz trimolibdenianu amonowo-metyloamoniowego oraz

pentamolibdenianu 2,5-dimetyloaniliny, co ułatwiło znakomicie dyskusję odporności na działanie ciepła, tak istotną z punktu widzenia stabilności w trakcie testów katalitycznych.

Osobny rozdział w pracy tworzy opis wyników otrzymanych dla układów molibdenianowych zsyntetyzowanych w obecności 1- lub 2-aminonaftalenu. Autorka w tym przypadku nie wskazała temperatury, w której przeprowadzono syntezy. Jakakolwiek by ona nie była, odnotowano jednak pomysłną preparatykę: oktamolibdenianu 1-aminonaftalenu  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{C}_{10}\text{NH}_9)_4$  oraz dwóch odmian oktamolibdenianu 2-aminonaftalenu  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{C}_{10}\text{NH}_{10})_4(\text{C}_{10}\text{NH}_9)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{C}_{10}\text{NH}_{10})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Określenie struktury otrzymanych molibdenianów monoaminonaftalenów oparto na pomiarach zarówno mono-, jak polikryystalicznych (brak możliwości syntezy monokryształów o odpowiedniej wielkości).

Bardzo ciekawą grupą związków przygotowanych w ramach recenzowanej pracy doktorskiej są tlenki hybrydowe stanowiące wynik reakcji pomiędzy  $\text{MoO}_3$  a ligandem diaminowym, w roli którego wykorzystano 1,2-diaminoetan, 1,2-diaminopropan oraz 1,3-diaminopropan. Dla ligandów zawierających podstawniki aminowe w pozycjach 1 i 2 otrzymano produkty  $\text{MoO}_3(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)$  oraz  $\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)$  w postaci izolowanych łańcuchów oktaedrów  $\text{MoO}_4\text{N}_2$ , podczas gdy użycie 1,3-diaminopropanu poskutkowało utworzeniem połączeń jonowych  $\text{MoO}_4(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2)$  zawierających tetraedry  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Autorka przebadła morfologię zsyntetyzowanych materiałów oraz ich stabilność termiczną.

Wymienione powyżej grupy związków Doktorantka przetestowała w roli katalizatorów konwersji cyklooktanu i cyklooktenu. Głównym celem tych badań było zdefiniowanie ich aktywności i selektywności. Dyskusję wzbogacono jednak również o wyniki charakterystyki materiałów po przeprowadzonych testach katalitycznych celem określenia ich stabilności. Badania te oparto na technice prozkowej dyfrakcji rentgenowskiej, skaningowej mikroskopii elektronowej oraz spektroskopii w podczerwieni. W odniesieniu do stabilności, wykluczono w praktyce możliwość użycia molibdenianów monoaminonaftalenów. Najbardziej obiecujące wyniki zebrano natomiast dla tlenków hybrydowych, w szczególności w reakcji epoksydacji cyklooktenu prowadzonej w obecności  $\text{H}_2\text{O}_2$  jako utleniacza w temperaturze  $70^\circ\text{C}$ .

Szeroka paleta utworzonych połączeń, w których jony molibdenu obecne są w różnych otoczeniach chemicznych, otwiera przestrzeń do bardziej zaawansowanych analiz dotyczących mechanizmów konwersji węglowodorów. Po wykluczeniu czynników dyfuzyjnych, które rzecz jasna mogą wpływać na zniekształcenie otrzymanych wyników kinetycznych, można byłoby pokusić się, przy użyciu odpowiednio dobranego warsztatu technik eksperymentalnych oraz metod obliczeniowych, o pogłębioną dyskusję nad rolą molibdenowych centrów aktywnych. Tak sformułowane wyzwania mogą być wskazówką dla Autorki do poprowadzenia dalszych badań z użyciem zaplecza, które do tej pory zbudowała.

Zaprezentowana praca z pewnością przynosi kilka wniosków, istotnych z punktu widzenia katalizy, ale budzi pewien niedosyt. Pokazana w rozprawie relacja pomiędzy aktywnością katalityczną a uporządkowaniem dalekiego zasięgu jest tak naprawdę początkiem poznania właściwych cech warunkujących uznanie danego materiału za obiecujący katalizator. Wyrażona tu przez siebie podpisano uwaga nie ma charakteru krytycznego, gdyż doceniam ogrom pracy i ważność dokonania Autorki. Pisząc powyższe słowa chciałem tylko zasygnalizować fakt, że akcent omawianej rozprawy położony jest zdecydowanie na określeniu możliwości syntezy nowych związków polimolibdenianowych z bardzo dokładnym opisem otrzymanych struktur przy użyciu metod dyfrakcyjnych. Zgromadzony materiał doświadczalny posiada jednak duży potencjał z punktu widzenia badań katalitycznych, który można byłoby właściwie wykorzystać.

Na końcu pracy Autorka rozszerzyła jeszcze nieco obszar poszukiwań opisując wyniki badań nad syntezą, strukturą oraz właściwościami katalitycznymi układów polioksometalanych podstawianych innymi metali przejściowymi. Dyskusję rozpoczęto od połączeń hybrydowych, w których w miejsce  $\text{MoO}_3$  użyto  $\text{WO}_3$  pozostawiając wykorzystywane uprzednio ligandy diaminowe. Preparat krystaliczny otrzymano jedynie w przypadku zastosowania 1,2-diaminopropanu. Materiał ten, izostrukuralny z  $\text{MoO}_3(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)$ , okazał się jednak bardzo mało aktywny w utlenieniu cyklooktanu, jak również w epoksydacji cyklooktenu, niezależnie od rodzaju użytego utleniacza – wodoronadtlenku tert-butylu lub nadtlenku wodoru. Dodatkowo, Doktorantka zsyntetyzowała serię molibdenianów metali – miedzi, kobaltu, niklu, srebra oraz cynku. Wykazata, iż szczególnie w przypadku połączeń z kobaltem uzyskać można wysokie stopnie przereagowania cyklooktanu. Wobec braku charakterystyki oraz odpowiednio poprowadzonych testów katalitycznych pojawia się jednak pytanie o właściwe zdefiniowanie centrum aktywnego reakcji. Czy jest ono związane z anionami  $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$ , czy też z kationami  $\text{Co}^{n+}$ , które też znane są z literatury jako wysoko aktywne w procesach utlenienia węglowodorów?

Na uznanie zasługuje fakt, iż wyniki badań przeprowadzonych przez Panią mgr Barbarę Bożek w ramach zrealizowanej pracy doktorskiej zostały wykorzystane do przygotowania publikacji, która ukazała się drukiem w jednym z bardziej prestiżowych czasopism związanych tematycznie z katalizą – *Applied Catalysis A: General*. W publikacji zaprezentowano aktywność różnych katalizatorów hybrydowych zsyntetyzowanych na bazie  $\text{MoO}_3$  oraz amin alifatycznych i aromatycznych w reakcjach epoksydacji olefin. Pani mgr Bożek jest pierwszą autorką omawianej pracy, co wskazuje jednoznacznie na jej aktywną rolę w powstaniu manuskryptu.



Do obowiązków recenzenta, oprócz oceny warstwy merytorycznej dzieła, należy również odniesienie się do formy prezentacji. W przypadku pracy doktorskiej przedstawionej przez Panią mgr Barbarę Bożek trudno byłoby pisać w tym zakresie o obowiązku. Autorka zredagowała swoją rozprawę bardzo starannie, używając przejrzystego, naukowego języka oplatającego doskonale wyedytowaną szatę graficzną, w szczególności w przypadku zaprezentowanych struktur, które są bardzo czytelne i nie budzą najmniejszych kontrowersji. Układ rozprawy pozostaje bardzo konsekwentny. Klasyczny porządek prezentacji treści wzbogacono o kilka części ułatwiających czytelnikowi przemieszczanie się po całości pracy, jak np. zamieszczony na końcu spis tabel i rysunków, jak również wyekstrahowany z całości materiał obliczeniowy przedstawiający szczegółowo parametry strukturalne badanych faz polioksomolibdenianowych. Niewielkie zdziwienie w tym zakresie może budzić jedynie umieszczenie danych krystalograficznych dla fazy  $\text{WO}_3(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)$  w *Uzupelnieniu*, a nie konsekwentnie, jak w przypadku pozostałych materiałów, w części poświęconej omówieniu jej syntezy i struktury. Edytując rozprawę Autorka nie ustrzegła się od popełnienia nielicznych błędów. Pomijając kwestię omyłek pisarskich, których koncentracja nie przekracza normy jednego błędu na stronę wyedytowanego tekstu, a zatem nie stanowi zauważalnego obciążenia dla studiującego zawartość pracy, chciałbym się odnieść do dwóch drobnych. Na Rysunku 32 zaprezentowanym na stronie 64 błędnie przypisano produkty reakcji. Na stronie 107 Autorka definiuje znaczenie skrótu R, rozumianego zgodnie z Rysunkiem 62 jako rodzaj łącznika pomiędzy atomami węgla w cząsteczce diaminy wiążącymi grupy  $-\text{NH}_2$ . Należy jednak zwrócić uwagę, że wśród trzech diamin wykorzystanych w pracy brakuje takich, które spełniałyby postulowany w linii 6 na stronie 107 wzór  $-\text{C}_2\text{H}_4-$ .

Wzmiankowane w niniejszej recenzji niedoskonałości rozprawy, których nie sposób się ustrzec choćby ze względu na rozległość przygotowanego dzieła oraz różne punkty widzenia prezentowane przez wnikliwych czytelników, stanowiące ważne element dyskursu naukowego, nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny pracy doktorskiej Pani mgr Barbary Bożek. Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa zatytułowana *Nowe polioksoszwiazki molibdenu (VI) jako katalizatory w reakcjach utlenienia* spełnia wymagania stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym. Przedkładam zatem wniosek o dopuszczenie Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Piotr Kuśtrowski

