



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



Dr hab. Michał Bystrzejewski, prof. ucz.
Wydział Chemii
Uniwersytet Warszawski

Warszawa, dnia 29 sierpnia 2019 r.

Recenzja pracy doktorskiej mgr. Roberta Czochary „Otrzymywanie, stabilność termiczna oraz właściwości antyoksydacyjne funkcjonalizowanych pochodnych fullerenu C₆₀”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Roberty Czochary stanowi podstawę w procedurze nadania stopnia doktora nauk chemicznych. Praca została wykonana pod kierownictwem prof. dr hab. Grzegorza Litwinienko z Pracowni Technologii Organicznych Materiałów Funkcjonalnych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Oryginalne wyniki przedstawione w rozprawie nawiązują i są kontynuacją prac badawczych prowadzonych i intensywnie rozwijanych przez promotora.

Sformułowanym celem niniejszej pracy doktorskiej jest synteza i określenie aktywności antyoksydacyjnej pochodnych fullerenu C₆₀. Prace badawcze podzielono na dwie części, tj. (i) syntezę ośmiu pochodnych fullerenu C₆₀, oraz (ii) badania właściwości antyutleniającej zsyntezowanych pochodnych w odniesieniu do kilku matryc organicznych różniących się budową strukturalną. Pierwsza część prac badawczych obejmowała aspekty syntetyczne oraz analizę chemiczno-strukturalną otrzymanych pochodnych. Druga część pracy skupiona była na zastosowaniu analizy termicznej oraz na pomiarach zmian ciśnień parcjalnych tlenu.

Rozprawa doktorska jest obszerna, gdyż liczy 179 stron. Należy podkreślić, że praca została napisana przy użyciu czcionki o rozmiarze 10, co spowodowało niejako jej kompresję. Praca jest podzielona w klasyczny sposób na: (i) część teoretyczną (38 stron), (ii) część eksperymentalną (102 strony), (iii) wnioski końcowe, (iv) spis literatury, (v) załącznik z widmami NMR, krzywymi termogravimetrycznymi sfuncjonalizowanych fullerenów i ich prekursorów oraz (vi) wydruki opublikowanych prac mgr Roberta Czochary. Ta ostatnia pozycja obejmuje 5 pozycji. Należy podkreślić, że p. Czochara we wszystkich pracach jest pierwszym autorem. Pokazuje to, że prace te powstały w oparciu o wyniki badań zrealizowanych głównie przez doktoranta. Prace te zostały opublikowane w 3 bardzo dobrych czasopismach naukowych (Carbon, IChE, RSC Advances). Dwie

pozostałe prace zostały wydrukowane w czasopiśmie o mniejszym współczynniku oddziaływania (Bulgarian Chemical Communications). Pan Czochara jest także współautorem polskiego zgłoszenia patentowego. Szkoda, że tekst zgłoszenia (lub chociaż jego streszczenie) nie zostało uwzględnione w załączniku. Chcę w tym miejscu podkreślić, że doktorant jest współautorem dwóch innych bardzo dobrych prac, o których nie wspomina w rozprawie. Na uwagę zasługuje fakt, że przeprowadzone badania zostały częściowo sfinansowane z grantu IUVENTUS PLUS, który był realizowany w latach 2013-2015.

Praca jest napisana starannie i zawiera niewielką ilość błędów stylistycznych. Autor konsekwentnie i poprawnie stosuje czasy i szyki gramatyczne. Na pochwałę zasługuje „zalamowana wkładka” przedstawiająca sfunkcjonalizowane fullereny oraz wzory strukturalne związków będących substratami do syntezy przedmiotowych pochodnych. Ułatwia to lekturę obszernej rozprawy.

Rozprawa rozpoczyna się streszczeniem (w wersji polskiej i angielskiej) po którym następuje wstęp przedstawiający motywację i cel badań. We wstępie mgr Czochara formułuje hipotezę i problem badawczy, który dotyczy próby poprawienia właściwości antyoksydacyjnych fullereny C₆₀ poprzez funkcjonalizację powierzchniową pochodnymi fenolowymi. Używa przy tym sformułowania, że „właściwości takich pochodnych powinny być sumą właściwości cząsteczek je tworzących”. Nie zgadzam się z takim sformułowaniem. W chemii bardzo rzadko mamy do czynienia z takimi uproszczeniami i addytywnością „właściwości fizykochemicznych”. Addytywność jest cechą przede wszystkim wielkości fizycznych czy termodynamicznych, np. masa, energia, ładunek elektryczny czy objętość (choć nie zawsze). Dla zagadnień chemicznych, czyli w sytuacji gdy przebiega reakcja chemiczna i towarzyszy temu wymiana masy i energii, należałoby się posługiwać bardziej poprawnym pojęciem (nota bene fizycznym) „wypadkowa”.

W rozdziale I.1 p. Czochara opisuje są fullereny. Skupia się na najistotniejszych aspektach strukturalnych, charakterystyce fizykochemicznej, aromatyczności, rozpuszczalności fullerenów w różnych cieczach. Wspomina na stronie 7, że cząsteczka fullereny C₆₀ zbudowana jest z dwudziestu ścian. Kilka akapitów niżej czytelnik dowiaduje się, że jednak cząsteczka tego fullereny zawiera 32 ściany. Z czego wynika ta rażąca niejednoznaczność? Należy także odnieść do jednostki objętości cząsteczki fullereny, którą doktorant wyraża w pozaukładowych „mL”. Konsekwentnie należałoby używać Angstromów. Bardzo skrótowo zostały przedstawione metody otrzymywania fullerenów - cały opis zawiera się trzech zdaniach. Zupełnie niedopuszczalne jest użycie sformułowania „spalania

grafitu” w odniesieniu do metody elektrołukowej. Spalanie implikuje gazyfikację i powstawanie tlenków węgla z grafitu, a nie fullerenów. Współczesne metody wielkoskalowej syntezy fullerenów bazują na procesach półspalania (niepełnego spalania), a nie spalania toluenu jak opisuje to Autor rozprawy. Na stronach 11-18 mgr Czochara szczegółowo przedstawia reaktywność fullerenów. Najwięcej uwagi, co jest zrozumiałe i słuszne, poświęca funkcjonalizacji egzohedralnej. Przedstawia w sposób jasny i syntetyczny najważniejsze reakcje, które umożliwiają otrzymywanie sfuncjonalizowanych fullerenów. Z należytą starannością opisuje reakcje cykloaddycji (włączając w to reakcję Prato). Szkoda, że Autor nie zasygnalizował (choćby skrótowo), że reakcja Prato jest z powodzeniem wykorzystywana do powierzchniowej funkcjonalizacji znacznie większych nanostruktur węglowych (nanorurki jedno- i wielościennie, grafen i few-layer graphene, węglowe kropki kwantowe). W podrozdziale opisującym reaktywność fullerenów zabrakło także odniesienia do reakcji sieciowania i spolimeryzowanych fullerenów.

Podrozdział I.2 wprowadza czytelnika we właściwości antyoksydacyjne fullerenu C_{60} . Autor rozpoczyna od przedstawienia mechanizmu autooksydacji i odpowiedniego opisu termodynamiczno-kinetycznego. W opisie pojawiają się dwa niezręczne sformułowania, a mianowicie negatywna wartość entalpii swobodnej i retardanty. Recenzent sugeruje używanie polskich odpowiedników, tj. odpowiednio ujemna i opóźniacz. W dalszej części Autor opisuje wpływ struktury antyoksydantów na inhibicję poszczególnych etapów procesów autooksydacji oraz sposoby wyznaczania aktywności antyoksydacyjnej. Następnie omawiane są w sposób szczegółowy molekularne mechanizmy działania antyoksydantów fenolowych, karotenoidów oraz fullerenów. Opis molekularny uzupełniony jest odpowiednimi danymi kinetycznymi. Ład opisowy jest niejako zaburzony przez podrozdział opisujący analizę termiczną. Można było go umieścić na końcu rozdziału. Na stronie 32 mgr Czochara pisze o badaniu zmian właściwości fizycznych zachodzących pod wpływem temperatury. Jest to stwierdzenie w dwójnasób nieprawdziwe. Po pierwsze wszelkie przemiany wymagają dostarczenia energii z zewnątrz, a to zawsze implikuje następczy wzrost temperatury. To właśnie energia dostarczona do układu (a nie temperatura) umożliwi przeprowadzenie np. przejścia fazowego. Po drugie przekazana energia może wymusić przemiany stricte chemiczne, którym także towarzyszy zmiana masy (np. rozkład z wydzieleniem produktów gazowych). Na stronie 33 Autor opisując analizę termogravimetryczną używa sformułowania „liczba grup funkcyjnych”. Jest to określenie niezrozumiałe i mogące wprowadzać w konfuzję. Analiza TGA, o czym słusznie pisze Autor, pozwala

monitorować zmiany masy w funkcji temperatury. Ubytek masy jest naturalnie związany z odłączaniem powierzchniowych grup funkcyjnych i ich następczą gazyfikacją. Zarejestrowane ubytki masy pozwalają zatem oszacować udziały wagowe, względnie zawartości, ligandów powierzchniowych. Kolejna drobna dostrzeżona nieścisłość to grupy SO_4 . Po sięgnięciu do zacytowanego źródła literaturowego okazuje się, że były to grupy sulfonowe (SO_3H).

Część eksperymentalna zaczyna się od przypomnienia idei i planu badań. W opisie pojawiają się jednak dwie niezręczności. Na stronie 49 Autor pisze o „małocząsteczkowych antyoksydantach” i wodorach allilowych. Estetyczniejsze byłoby użycie sformułowań „niskocząsteczkowe” i allilowe atomy wodoru. Następnie p. Czochara przedstawia używaną aparaturę i metodykę pomiarów. Całość jest opisana starannie i szczegółowo. Pewne wątpliwości budzi sposób przygotowywania próbek do badania stabilności termicznej polietylenu. Autor pisze, że fullereny i ich pochodne dodawał (w odpowiednich ilościach) do HDPE w temperaturze powyżej temperatury mięknięcia. Następnie całość była mieszana w móżdzierzu agatowym przez 10 minut. Czy móżdziej był podgrzewany w trakcie mieszania? Jak Autor kontrolował jednorodność uzyskanej heterogenicznej mieszaniny? Jeśli chodzi natomiast o wodną zawiesinę linolanu metylu stabilizowaną Tritonem X-100. Czy Autor badał stabilność zawiesiny? Czy określił średnicę hydrodynamiczną i jej ewolucję czasową?

Kolejno, p. Czochara przedstawia syntezę ośmiu pochodnych fullereny C_{60} . Pod opisem każdej z pochodnych zestawiono wydajność, masę cząsteczkową, oraz podstawowe sygnały z widm NMR i pasma z widm IR. Szkoda, że widma spektrometrii mas i widma w podczerwieni nie zostały przedstawione w Rozdziale VI (obok widm NRM i krzywych TGA). Opis syntez zaprezentowany został w sposób umożliwiający ich odtworzenie w innym laboratorium.

Podrozdział II.5.1 to obszerne zestawienie uzyskanych wyników pomiarów odporności termicznej dla trzech badanych matryc, tj. kwasu stearynowego, kwasu linolenowego i polietylenu. Dla każdej z matryc i odpowiednich dodatków Autor przedstawia krzywe DSC zarejestrowane dla różnych szybkości ogrzewania oraz stabelaryzowane stałe parametry kinetyczne. Dla kwasu stearynowego przedstawiono wyniki dla wszystkich substratów i pochodnych (I-VIII). Wątpliwości budzą dane dla dodatku 2mM C_{60} (wykres 6, tabela 8). Identyczne opisy dotyczą wykresu 10 i tabeli 12. Należy zaznaczyć, że dane liczbowe w tych tabelach znacząco się różnią. Skąd zatem ta rozbieżność? Dla kwasu linolenowego przedstawiono wyniki dla substratów i pochodnych II, III, VI i VII. Ten sam zestaw danych zaprezentowano dla polietylenu. Dlaczego nie wykonano badań z

kwasem linonenowym i HDPE dla pełnego zestawu sfunckjonalizowanych pochodnych? Podobne pytanie dotyczy eksperymentów prowadzonych z przetwornikiem ciśnienia oraz z elektrodą Clarka. Autor nie wyjaśnił czym się kierował w dobieraniu ograniczonego zestawu badanych potencjalnych antyoksydantów i ich stężeń.

Rozdział III to szeroko zestawiona dyskusja otrzymanych wyników. Autor rozpoczyna od przedyskutowania różnic w osiągniętych wydajnościach. I tym razem zauważyłem pewną nieścisłość semantyczną. Na stronie 126 doktorant pisze, że „syntezę przeprowadził z wydajnością 46%”. Czy rzeczywistość chemika syntetyka nie jest przypadkiem odwrotna i umożliwia po prostu osiągnięcie konkretnej, granicznej wydajności? Nie mam uwag krytycznych dotyczących wskazania różnic w osiągniętych wydajnościach. Każda z syntez była wieloetapowa i wymagała przeprowadzenia żmudnych i czasochłonnych operacji oczyszczania, które obniżały wypadkową wydajność. Zabrakło mi opisowego odniesienia do danych spektroskopowych, których przecież jest dosyć dużo. Autor nie przeanalizował zmian w widmach protonowych NMR i IR. Mam także poważne zastrzeżenia do analizy otrzymanych krzywych TGA. Wykres 89 przedstawia krzywe dla wyjściowego fullerenu C_{60} oraz ośmiu otrzymanych pochodnych. Doktorant na stronie 52 pisze, że analizy termogravimetryczne wykonywano w atmosferze azotu. Jak zatem wytłumaczyć, że pochodne I i VI ulegają całkowitej gazyfikacji? Dlaczego wyjściowy fulleren C_{60} traci ponad 90% swojej pierwotnej masy? Autor powołuje się na pracę (odnośnik nr 325) i stwierdza, że powyżej $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ struktura sfery węglowej rozkłada się? W kierunku czego sfera węglowa miałaby się rozłożyć? Oczywiście, że w kierunku węgla. A węgiel w tych warunkach (temperatura do $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 kPa , azot) występuje w postaci stałej. Przywołana przez doktoranta publikacja 325 dotyczy izotermicznego wygrzewania fullerenów w próżni. Są podane także dane obrazujące zmiany widm optycznych. Zmiana widma optycznego dotyczy zmian strukturalnych, a nie gazyfikacji. Można by tutaj dyskutować o potencjalnej sublimacji, która tłumaczyłaby obserwowalne ubytki masy. Praca autorstwa C. Pan i in. (Journal of Physical Chemistry, 1992, 96, 6752-6755) przedstawia wyniki pomiarów procesu sublimacji fullerenów C_{60} i C_{70} . Dane jasno pokazują, że prężność pary fullerenów bliska 100 kPa jest osiągnięta w temperaturze 1523 K . W dalszym ciągu nie tłumaczy to przebiegu zaprezentowanych krzywych TGA.

Kolejno doktorant przedstawia dyskusję dotyczącą termooksydacji matryc organicznych zachowując kolejność zgodną z chronologią rozdziału II. Autor zauważa, że stabilność oksydacyjna kwasu stearynowego poprawia się po dodaniu fullerenu C_{60} . Przekroczenie stężenia dodatku powyżej

2mM nie powoduje dalszej poprawy odporności oksydacyjnej. Tłumaczone to jest potencjalnym efektem pro-utleniającym. Jak zatem miałby wyglądać potencjalny mechanizm takiego efektu? Czy w literaturze obserwowano podobne zachowania? W dalszej części omówiony jest wpływ sfunkcjonalizowanych fullerenów i odpowiednich substratów. Autor zauważa na stronie 133, że dodatek fenoli nie wpływa na wartości E_a utlenienia kwasu stearynowego i tłumaczy to dużą lotnością przedmiotowych fenoli. Nie przedstawia żadnych danych termochemicznych na poparcie swojego stanowiska. Ponadto na krzywych DSC nie widać charakterystycznych pików endotermicznych, które by uprawdopodobniały tę hipotezę. Kolejna nieścisłość. Tabela 79 pokazuje, że energia aktywacji dla 2mM dodatku C_{60} wynosi 145 kJ/mol, podczas gdy dane z Tabeli 8 wskazują na wartość o 30 kJ/mol mniejszą. To samo wynika także z Tabeli 78. Przeczy to tezie, że stężenie C_{60} równe 2 mM jest optymalne.


Następnie Autor omawia wpływ fullerenów i badanych pochodnych na utlenianie kwasu linolenowego. W tym przypadku dodatki zachowują się neutralnie i nie powodują poprawy odporności oksydacyjnej tej matrycy. Wyniki dotyczące oksydacji polietylenu są interesujące. Widać tutaj wyraźną poprawę odporności zarówno dla czystego fullereny jak i przebadanych pochodnych. Badania prowadzone dla utleniania kumenu i styrenu wskazują, że pochodne fenolowe fullerenów mają pewien potencjał antyoksydacyjny. Eksperymenty prowadzone w warunkach heterogenicznych ograniczone były jedynie do pochodnej VIII. Autor wykazał, że ta pochodna posiada umiarkowane właściwości antyoksydacyjne.

Pan mgr Robert Czochara przedstawił wyniki setek eksperymentów związanych z badaniami termoutleniania kilku matryc. Wyliczmy je raz jeszcze: kwas stearynowy, kwas linolenowy, polietylen, styren, kumen, linolan metylu. Praca byłaby pełniejsza, gdyby dla każdej z matryc pokazano wpływ tej samej grupy pochodnych fullerenowych i zastosowano te same zakresy stężeń potencjalnych antyoksydantów. Czytelnik odnosi wrażenie pewnej przypadkowości w dobrze badanych pochodnych i braku konsekwencji w planowaniu eksperymentów. Brakuje także zestawienia otrzymanych wyników z danymi literaturowymi i krytycznego spojrzenia na efekty swojej pracy.

Podsumowując, z pełnym przekonaniem stwierdzam, że cel postawiony przez Autora pracy został osiągnięty. Miarą tego jest niniejsza rozprawa doktorska oraz opublikowane oryginalne prace

naukowe opublikowane w czasopismach o wysokich współczynniku oddziaływania IF. Podkreślam, że doktorant włożył ogrom pracy, żeby uzyskać i zrealizować zakładane cele badawcze. Praca przynosi szereg cennych wyników stanowiących podstawę do projektowania nowoczesnych antyoksydantów, które mogą mieć zastosowanie w wielu dziedzinach naszego życia.

Przedstawiona do oceny praca, pomimo uwag krytycznych i dostrzeżonych niedociągnięć, spełnia wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami. Wnioskuje o dopuszczenie mgr Roberta Czochary do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

KIEROWNIK PRACOWNI
FIZYKOCHEMII NANOMATERIALÓW
WYDZIAŁ CHEMII UW

Dr hab. Michał Bystrzejewski, prof. UW