

Lublin 28.09.2015

*WP Prof. dr hab. Iwona Ciereszko  
Dziekan Wydziału Biologiczno-Chemicznego  
Uniwersytet w Białymstoku  
15-245 Białystok  
ul. Ciołkowskiego 1K*

Szanowna Pani Dziekan

W odpowiedzi na pismo Pani Dziekan przesyłam recenzję rozprawy doktorskiej pani mgr Elżbiety Regulskiej oraz podpisane egzemplarze umowy i rachunek.

Z wyrazami szacunku

Kierownik Zakładu  
*Z. Hubicki*  
Prof. dr hab. Zbigniew Hubicki

**RECENZJA****PRACY DOKTORSKIEJ MGR ELŻBIETY REGULSKIEJ PT.,, OTRZYMYWANIE I ZASTOSOWANIE NOWYCH NANOKOMPOZYTÓW NA BAZIE POCHODNYCH FULERENU C<sub>60</sub> I TLENKU TYTANU JAKO POTENCJALNYCH FOTOKATALIZATORÓW”**

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Chemii Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku pod kierunkiem Pani prof. dr hab. Joanny Karpińskiej specjalisty z chemii analitycznej, chemii leków oraz fotokatalizy. Promotorem pomocniczym pracy była Pani dr hab. Marta E. Płońska-Brzezińska specjalista z fizykochemii materiałów zawierających „małe” nanocebulki węglowe.

Praca doktorska pani mgr Elżbiety Regulskiej zawiera 248 stron maszynopisu, 24 tabele, 59 schematów, 74 rysunków oraz 477 dobrze dobranych odnośników literaturowych, z których aż 334 opublikowane jest w ciągu ostatnich pięciu lat. Cytowania literaturowe i dobór literatury świadczą o tym, że Doktorantka bardzo dobrze orientuje się w aktualnym stanie wiedzy dotyczącej syntezy, właściwości fizykochemicznych oraz zastosowania nowej generacji nanokompozytów na bazie pochodnych fulerenu C<sub>60</sub> i ditlenku tytanu jako potencjalnych fotokatalizatorów. Literatura cytowana w rozprawie przekonuje o bardzo dobrym teoretycznym przygotowaniu Doktorantki i dowodzi również Jej dojrzałości eksperymentatorskiej. Jest Ona bowiem



współautorką dziewięciu wartościowych artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej (w tym na czterech: Appl. Catal. B: Environ. -1, IF= 7.435, Environ. Sci. Pollut. Res. -1, IF=2.828, Int. J. Photoenergy -1, IF=1.563, Pol. J. Environ. Stud. -1, IF=0.871 o sumarycznym IF= 12.697 oparta jest rozprawa) o sumarycznym IF= 30.531 oraz dziesięciu komunikatów prezentowanych na konferencjach krajowych (4) i międzynarodowych (6). Czasopisma te dobrze charakteryzują problematykę badawczą prezentowaną w rozprawie doktorskiej. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że pani mgr Elżbieta Regulska kierowała dwoma grantami Narodowego Centrum Nauki (grant PRELUDIUM – 2012/05/N/ST5/01479, grant ETIUDA – 2014 – 2014/12T/ST500118) oraz otrzymała stypendium dla doktorantów „województwa podlaskiego” realizowanego w ramach poddziałania 8.2.2 Regionalne Strategie Innowacji, Priorytetu VIII, Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, Budżetu Państwa oraz Budżetu Województwa Podlaskiego. Ponadto odbyła dwa zagraniczne staże naukowe (w grupie prof. L. Echegoyena na University of Texas at El Paso USA -7 miesięcy i w grupie prof. D. Guldiego – 3 miesiące). Mimo, że przedstawiona rozprawa porusza szeroki wachlarz wątków jej czytelność jest dobra, a redakcja całości jest poprawna. Praca przygotowana jest bardzo starannie. Poszczególne rozdziały logicznie postępują po sobie z czego widać, że pod względem konstrukcyjnym była głęboko przemyślana. Także formalna strona pracy a zwłaszcza jej strona graficzna, staranny sposób przedstawiania wyników i ich wnikliwa interpretacja budzą moje duże uznanie.

Temat pracy doktorskiej dotyczy ważnego zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i aplikacyjnego zagadnienia otrzymywania nowej generacji



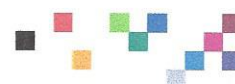
fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu i pochodnych fulerenu C<sub>60</sub>. Materiały te znajdują bardzo szerokie i zróżnicowane zastosowanie w wielu gałęziach techniki.

Celem recenzowanej rozprawy było otrzymanie nowych kompozytów na bazie ditlenku tytanu i pochodnych fulerenu C<sub>60</sub> oraz określenie ich przydatności w procesie fotokatalitycznego rozkładu fenolu, kwercetyny oraz błękitu metylenowego. Do rozkładu w/w związków modelowych w próbkach wód oraz ścieków Doktorantka zastosowała kompozyt charakteryzujący się największą aktywnością fotokatalityczną.

Recenzowana praca ma charakter zarówno badań podstawowych jak i aplikacyjnych o szerokim zakresie i uzyskane wyniki mogą znaleźć zastosowanie w technologiach otrzymywania nowych fotokatalizatorów. Rozprawę doktorską można podzielić na dwie zasadnicze części: część pierwszą literaturową oraz część drugą eksperymentalną. Część literaturowa rozprawy składa się z czterech rozdziałów obejmujących przegląd artykułów związanych ściśle z tematem pracy. Wśród nich w rozdziałach 1 i 2 Doktorantka omówiła fotokatalizę heterogeniczną oraz metody zwiększania fotokatalitycznej aktywności ditlenku tytanu przez domieszkowanie go metalami (barem, litem, glinem, strontem, wanadem, chromem, manganem, żelazem kobaltem, niklem, miedzią, cynkiem srebrem, złotem, platyną, palladem, lantanowcami) oraz niemetalami (azotem, siarką, węglem, fosforem, borem, fluorem). Szczególnie interesujące są informacje na temat nanokompozytów na bazie ditlenku tytanu i struktur węglowych takich jak: węgiel aktywny – TiO<sub>2</sub>, grafit – TiO<sub>2</sub>, grafen – TiO<sub>2</sub>, grafdiyn – TiO<sub>2</sub>, tlenek grafenu – TiO<sub>2</sub>, nanorurki węglowe – TiO<sub>2</sub>, fulereny – TiO<sub>2</sub>, metod otrzymywania, mechanizmów fotokatalitycznego



rozkładu oraz podane liczne przykłady ich zastosowania. Ponadto Doktorantka przedstawiła dane literaturowe dotyczące nanokompozytów na bazie ditlenku tytanu oraz barwnych struktur ze szczególnym uwzględnieniem porfiryn i ftalocyjanin (strukturalnych analogów naturalnych porfiryn) i ich związków charakteryzujących się unikalnym połączeniem właściwości fotoaktywnych i zdolności do przenoszenia elektronów. Z tego też względu zainteresowanie nimi od szeregu lat jest duże i rośnie w miarę odkrywania ich nowych właściwości fizykochemicznych. Pojawienie się ich sprzyja wprowadzeniu nowych technologii, pozwala tworzyć nowe generacje produktów oraz stymuluje powstawanie nowych gałęzi przemysłu. Aktualnie w/w substancje oraz ich związki koordynacyjne z jonami metali znalazły szerokie zastosowanie m.in. jako barwniki absorbujące w zakresie podczerwieni, półprzewodniki molekularne, materiały elektroluminescencyjne, sondy fluoroscencyjne, czujniki promieniowania jonizującego, chemisensory gazów i cieczy oraz nowej generacji fotokatalizatory. Kończące część literaturową rozdziały 3 i 4 poświęciła przeglądowi metod zaawansowanego utleniania (z których za najbardziej efektywną uważa się fotokatalizę heterogeniczną) stosowanych w procesach oczyszczania gazów oraz wód powierzchniowych, wody morskiej, wody wodociągowej i ścieków. Omówiła dane literaturowe na temat fotokatalicznego rozkładu materii organicznej znajdującej się w zanieczyszczonych wodach. Szczególną uwagę zwróciła na rozkład fotokataliczny takich substancji jak barwniki, pestycydy, farmaceutyki, węglowodory aromatyczne i ich pochodne, frakcje ropy naftowej rozpuszczalne w wodzie itp.



Podsumowując można stwierdzić, że część literaturowa rozprawy, a zwłaszcza rozdział 2 i 4 stanowią dobrze przemyślaną analizę danych literaturowych. Ta część pracy ma bardzo dużą wartość jako materiał źródłowy, ponadto dobrze uzasadnia celowość podjętych badań eksperymentalnych.

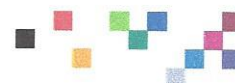
Moim zdaniem rozdziały 2 i 4 dotyczące zwiększenia fotokatalitycznej aktywności ditlenku tytanu oraz fotokatalitycznemu oczyszczaniu wód powierzchniowych, wody morskiej, wody wodociągowej i ścieków ze względu na ich dużą wartość zarówno poznawczą jak i przede wszystkim aplikacyjną, po niewielkich uzupełnieniach, powinny być opublikowane w stosownym czasopiśmie np. Wiadomości Chemiczne, Przemysł Chemiczny, lub jako rozdział w monografii zagranicznej. Licząca ponad 140 stron część doświadczalna opisana jest w rozdziałach od 5 do 16, z których piąty obejmuje stosowane w rozprawie odczynniki i aparaturę. W rozdziale 6 scharakteryzowała zanieczyszczenia modelowe takie jak fenol, kwercetyna błękit metylenowy oraz matryce naturalne którymi były próbki wód pobranych z następujących rzek: Gołdapa, Sapina i Supraśl, a także próbki ścieków surowych oraz ścieków oczyszczonych. Silnie toksyczny fenol jest bardzo uciążliwym dla środowiska zanieczyszczeniem. Dostaje się on do wód powierzchniowych wraz ze ściekami komunalnymi oraz przemysłowymi m.in. z produkcji żywic fenolowych, kaprolaktamu, alkilofenoli, barwników, nylonu, przeciwutleniaczy, materiałów wybuchowych, środków konserwacji drewna, leków np. kwasu acetylosalicylowego, pestycydów oraz insektycydów. Np. w ściekach z produkcji żywic fenolowych jego stężenie wyrażone parametrem ChZT wynosi  $2094 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ , natomiast w ściekach olejowych sięga wartości  $4500 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ . Drugą modelową substancją była kwercetyna (z grupy flawonoidów)



będąca składnikiem leków m.in.: antyhistaminowych, pobudzających czynności serca, przeciwcukrzycowych, przeciwnowotworowych, przeciwwirusowych, przeciwzapalnych, redukujących skutki stresu oksydacyjnego, zapobiegających zaćmie oraz stanowiących antidotum na jad węża. Kolejnym modelowym zanieczyszczeniem był barwnik - błękit metylenowy. Do ścieków przemysłowych sprawiających duże kłopoty w procesach oczyszczania należą ścieki zawierające trudno biodegradowalne oraz stabilne chemicznie barwniki organiczne. Podstawowym ich źródłem są zakłady produkujące barwniki, zakłady włókiennicze, zakłady papiernicze oraz zakłady przemysłu skórzanego. W zakładach przemysłu włókienniczego generowane są duże ilości silnie zabarwionych ścieków o zróżnicowanym składzie chemicznym. Do usuwania błękitu metylenowego ze ścieków stosuje się najczęściej metody sorpcyjne (węgiel aktywny, sorbenty typu low-cost, glinokrzemiany) oraz metody fotokatalityczne. Do matryc naturalnych wykorzystywanych do badań przez Doktorantkę zalicza się wody z rzek Gołdapa (II klasa czystości), Sapina (III klasa czystości), Supraśl (stanowiący źródło wody pitnej miasta Białystok) oraz ścieki surowe i oczyszczone pochodzące z oczyszczalni mechaniczno-biologicznej w Białymstoku. W rozdziale 7 podane są i krótko opisane, stosowane w pracy metody badawcze, do których należą: spektrofotometria UV-Vis (DRS), spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia Ramana, dynamiczne rozpraszanie światła (zwane także korelacyjną spektroskopią fotonów – PCS), elektroforetyczne rozpraszania światła (ELS), proszkowa dyfraktometria rentgenowska (XRD), niskotemperaturowa adsorpcja azotu, różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), termogravimetria (TGA), voltamperometria cykliczna oraz spektrometria mas. Ponadto omówiła modelowanie molekularne



zajmujące się opisywaniem zachowania się cząsteczek oraz ich wzajemnego oddziaływania. W rozprawie posługiwała się statycznymi obliczeniami kwantowo- mechanicznymi, stąd też przeprowadzone obliczenia odnoszą się do zachowania badanego układu w temperaturze 0 K. Doktorantka w rozdziale 8 zasadniczym dla całej pracy omówiła procedury otrzymywania wybranych porfiryn, ftalocyjanin, pochodnych fulerenu C<sub>60</sub>, ditlenku tytanu, kompozytów zawierających ditlenek tytanu oraz porfiryne, ftalocyjaniny lub pochodne fulerenu C<sub>60</sub>. Wszystkie syntezy w/w związków wykonała w grupie prof. Echegoyena w ramach stażu naukowego. Otrzymane związki organiczne oczyszczała za pomocą chromatografii kolumnowej. Na poszczególnych etapach syntez, w celu potwierdzenia ich przebiegu oraz identyfikacji otrzymanych produktów finalnych wykorzystywała widma NMR, IR oraz MS. W rozdziale 9 wykazała na podstawie analizy chromatograficznej (TLC) mieszaniny poreakcyjnej, że syntetyzowana w rozprawie pochodna fulerenu 14 występuje w postaci jednego izomeru. Dla tego też w celu identyfikacji postaci izomerycznej przeprowadziła statyczne obliczenia kwantowo-mechaniczne dla izomerów cis i trans. Obliczenia te pozwoliły na wyznaczenie energii oraz parametrów strukturalnych (długości wiązania, kąty) w/w izomerów. Obliczona różnica energii pomiędzy zoptymalizowanymi strukturami wynosi 17kJ/mol. Zgodnie z wynikami analizy populacyjnej Boltzmanna tak duża różnica energii sugeruje obecność pochodnej fulerenu 14 wyłącznie w postaci izomeru cis. W rozdziale 10 określiła trwałość termiczną oraz właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne wybranych porfiryn, ftalocyjanin i pochodnych fulerenu C<sub>60</sub>. Wykazała na podstawie wyników badań termogravimetrycznych, że rozkład zsyntetyzowanych porfiryn 1, 2 i 3 przebiega jednostopniowo w zakresie





temperatur 500-600°C, podczas gdy ubytek masy porfiryny 4 (związek koordynacyjny cynku(II) z porfiryką) przebiega w trzech obszarach temperatur (160-400°C, 470-600°C, 780-820°C) zgodnie z danymi literaturowymi. Według których rozkład metaloporfiryn w atmosferze powietrza zachodzi wg następujących etapów: dehydratacji (w przypadku gdy woda jest związana z centrum koordynacji), pirolizy pierścienia pirolowego, dekarboksylacji (gdzie występują grupy karboksylowe) oraz deaminacji. Pozostały po procesie termicznego rozkładu produkt stanowią tlenki metalu oraz depozyt węglowy. Stwierdziła, że podobnie do stosowanych porfiryn rozkład termiczny ftalocyjaniny 10 jest jednostopniowy, a metaloftalocyjanin wielostopniowy. Wykazała, że ftalocyjanina 10 jest stabilna do temperatury 500°C podczas gdy otrzymane metaloftalocyjaniny (cynku(II), kobaltu(II), miedzi(II)) do 200°C. Stwierdziła również, że zsyntetyzowane w rozprawie pochodne fulerenu C<sub>60</sub> mają znacznie mniejszą trwałość termiczną w stosunku do niesfunkcjonalizowanego fulerenu. Ich rozkład zaczyna się po przekroczeniu temperatury 200°C. Wykazała, iż w celu otrzymywania kompozytu na bazie ditlenku tytanu oraz w/w związków jako fotosensybilizatorów nie można stosować procesu kalcynacji w temperaturze 450°C (która pozwoliłaby na otrzymanie krystalicznej formy TiO<sub>2</sub>). Z tego powodu określiła aktywność fotokataliczną dla kompozytów niepoddanych procesowi kalcynacji. Zarejestrowała widma absorpcyjne zsyntetyzowanych związków techniką spektroskopii rozproszonego odbicia UV-Vis. Stwierdziła, że porfiryny oraz kowalencyjne połączenia porfiryny cynku(II) z fulerenem wykazują absorpcję zarówno w obszarze ultrafioletu jak i światła widzialnego aż do 700 nm. Ftalocyjaniny również wykazują absorpcję w szerokim zakresie UV-Vis (do



800 nm). Jedynie w obszarze 420-475 nm ich absorpcja jest nieznaczna. Pochodne fulerenu C<sub>60</sub>: 14-16 i 24-29 absorbują najsilniej w zakresie UV-Vis natomiast w obszarze promieniowania widzialnego ich absorpcja znacznie spada. Wykazała, że wszystkie otrzymane w rozprawie związki absorbują światło widzialne w różnym stopniu i w różnym zakresie, co świadczy o ich potencjalnych właściwościach fotosensybilizujących. Z tego też powodu w/w związki wykorzystwała do otrzymania kompozytów na bazie ditlenku tytanu w celu zwiększenia jego fotokatalitycznej aktywności. Na podstawie woltamperogramów porfiryn, metaloporfiryn (Zn(II), Cu(II), Co(II)), ftalocyjanin, metaloftalocyjanin (Zn(II), Cu(II), Co(II), pochodnej fulerenu C<sub>60</sub>14 oraz kowalencyjnych połączeń fulerenu z porfiryką cynkową(II) (30, 32), zarejestrowanych w mieszaninie MeCN: Tol =1:4 (v/v) z dodatkiem n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> wyznaczyła położenie poziomów HOMO i LUMO, a tym samym odległości między tymi orbitalami. Stwierdziła, że poziomom LUMO porfiryn (1-4) oraz ftalocyjanin (10-13) odpowiadają wyższe wartości energii poziomu LUMO pochodnej fulerenu C<sub>60</sub>14, a ta jest wyższa od energii pasma przewodnictwa ditlenku tytanu. Otrzymane rezultaty badań wskazują na możliwości uzyskania zwiększonej aktywności fotokatalitycznej układów porfiryka/ pochodna fulerenu 14/ ditlenek tytanu oraz ftalocyjanina/pochodna fulerenu 14/ditlenek tytanu na drodze wzbudzenia porfiryki (ftalocyjaniny), a następnie przeniesienie elektronu na poziom LUMO pochodnej fulerenu 14 i ostatecznie na pasmo przewodnictwa ditlenku tytanu. Wykazała również, że poziomy LUMO kowalencyjnych połączeń porfiryki: 30-32 położone są powyżej pasma przewodnictwa TiO<sub>2</sub>, co jest niezbędne do tego aby mogły wykazywać działanie fotouczulające na ditlenek tytanu. W rozdziale 11 omówiła właściwości



fizykochemiczne ditlenku tytanu otrzymanego za pomocą syntez zol-żel. Zbadala zarówno wpływ temperatury kalcynacji jak i zastosowanego prekursora (tetrabutanolan tytanu, tetraizopropanolan tytanu) na strukturę otrzymanego ditlenku tytanu. Stwierdziła, że prowadząc kalcynację w temperaturze 300°C otrzymuje się krystaliczną odmianę polimorficzną ditlenku tytanu jaką jest anataz. Wyznaczyła powierzchnię właściwą ditlenku tytanu - TT otrzymanego wg procedury M4 (pozwalającej na uzyskanie  $\text{TiO}_2$  o najwyższej aktywności fotokatalitycznej) oraz komercyjnego  $\text{TiO}_2$ . Powierzchnia właściwa otrzymanego  $\text{TiO}_2$  ( $269\text{m}^2/\text{g}$ ) jest ponad czterokrotnie większa od powierzchni właściwej komercyjnego ditlenku tytanu. Ponadto określiła ładunek powierzchniowy i rozmiar agregatów. W rozdziale 12 przedstawiła właściwości fizykochemiczne otrzymanych w rozprawie układów fotokatalitycznych. Otrzymała trzy rodzaje kompozytów na bazie  $\text{TiO}_2$  oraz porfiryny (2-4), ftalocyjaniny (11-13) i pochodnych fulerenu  $\text{C}_{60}$  (14-16, 24-29). W tym celu zastosowała implementacje w/w związków organicznych w trakcie syntezy zol-żel ditlenku tytanu (TT), lub wykorzystanie komercyjnego  $\text{TiO}_2$  (anataz). Ponadto wykorzystanie pochodnej fulerenu 14 do syntezy kompozytu pozwoliło na otrzymanie dwóch typów kompozytów: ditlenek tytanu (pochodna fulerenu 14/ porfiryne(TT/14/2, TT/14/3, TT/14/4,  $\text{TiO}_2$ /14/2,  $\text{TiO}_2$ /14/3,  $\text{TiO}_2$ /14/4) oraz ditlenek tytanu/ pochodna fulerenu 14/ftalocyjanina (TT/14/11, TT/14/12, TT/14/13,  $\text{TiO}_2$ /14/11,  $\text{TiO}_2$ /14/12,  $\text{TiO}_2$ /14/13), dzięki zdolności do tworzenia wiązania koordynacyjnego pomiędzy azotem grupy pirydylowej pochodnej fulerenu 14 a centrum koordynacji porfiryn i ftalocyjanin. Scharakteryzowała spektralnie otrzymane kompozyty techniką spektroskopii rozproszonego odbicia. Stwierdziła, że otrzymane widma są spójne z rezultatami badań DRS



dla samych związków organicznych, które wykorzystywała do otrzymywania fotokatalizatorów. Wyzaczyła powierzchnię właściwą dla wszystkich kompozytów na bazie TT(81-178m<sup>2</sup>/g) i komercyjnego TiO<sub>2</sub> (47-77m<sup>2</sup>/g). W rozdziale 13-15 przedstawiła rezultaty badań dotyczących zastosowania otrzymanych kompozytów jako fotokatalizatorów rozkładu fenolu, kwercetyny oraz błękitu metylenowego w układach modelowych. W przypadku wszystkich badanych układów wyznaczyła stopnie degradacji oraz stałe szybkości fotokatalitycznego rozkładu. Stwierdziła, że zastosowanie układów kompozytowych zawierających kowalencyjnie związaną porfiryne z fulerem (30-32) bądź supramolekularnie związaną porfiryne lub ftalocyjaninę z pochodną fulerenu 14 zwiększyło znacząco stopień degradacji badanych substancji. Zidentyfikowała produkty fotokatalitycznego rozkładu fenolu (2,4,6 – trifenoksyfenol, 4,4' – dihydroksybifenyl, kwas adypinowy, kwas heksa-2,4-dieno-1,6-diowy, kwas 4-hydroksybenzoesowy, kwas 6-oksoheksa-2,4-dienowy, kwas maleinowy, dihydroksybenzen, benzochinon, kwas malonowy, bezwodnik maleinowy, kwas szczawiowy), kwercetyny (2,3,5,7-tetrahydroksy-4H-chromen-4-on, kwas 2-hydroksy-2,4,6-trihydroksyfenyloetanowy, 2,4,6-trihydroksy-1-(1,2-dihydroksyetylo)benzen, kwas 2-hydroksy-2-(3,4-dihydroksyfenylo)etanowy, 1,2-dihydroksy-4-(2,3-dihydroksyprop-1-enylo)benzen, 1,2-dihydroksy-4-(3-hydroksyprop-1-enylo)benzen, 1,3,5-trihydroksy-2-hydroksymetylobenzen, 1,2-dihydroksy-4-(2-hydroksyetylo)benzen, 1,2-dihydroksy-4-(2-hydroksyetyleno)benzen, 2-(3,4-dioksycykloheksa-1,5-dien-1-ylo)acetaldehyd, 1,2,3,5-tetrahydroksybenzen, 4-formylo-1,2-dihydroksybenzen, 2,3-dihydroksybicyklo [4.1.0]hepta-1(6),2,4-trien-7-on, 1,3,5-trihydroksybenzen, kwas 2-hydroksyoctowy, etano-1,2-diol)



oraz błękitu metylenowego (N,N,N'-trimetylotionina, N,N-dimetylo-N'-metylidenotionina, N,N- dimetylotionina, N,N'-dimetylotionina, N-metylidenon-N'-metylotionina, N-metylotionina, 3-(N,N-dimetylo)fenotiazyna, tionina) za pomocą techniki LC-MS/MS.

Część eksperymentalną rozprawy kończy rozdział 16 poświęcony fotokatalitycznemu rozkładowi fenolu i błękitu metylenowego w próbkach wód rzecznych oraz ścieków surowych i oczyszczonych. Doktorantka wykazała, że fotokatalityczny rozkład fenolu w obecności katalizatorów TT ( $\text{TiO}_2$  otrzymany metodą zol-żel zgodnie z procedurą M4) lub TT-32 (kompozyt na bazie  $\text{TiO}_2$  z fulerem zawierającym kowalencyjnie związaną porfiryne cynkową(II)) w próbkach środowiskowych zachodzi znacznie wolniej i mniej efektywnie niż w wodzie dejonizowanej. Natomiast zarówno stałe szybkości jak i stopnie fotokatalitycznego rozkładu błękitu metylenowego przy zastosowaniu katalizatora TT w próbkach środowiskowych (z wyjątkiem rzeki Gołdapa) były wyższe niż w wodzie dejonizowanej. W obecności TT-32 fotokatalityczny rozkład w/w barwnika w wodach rzecznych i ściekach był wolniejszy i mniej wydajny niż w wodzie dejonizowanej. Przyczyną tych różnic m.in. jest obecność substancji organicznych ( np. humusu), barwnej materii organicznej, jonów pierwiastków przejściowych (np. żelaza, manganu), tlenu oraz twardość wody. Trudno jest wymienić w recenzji wszystkie osiągnięcia rozprawy doktorskiej mgr Elżbiety Regulskiej zawierającej bardzo dużą ilość dobrze zinterpretowanego materiału badawczego.

Z obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na usterki szczególnie natury nomenklaturowej lub dyskusyjne sformułowania, niektóre z nich przykładowo przytaczam. I tak:



Str. 27 i inne dwukleszczowe ligandy – powinno być didentne ligandy

Str. 45 – wysokimi współczynnikami ekstynkcji – powinno być wysokimi współczynnikami absorbancji

Str. 59 – Ren i in. [236] – powinno być Ren i in. [269]

Str. 98 – adsorbent orientuje się na powierzchni adsorbentu – powinno być adsorbat orientuje się na powierzchni adsorbentu

Str. 109 –  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – powinno być  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

str. 109 i inne kwas solny – powinno być kwas chlorowodorowy

str. 113 – otrzymany materiał rozpuszczono w dichlorometanie, po czym poddano go wielokrotnej ekstrakcji nasyconym chlorkiem sodu – powinno być otrzymany materiał rozpuszczono w dichlorometanie po czym poddano go wielokrotnej reekstrakcji nasyconym roztworem chlorku sodu

str. 113 – poddano rozdzielaniu chromatograficznemu – powinno być poddano rozdzielaniu chromatograficznemu.

Usterki te w niczym nie umniejszają wysokiej wartości merytorycznej rozprawy.

W pracy nie doszukałem się błędów merytorycznych. Rozprawa zawiera istotne elementy nowości naukowej (nieznane w literaturze trzy pochodne porfiryne fulerenu  $\text{C}_{60}$ , jeden związek koordynacyjny kobaltu(II) z porfiryną oraz widma IR porfiryń 1,2,3 i 4, ftalocjanin: 10, 11, 12 i 13 i pochodnych fulerenu  $\text{C}_{60}$ : 14,15, 16, 24,26, 27, 28, 29, 31 i 32, które zostały opisane w niniejszej rozprawie po raz pierwszy) i zasługuje na bardzo wysoką ocenę. Prace doktorską należy ocenić pod kątem przydatności zawartych w niej wyników jako źródło dobrze opracowanych eksperymentalnych danych, które wraz z przedstawioną wnikliwą interpretacją oraz szeroko widzianą perspektywą



dalszych badań przyczynią się do rozwoju fizykochemii i technologii otrzymywania nowej generacji fotokatalizatorów na bazie pochodnych fulerenu C<sub>60</sub> i ditlenku tytanu.

W podsumowaniu stwierdzam, że Pani mgr Elżbieta Regulska w pełni opanowała szereg metod fizykochemicznych, przeprowadziła szeroko zakrojone badania i uzyskała nowe wyniki o znaczeniu zarówno poznawczym jak i aplikacyjnym. Moim zdaniem jeżeli Doktorantka zachowa dotychczasową dynamikę badań to w ciągu kilku lat powinna wykonać rozprawę habilitacyjną

Uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr Elżbiety Regulskiej jest rozprawą bardzo wartościową, nowatorską i stanowi cenny wkład zarówno do fizykochemii nanomateriałów jak i przede wszystkim do technologii otrzymywania fotokatalizatorów.

Reasumując przedstawiona do oceny praca doktorska spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, zawarte w Dz. U. nr 65, ustawy 595 z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, a także w Rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15 stycznia 2004 roku (Dz. U. 15 poz. 128) wraz z późniejszymi zmianami.

Biorąc powyższe pod uwagę, stawiam wniosek do Wysokiej Rady Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku o dopuszczenie Pani mgr Elżbiety Regulskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie w przekonaniu o bardzo wysokiej wartości merytorycznej rozprawy zawierającej elementy nowości naukowej opartej na czterech



artykułach naukowych w czasopismach z listy filadelfijskiej o sumarycznym IF= 12.697 wnioskuje o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

Lublin 28.09.2015

Kierownik Zakładu

*Z. Hubicki*

*Prof. dr hab. Zbigniew Hubicki*

