



Kraków, 22.02.2024

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ MGR GABRIELI JAJKO
PT. „WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE MATERIAŁÓW O STRUKTURZE UIO-66
– ROZWINIĘCIE METOD CHEMII OBLICZENIOWEJ
I KOMPLEMENTARNE BADANIA EKSPERYMENTALNE”

Rozprawa doktorska pani mgr Gabrieli Jajko została przygotowana w Zakładzie Chemii Nieorganicznej w Zespole Katalizy i Fizykochemii Ciała Stałego Wydziału Chemii UJ pod kierunkiem dr hab. Pawła Kozyry.

Tematyka pracy doktorskiej obejmuje badania adsorpcji małych cząsteczek w porach wybranych materiałów metalo-organicznych, tzw. MOF-ach. W ostatnich latach badania nad tą klasą materiałów prowadzone są niezwykle intensywnie, co związane jest z ich budową. MOFy mogą posiadać w swojej strukturze różnej wielkości pory oraz dobrze zdefiniowane centra adsorpcyjne o różnych właściwościach redoksowych i kwasowo-zasadowych. Potencjalnie ilość możliwych do syntezy struktur jest nieograniczona, a zatem i ich zastosowania są (i będą) szerokie. W swojej pracy Doktorantka skoncentrowała się na śledzeniu mechanizmów molekularnych adsorpcji małych cząsteczek w materiale UiO-66 i jego pochodnych. UiO-66 jest materiałem, w którym klastry tlenowo-cyrkonowe połączone są przez łączniki – pochodne kwasu tereftalowego. Wynaleziony piętnaście lat temu, jest strukturą „wyjściową” dla wielu pochodnych, w których modyfikacji poddawana jest zarówno część organiczna, jak i nieorganiczna, a zakres jego zastosowań obejmuje głównie sorpcję, rozdzielanie mieszanin gazów i katalizę.

Podjęta przez Doktorantkę tematyka jest aktualna i ważna, zarówno w kontekście badań podstawowych, jak i aplikacyjnych. W szczególności możliwość teoretycznego przewidywania właściwości sorpcyjnych materiałów typu MOF *a priori*, jedynie na podstawie struktury danego



materiału, jest niezwykle atrakcyjnym kierunkiem badawczym. Wartość takiego podejścia leży zarówno w kontekście obniżenia kosztocłonności badań, jak również projektowania nowych materiałów o zadanych parametrach fizyko-chemicznych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest zbiorem pięciu oryginalnych opublikowanych artykułów naukowych:

Artykuł 1. G. Jajko, J. J. Gutiérrez-Sevillano, A. Sławek, M. Szufla, P. Kozyra, D. Matoga, W. Makowski, S. Calero, “Water adsorption in ideal and defective UiO-66 structures”, *Microporous and Mesoporous Materials* 2022, 330, 111555.

Artykuł 2. G. Jajko, P. Gryta, P. Kozyra, M. Szufla, D. Matoga, D. Majda, W. Makowski “Effect of Synthesis Temperature on Water Adsorption in UiO-66 Derivatives: Experiment, DFT+D Modeling, and Monte Carlo Simulations”, *The Journal of Physical Chemistry C* 2022, 126(21), 9185–9194.

Artykuł 3. G. Jajko, P. Kozyra, J. J. Gutiérrez-Sevillano, W. Makowski, S. Calero, “Carbon dioxide capture enhanced by pre-adsorption of water and methanol in UiO-66”, *Chemistry – A European Journal* 2021, 27, 14653–14659.

Artykuł 4. G. Jajko, J. J. Gutiérrez-Sevillano, S. Calero, W. Makowski, P. Kozyra, “The Boost of Toluene Capture in UiO-66 Triggered by Structural Defects or Air Humidity”, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2023, 14(24), 5618–5623.

Artykuł 5. G. Jajko, S. Calero, P. Kozyra, W. Makowski, A. Sławek, B. Gil, J. J. Gutiérrez-Sevillano, “Defect-induced tuning of polarity-dependent adsorption in hydrophobic–hydrophilic UiO-66”, *Communications Chemistry* 2022, 5, 120.

Mimo, że wszystkie prace stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej są wieloautorskie, we wszystkich Doktorantka pełniła rolę wiodącą, o czym świadczy umieszczenie jej jako pierwszej na liście autorów. Potwierdzają to również oświadczenia współautorów dołączone do rozprawy.

Powyższe prace opatrzone są obszernym komentarzem. We wprowadzeniu Doktorantka zawarła podstawowe informacje na temat materiałów porowatych, w szczególności będącego



obiektem badań materiału UiO-66, zagadnień związanych z adsorpcją, oraz stosowanymi metodami obliczeniowymi (metody Monte Carlo (MC), pola siłowe i Teoria Funkcjonałów Gęstości (DFT)). Wymienia również parametry fizyko-chemiczne wyznaczone na podstawie przeprowadzonych symulacji oraz badań doświadczalnych. Ta część pracy jest napisana w sposób zwięzły, ale dający dobry wgląd w tematykę podejmowaną w niniejszej pracy doktorskiej. Niestety, znaleźć w niej można czasem niezręczne sformułowania, utrudniające zrozumienie niektórych fragmentów, np. „dobrze zdefiniowany punkt wyjściowy do adsorpcji drugiego adsorbentu często poprawia właściwości adsorpcyjne pierwotnie użytego materiału” (str. 17); „wyrażenie na niezwiązaną energię potencjalną układu cząsteczek” (str. 20) – chyba chodzi o energię potencjalną układu niezwiązanych cząsteczek, „Maksymalne przemieszczenie jest zwykle przyjmowane w taki sposób, że liczba wymaganych do niego ruchów nie przekracza 30 – 50%.” (str. 23) – nasuwa się pytanie „czego 30 – 50%?”.

Następnie mgr Gabriela Jajko prowadzi nas kolejno przez publikacje stanowiące zbiór jej dokonań naukowych, omawiając zarówno motywacje powstania każdej z nich, uzyskane najważniejsze wyniki, a także wypływające z nich wnioski. Całość wieńczy podsumowanie, w którym w sposób zwięzły opisała główne wnioski płynące z przeprowadzonych badań.

Treść powyższego autoreferatu przywołuje 141 pozycji literaturowych, trafnie dobranych i aktualnych. Lektura tego fragmentu pracy prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną pani mgr Gabrieli Jajko w zakresie nauk chemicznych.

Jako załączniki, do pracy dołączony został spis dorobku naukowego Doktorantki, kopie artykułów, stanowiących podstawę pracy oraz oświadczenia współautorów opisujące ich udział w powstawaniu każdego z nich. Ich lektura wskazuje, że warsztat badawczy mgr Gabrieli Jajko obejmuje głównie badania teoretyczne, zarówno kwantowo-chemiczne w ramach Teorii Funkcjonałów Gęstości, jak również obliczenia typu Monte-Carlo. Niemniej Autorka brała udział również w pracach doświadczalnych, opisanych w artykułach 1 – 5.

Stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji praca doktorska zawiera szereg wartościowych wyników. Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki uzyskanych w trakcie realizacji badań składających się na recenzowaną pracę należą:



1. modyfikacja pola siłowego tak, aby można było dobrze odwzorowywać adsorpcję wody w materiale UiO-66. Zaproponowane zmiany zostały następnie wykorzystane przy modelowaniu adsorpcji H₂O w MOF-ach różniących się od wyjściowego obecnością grup funkcyjnych -NH₂, -NO₂ i -Br, zaś otrzymane teoretycznie izotermy i izobary adsorpcji pokazały dobrą zgodność jakościową z danymi doświadczalnymi. (artykuły 1 i 2);

2. nie tylko wykazanie, ale także wyjaśnienie przyczyn zwiększonej adsorpcji CO₂ w UiO-66 w obecności pre-adsorbowanej wody w zakresie stężeń 0 -1 bar (artykuł 3);

3. opis wpływu defektów struktury UiO-66 na jego właściwości sorpcyjne. Wiedząc, że ilością defektów można sterować prowadząc syntezę materiału w różnych temperaturach, możliwe jest otrzymywanie materiałów o planowanych (oczywiście w pewnym zakresie) właściwościach (artykuły 1, 2 i 5).

Prace stanowiące podstawę niniejszej rozprawy doktorskiej zostały poddane wnikliwej recenzji merytorycznej na etapie przygotowania do druku. Wybór czasopism, w których opublikowane są powyższe prace, jest bardzo trafny. Są to periodyki o ugruntowanej, wysokiej pozycji na świecie, natomiast same prace uzyskały już szeroki oddźwięk w społeczności naukowej. Dotyczy to w szczególności artykułu 1 (25 cytowań), ale i pozostałych, na które powołuje się coraz liczniejsza grupa naukowców (artykuł 2 – 5 cytowań, artykuł 3 – 14 cytowań, artykuł 5 – 8 cytowań).

Lektura artykułów Doktorantki oraz przedstawionego omówienia nasuwa ogólne pytania o rozwój pól siłowych i zakres ich stosowalności. Do jakiego stopnia modyfikacje takie, jak zaproponowane przez Doktorantkę, istniejących pól siłowych są / będą poprawiały zgodność wyników teoretycznych i eksperymentalnych? Czy nie powinno się raczej proponować nowego podejścia do ich konstrukcji? Oczekuję dyskusji na te tematy podczas publicznej obrony pracy.

Od strony edytorskiej praca jest przygotowana starannie. Tekst, rysunki i tabele są przejrzyste, a nieliczne błędy (głównie stylistyczne), o których wspomniałam powyżej, nie umniejszają jej wysokiej wartości naukowej.

Moja ocena przedstawionej rozprawy jest bardzo pozytywna. Uważam, że przedstawiona dysertacja stanowi oryginalne rozwiązanie ważnego problemu naukowego, jakim był



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

teoretyczny opis adsorpcji wybranych małych cząsteczek. Rozprawa pokazuje teoretyczną wiedzę Doktorantki i udowadnia umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska pani mgr Gabrieli Jajko spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Wnioskuje zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie pani mgr Gabrieli Jajko do dalszych czynności w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

Równocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom przedstawionych badań, ich oddźwięk w środowisku naukowym, którego miarą jest ilość cytowań publikacji będących podstawą ubiegania się o stopień doktora, oraz wyróżniający się dorobek naukowy Doktorantki, wnioskuje o wyróżnienie niniejszej rozprawy.

dr hab. Dorota Rutkowska-Żbik