

Dr hab. inż. Piotr Kurcok, prof. PAN  
Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych  
Polskiej Akademii Nauk  
Zabrze

**Ocena pracy doktorskiej**  
**mgr inż. Korneli Kasperczak**

**pt.: "Badania nad syntezą oraz właściwościami katalitycznymi wybranych pochodnych**  
**N-hydroksyftalimidu w reakcjach utleniania węglowodorów tlenem"**

Przedłożona do recenzji praca dotyczy istotnego z punktu widzenia chemii i technologii organicznej zagadnienia jakim jest opracowanie nowych homogenicznych i heterogenicznych katalizatorów utleniania węglowodorów. Powszechnie wiadomo, że problematyka ta jest niezmiernie aktualna, a temat pracy i jej zakres zostały bardzo dobrze sformułowane. Doktorantka wykonała badania pod kierunkiem doświadczonego badacza dr hab. inż. Beaty Olińskiej w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Politechniki Śląskiej, gdzie badania procesów utleniania prowadzone są już od szeregu lat. Wzmiankowana w rozprawie współpraca naukowa w trakcie realizacji zadań badawczych dodatkowo gwarantuje wysoką ich jakość.

Formalnie, recenzowana praca składa się z następujących rozdziałów: **Część literaturowa** (czterdzieści osiem stron) poprzedzona dwustronicowym *Wykazem stosowanych skrótów*, **Cel i zakres pracy** (dwie strony), **Omówienie wyników** (osiemdziesiąt cztery strony), **Podsumowanie i wnioski** (pięć stron), **Część eksperymentalna** (siedemnaście stron), **Bibliografia** obejmującego sto trzydzieści jeden pozycji, **Załączniki** (trzydzieści jeden stron), **Spis schematów** (dwie strony), **Spis rysunków** (pół strony), **Spis tabel** (trzy strony), **Spis wykresów** (pół strony) oraz **Dorobek naukowy** (dwie strony). W sumie przedstawiona do recenzji praca liczyła dwieście czternaście stron. Należy stwierdzić, że układ pracy jest zgodny z ogólnie przyjętymi zwyczajami a proporcje zasadniczych jej części prawidłowe.

Odnosząc się do poszczególnych części pracy stwierdzam co następuje:

W **Części literaturowej** poprzedzonej *Wykazem stosowanych skrótów* po krótkim wstępie dotyczącym problemów współczesnej chemii i technologii oraz znaczenia koncepcji Zielonej Chemii oraz obejmującym ją pojęciem Zrównoważonej Chemii, Autorka omówiła główne cechy reakcji zachodzących z udziałem katalizatorów homo- i heterogenicznych. Następnie, jako że jej praca w dużej mierze związana była z badaniami reakcji utleniania, omówiła reakcje utleniania zwracając uwagę na ich znaczenie w procesach przemysłowych oraz zaprezentowała reakcje i ich mechanizmy zachodzące w procesach utleniania węglowodorów w fazie ciekłej a także krótko omówiła główne przemysłowe procesy utleniania węglowodorów w fazie ciekłej.

Kolejnym problemem omówionym w dysertacji jest zastosowanie *N*-hydroksyftalimidu jako inicjatora w reakcjach utleniania z analizą mechanizmu tego procesu oraz obszernym opracowaniem dotyczącym reakcji utleniania węglowodorów aromatyczno-alifatycznych prowadzonych w

rozpuszczalniku polarnym (protycznym oraz aprotycznym).

W związku z aktualnymi trendami dotyczącymi zastosowania *N*-hydroksyftalimidu jako katalizatora, prowadzone są intensywne badania zmierzające do wytworzenia: albo pochodnych NHPI o lepszej rozpuszczalności w środowisku reakcji niż sam *N*-hydroksyftalimidu albo immobilizowanego NHPI w celu opracowania systemów katalitycznych o polepszonych właściwościach katalitycznych. W przypadku NHPI immobilizowanego istnieje możliwość łatwego wydzielenia katalizatora z medium poreakcyjnego i jego ponownego wykorzystania. Doktorantka krytycznie przeanalizowała kolejno metody otrzymywania rozpuszczalnych w środowisku reakcji pochodnych NHPI podstawionych w pozycji 3 lub 4 grupami elektronoakceptorowymi lub elektronodonorowymi oraz ich zastosowanie w reakcjach utleniania wybranych pochodnych benzenu a następnie metody immobilizacji zarówno fizycznej (poprzez oddziaływania fizyczne na silikażelu czy poprzez okludowanie w strukturach metaloorganicznych (MOF)) jak i chemicznej na nośnikach nieorganicznych (silikażel) czy polimerowych takich jak podaje Autorka: usieciowany kopolimer metakrylanu glicydu i metakrylanu metylu lub aminoalkilopolistyren. Doktorantka przeanalizowała również literaturę opisującą zastosowanie immobilizowanego na różnych nośnikach *N*-hydroksyftalimidu w reakcjach utleniania pochodnych toluenu zwracając uwagę zarówno na konwersję surowca jak i na selektywność reakcji oraz możliwość wielokrotnego użycia katalizatora. Układ tej części pracy nie budzi zastrzeżeń. Jednakże w trakcie lektury poszczególnych rozdziałów nasunęły mi się następujące pytania i uwagi krytyczne:

- S.13 – co Autorka rozumie przez określenie: „mała szybkość reakcji oddziaływania”?
- Kwas adypinowy (s. 20), stosowany jest nie tylko w produkcji poliamidu 6,6 ale również w syntezie produkowanego w coraz większej skali przez BASF biodegradowalnego kopolimeru alifatyczno-aromatycznego o handlowej nazwie Ecoflex®.
- Bardzo proszę o komentarz do informacji na s. 22 „.... NHPI .... w środowisku niepolarnym jest bardzo trudno rozpuszczalny (0,33g/dm<sup>3</sup>; benzen 5 °C)” w świetle faktu iż temperatura topnienia/krzepnięcia benzenu wynosi właśnie 5 °C.
- Proszę o jakiś komentarz do informacji (s.23), że „... *N*-hydroksyftalimid .... posiada istotną wadę, która wyklucza możliwość prowadzenia reakcji z jego udziałem w wysokich temperaturach. Literatura podaje (41), że zarówno PINO, jak i NHPI powyżej 80°C mogą ulegać rozpadowi do nieaktywnych katalitycznie dimerów lub trimerów według reakcji przedstawionych na schemacie” w zestawieniu z faktem, że w wielu cytowanych pracach dotyczących zastosowania NHPI w reakcjach utleniania reakcję prowadzono powyżej 100 °C, szczególnie w połączeniu z wynikami badań Autorki dot. stabilności termicznej immobilizowanego NHPI.
- W wykazie skrótów brak stosowanego w pracy doktorskiej skrótu TA (bezwodnik trimelitowy). Ponadto co istotniejsze skrót opisujący formaldehyd jako MeCHO faktycznie opisuje zgodnie z zasadami chemii organicznej aldehyd octowy. Zresztą później na s. 29 błąd ten jest powtórzony w tekście, natomiast w komentarzu do załączonego schematu 14 również wyraźnie napisano, że dotyczy on m.in. zastosowania formaldehydu jako inicjatora reakcji utleniania etylobenzenu chociaż w schemacie wyraźnie jest CH<sub>3</sub>CHO. W przypadku niezbyt szczęśliwych skrótów BuNH<sub>2</sub> czy BuOH (butyloamina, butanol) w rozwinięciu powinna jednak być podane położenie grupy aminowej czy hydroksylowej w podstawniku (wydaje się jasnym, że to pozycja 4 ale powinno to być zdefiniowane). Podobnie w przypadku podstawnika hydroksypropylowego.

- Skrót  $M_w$  stosowany dla promieniowania mikrofalowego nie jest szczególnie szczęśliwy w pracy, w której mówi się o polimerach gdyż jest to ogólnie przyjęty skrót dla wagowo średniej masy molowej polimeru. Podobnie w przypadku nazw polimerów; w chemii polimerów również obowiązują pewne zasady nazewnictwa i można by pełne nazwy stosowanych polimerów podać przynajmniej definiując skróty stosowane w rozprawie (bądź w części doświadczalnej).
- W tablicy 4 w większości przykładów brak czasu reakcji.

W części zatytułowanej **Cel i zakres pracy** Autorka przedstawiła w sposób bardzo jasny, chociaż skrótowy, znaczenie podjętych badań, jak również sprecyzowała cel pracy. Wyjaśniła również, że w pracy obok zsyntezowania: dwóch serii lipofilowych amidowych i estrowych pochodnych *N*-hydroksyftalimidu podstawionego w pozycji 4 i immobilizowanego NHPI na handlowych matrycach polistyrenowych oraz na krzemionce a także określenia ich właściwości katalitycznych, przeprowadzono również badania właściwości katalitycznych wytworzonych w Uniwersytecie Jagiellońskim w zespole dr hab. Ewy Witek (w ramach projektu NCN, w którego Doktorantka brała udział) *N*-hydroksyftalimidu immobilizowanego na nośnikach polimerowych i krzemionkach niedostępnych handlowo.

Część **Omówienie wyników**, w zasadzie obejmuje dwa problemy: pierwszy dotyczący syntezy pochodnych *N*-hydroksyftalimidu oraz drugi, dotyczący badań właściwości katalitycznych zarówno zsyntezowanych osobiście jak i otrzymanych w UJ katalizatorów – pochodnych NHPI. W pierwszych dwóch punktach Omówienia zaprezentowano szczegółowo sposób prowadzenia syntezy lipofilowych pochodnych NHPI w oparciu o reakcję tworzenia estru bądź amidu z użyciem prekursora – bezwodnika trimelitowego a następnie w reakcji produktu z chlorowodorkiem hydroksyloaminy otrzymano planowane pochodne NHPI. Podobną strategię, tj. utworzenie wiązania estrowego bądź amidowego pomiędzy nośnikiem stosowano również w przypadku syntezy *N*-hydroksyftalimidu immobilizowanego na nośnikach organicznych jak i nieorganicznych. W przypadku nośników funkcjonalizowanych odpowiednio grupami chloroalkilowymi i aminoalkilowymi używano bezwodnika trimelitowego, który po immobilizacji przeprowadzano w *N*-hydroksyimid podobnie jak w przypadku otrzymywania pochodnych lipofilowych NHPI natomiast w immobilizacji z użyciem nośnika zawierającego grupy hydroksyalkilowe stosowano kwas *N*-hydroksyftalimido-4-karboksylowy.

Wytworzone katalizatory po odpowiedniej charakterystyce (jak również katalizatory zsyntezowane w UJ) użyto w reakcjach utleniania wybranych węglowodorów. Dla katalizatorów „homogenicznych” badano ich wpływ na proces utleniania modelowych związków alkiloaromatycznych (toluenu i kumenu) prowadzony w środowisku odpowiednio polarnego i niepolarnego rozpuszczalnika jak i bez jego dodatku. W reakcjach utleniania toluenu i kumenu bez dodatku rozpuszczalnika określono wpływ ilości badanych pochodnych NHPI i długości łańcucha węglowego w pochodnej na przebieg reakcji utleniania. Również dla immobilizowanego *N*-hydroksyftalimidu na nośnikach określono wpływ różnych czynników (rodzaj połączenia, długość linkera, temperatury, rozpuszczalnika itd.) na ich aktywność katalityczną.

Układ tej części pracy jest w poprawny, jednakże znowu nasunęły mi się kolejne krytyczne uwagi i spostrzeżenia, a mianowicie:

- S.71 - ....”bezwodnik trimelitowy reagował z grupami chlorometylowymi matryc polistyrenowych lub grupą chloropropylową silikażelu w obecności trietyloaminy, neutralizującej wydzielający się HCl, w środowisku 1,4-dioksanu. Mogłoby się wydawać, że reakcji powinno ulegać bardziej reaktywne ugrupowanie bezwodnika niż grupa

karboksylowa w bezwodniku trimelitowym, jednak Jarrahpour i współprac. wykazali tworzenie wiązania estrowego wyłącznie pomiędzy grupami funkcyjnymi nośnika a grupą karboksylową w pozycji 4.” Jak Doktorantka wyobraża sobie reakcję bezwodnika z grupą halogenoalkilową? Przy okazji proszę Autorkę o wyjaśnienie jak jej zdaniem przebiega reakcja bezwodnika trimelitowego z halogenkiem alkilowym w obecności trietyloaminy?

- Czy wydajności syntez lipofilowych pochodnych *N*-hydroksyftalimidu przedstawione w Tabeli 17 (poza 4-dodecyloksykarbonylo-*N*-hydroksyftalimidu) są rzeczywiście zachęcające i stwarzają możliwość stosowania ich w procesach przemysłowych?
- Jaka była przyczyna użycia pochodnej dodecylowej NHPI w badaniach utleniania toluenu w rozpuszczalnikach? W przypadku kumenu wydaje się, że pochodna heksylowa pozwalała w zasadzie na osiągnięcie lepszych konwersji.
- W tablicy 27 i 28 dot. utleniania kumenu bez rozpuszczalnika dla eksperymentu bez katalizatora obserwowano konwersję do WNTK na poziomach 11 i 4,2%. Podejrzewam, że do badań użyto różnych surowców ale przecież była możliwość określenia zawartości WNTK w wyjściowym surowcu i można to jakoś uwzględnić w omówieniu wyników.
- Na s. 94 Autorka stwierdza, że ....”Powodem niskiej konwersji w reakcji z udziałem amidowej pochodnej NHPI mogła być zarówno obecność częściowo nierozpuszczonego katalizatora w układzie, jak i prawdopodobnie negatywny wpływ ugrupowania *N*-dodecyloaminokarbonylowego w pierścieniu NHPI”. Może ten negatywny wpływ grupy amidowej to właśnie wpływ na rozpuszczalność? Jak jeszcze inaczej to ugrupowanie mogło by wpływać na aktywność katalizatora?
- Co Autorka ma na myśli mówiąc o „NHPI immobilizowanym w strukturach kopolimerów”?
- Tab. 45, Autorka mówiąc o linkerach pisze grupa metylowa; grupa butylowa – to są odpowiednio grupy: metylenowa i butylenowa.
- Na s. 136 Autorka opisuje NPHI immobilizowany na kopolimerze 2-hydroksyetyloakrylanu. Właściwa nazwa brzmi: akrylan 2-hydroksyetylu.

Poza powyższymi nie dostrzegłem istotnych usterek.

Kolejna część pracy zatytułowana **Podsumowanie i wnioski** podsumowuje uzyskane wyniki badań i wykazuje, że założone w pracy cele zostały osiągnięte. Ponadto, Doktorantka wykazała, że także immobilizowany NHPI ulega degradacji w temperaturze 100°C. Autorka kończy rozdział wnioskiem, że zsyntezowane immobilizowane poprzez wiązanie estrowe lub amidowe *N*-hydroksyftalimidy mogą znaleźć zastosowanie nie tylko w reakcjach utleniania węglowodorów ale prawdopodobnie również w innych procesach, w których NHPI wykazuje aktywność katalityczną.

**Część eksperymentalna** pracy jest napisana w zasadzie poprawnie. Procedury opisujące otrzymywanie poszczególnych pochodnych są jasne i precyzyjne, podobnie jak opisy prowadzonych procesów utleniania. Również opis użytych technik analitycznych jest właściwy, chociaż w pracy można było np. dokładniej opisać warunki wykonywania widm NMR i HRMS. Ponadto na s. 155 jak i 157 Doktorantka wspomina o napęczniałym (aminoalkilo)polistyrenie co wydaje się niewłaściwe – w przypadku nauk o polimerach mówi się raczej że polimer spęczniał czy jest spęczniony. Mówimy także o stopniu spęcznienia.

Jak już wspomniałem **Bibliografia** zawiera 131 odnośników literaturowych (cytowania prac w publikowanych czasopismach naukowych, monografii i rozdziałów w monografiach, patentów jak i

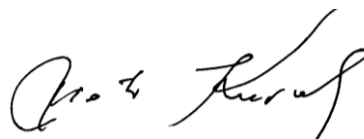
stron internetowych). Nieco egzotyczne wydaje się format cytowania publikacji: autorzy, czasopismo, rok, a następnie Tom xy, strony aaa-bbb. Zwykle w czasopismach chemicznych stosuje się autorzy, czasopismo, rok, XY (jako tom) i aaa-bbb (jako strony, bez określeń tom... i strony).

W części **Załączniki** przedstawiono oryginalne spektra NMR otrzymanych pochodnych oraz widma FT-IR, które nie zostały zaprezentowane w części Omówienie wyników.

Należy stwierdzić, że praca posiada pewne niedociągnięcia redakcyjne np. błędy literowe, brak wyjaśnienia indeksu „a” w Tab. 33, określenie „kation octanowy” – s.116, czy bardzo częste, nieraz niewłaściwe używane słowa „jakkolwiek”, używanie określenia „na UJ” zamiast „w UJ”, które jednak proponuję Doktorantce wybaczyć.

Reasumując uważam, że przedstawiona do recenzji praca zawiera bardzo cenny materiał doświadczalny dotyczący syntezy nowych katalizatorów oraz analizy możliwości ich zastosowania w procesach utleniania węglowodorów zarówno w rozpuszczalnikach (polarnych i niepolarnych) jak i bez dodatku rozpuszczalnika i oceniam ją bardzo wysoko. Znaczna część wyników badań została opublikowana i stanowi przedmiot trzech publikacji naukowych w prestiżowych czasopismach naukowych oraz szeregu wystąpień na konferencjach naukowych zarówno w kraju jak i za granicą. Autorka wykazała się znaczną wiedzą w dziedzinie katalizy a także poznała i z sukcesem stosowała nowoczesne techniki badawcze niezbędne w pracy naukowej. Doktorantka brała udział w realizacji dwóch projektów: projektu nr N N209 755440 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki oraz projektu nr NR05-0085-10/2010 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju a w latach 2013-2014 była beneficjentką stypendium współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego (Poddziałanie 8.2.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, nr projektu POKL.08.02.01-24-019/11).

***Na tej podstawie stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymogi ustawowe stawiane pracom doktorskim. Zwracam się więc do Wysokiej Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiego o dopuszczenie mgr inż. Korneli Kasperczyk do dalszych części przewodu doktorskiego.***



Gliwice 8 września 2017r.