

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Przemysława Zawadzkiego
pt. *Badania nad opracowaniem nowych metod syntezy laktonów i epoksydów*

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Przemysława Zawadzkiego powstała w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej, pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Anny Chrobok, prof. w Pol. Śl.

Reakcje utlenienia należą do jednych z najczęściej spotykanych przemian chemicznych w procesach technologicznych. Stąd niezmiernie istotne jest pogłębianie wiedzy w tej dziedzinie oraz poszukiwanie nowych, bezpieczniejszych oraz bardziej wydajnych układów utleniających. W przemyśle istnieje olbrzymie zapotrzebowanie na układy, które będą spełniać coraz bardziej restrykcyjne wymogi ekonomiczne, technologiczne oraz środowiskowe. W recenzowanej pracy skupiono się głównie na uniwersalnym zastosowaniu OXONE[®] w procesach utlenienia wiązań podwójnych oraz alkoholi, zarówno w procesach konwencjonalnych, jak i z wykorzystaniem cieczy jonowych. Tego typu media reakcyjne mogą stanowić ciekawą alternatywę szczególnie dla układów katalizowanych metalami przejściowymi. Tematyka pracy jest innowacyjna i doskonale wpisuje się w poszukiwania nowych rozwiązań technologicznych, których oczekuje współczesny przemysł chemiczny.

Doktorant postawił sobie ambitny cel, polegający na opracowaniu nowych, efektywnych metod syntezy laktonów oraz epoksydów, przy zastosowaniu nowoczesnych technik syntetycznych w reakcjach epoksydacji oraz utleniania Baeyera-Villigera.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską stwierdzam, że postawiony cel został osiągnięty.

Mgr Przemysław Zawadzki zawarł treść swoich badań w rozprawie doktorskiej liczącej 159 stron. Rozprawa została napisana w klasycznym układzie rozdziałów i zawiera wszystkie elementy charakteryzujące właściwie przygotowaną dysertację. Całość składa z takich elementów, jak *wykaz stosowanych skrótów, wprowadzenie i cel pracy, przegląd literaturowy, omówienie wyników, podsumowanie i wnioski, część eksperymentalna oraz literatura*. Został również wydzielony rozdział dotyczący dorobku naukowego Doktoranta. Zaproponowane rozdziały nie budzą moich zastrzeżeń, jakkolwiek uważam, że powinien pojawić się również rozdział zawierający *streszczenie* pracy.

Wprowadzenie i cel pracy zawiera krótkie uzasadnienie podjęcia danego tematu oraz precyzyjne nakreślenie planowanych badań, łącznie z wyszczególnieniem stosowanych metod utleniania, co zdecydowanie ułatwia czytelnikowi zapoznanie się z obszernym materiałem badawczym. Doktorant podaje również elementy, na które szczególnie położono nacisk podczas realizacji pracy, tj. wzrost wydajności procesu, ekonomię, a także aspekty środowiskowe (maksymalne skrócenie czasu reakcji, prosty sposób izolacji produktu końcowego oraz minimalizacja wytwarzanych odpadów).

W części literaturowej, w pierwszych trzech rozdziałach zostały omówione zagadnienia związane ze znaczeniem reakcji utleniania, podano przykłady zastosowania procesów utleniania w przemyśle oraz omówiono Oxone[®] jako efektywny utleniacz. W kolejnych rozdziałach została przedstawiona tematyka cieczy jonowych oraz nowoczesnych technik w syntezie organicznej (ultradźwięki, promieniowanie mikrofalowe, chemia przepływowa). Poruszane zagadnienia są dobrze opracowane i dokładnie zapoznają czytelnika z tematyką rozprawy doktorskiej. Wyraźnie można zauważyć bardzo dobre poznanie przez Doktoranta zagadnień dotyczących procesów utleniania, a nieco gorsze związanych z pojęciem zielonej chemii. Próba zdefiniowania zielonej chemii pojawia się na stronie 13, natomiast dopiero na stronie 55 Doktorant podaje nazwiska twórców zasad zielonej chemii. Te elementy nie stanowią spójnych rozważań o istocie zielonej chemii, co w świetle postawionych celów badawczych wydaje się być ważne. Moim

zdaniem te zagadnienia można było przedstawić w bardziej uporządkowany sposób, co uczyniłoby przegląd literaturowy jeszcze bardziej wartościowy.

Na stronie 40 pojawia się określenie „stopione sole”. Czy to określenie zostało użyte w kontekście cieczy jonowych? Czy ciecze jonowe to stopione sole?

Cytowane piśmiennictwo zostało zestawione w oddzielnym rozdziale. Łącznie cytowane są 202 pozycje. Wybór publikacji jest uzasadniony, dobrze przemyślany i wskazuje na dobrą znajomość dostępnych źródeł literaturowych w przedmiotowej tematyce. Większość cytowanych prac została opublikowana w ciągu ostatnich 20 lat. Wśród wybranych przez Doktoranta pozycji można również znaleźć prace, które ukazały się w czasach dość odległych (przykładowo poz. 100 z 1899 r., poz. 15 z 1941 r. czy poz. 1 z 1950 r.). Niemniej, z uwagi na wykorzystanie tych materiałów źródłowych do nakreślenia rysu historycznego omawianych procesów, jest to moim zdaniem rozwiązaniem akceptowalnym.

Na stronie 12 Doktorant przytoczył badania dotyczące emisji lotnych związków organicznych przeprowadzone w 2000 r. Wydaje mi się, że dane z ostatnich kilku lat lepiej zobrazowałyby omawiany problem. Podobna uwaga dotyczy Tabeli 3 (strona 13, dane z 2003 r.).

W kolejnej części rozprawy w sposób logiczny i uporządkowany omówiono wyniki badań własnych. Uzyskane rezultaty w zdecydowanej większości przypadków zostały zinterpretowane prawidłowo w oparciu o aktualną wiedzę w przedmiotowej tematyce.

Moje wątpliwości dotyczą następujących zagadnień:

- czy otrzymane ciecze jonowe wymagały oczyszczenia?
- czy eksperymenty powtarzano?

Omówienie wszystkich otrzymanych wyników zamyka dość obszerne podsumowanie, które dowodzi, iż Doktorant osiągnął zamierzone cele i zrealizował założony program badań.

Nazewnictwo związków chemicznych użyte w monografii generalnie jest zgodne z obowiązującymi kryteriami (nieliczne nieprawidłowości, np. na str. 91 kwas laurylowy).

Bardzo dobrze została przedstawiona w części eksperymentalnej metodyka badań wraz z opisem aparatury, stosowanymi materiałami i odczynnikami. Jedyńą rzeczą, której zabrakło to

informacja o miejscu umieszczenia wyników pomiaru temperatury topnienia (str. 145). Czy takie pomiary zostały wykonane?

Rozprawa została przygotowana starannie i napisana poprawną polszczyzną. Szata graficzna nie budzi moich zastrzeżeń, choć moim zdaniem warto zastosować odstęp między głównym tekstem a obiektem typu wzór strukturalny, tabela, schemat, czy też tytułem kolejnego rozdziału. W języku polskim separatorem dziesiętnym jest przecinek, natomiast w całej pracy używano kropki. Doktorant nie ustrzegł się również drobnych błędów edytorskich (literówki, błędy interpunkcyjne itp.), które jednak w żaden sposób nie umniejszają wartości merytorycznej pracy.

Za najważniejsze elementy naukowe recenzowanej pracy uważam:

- opracowanie metody bezpośredniego utleniania alkoholi do laktonów z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego oraz ultradźwięków w środowisku cieczy jonowych,
- opracowanie metody utleniania olefin do epoksydów za pomocą cieczy jonowej jako czynnika utleniającego oraz rozpuszczalnika,
- opracowanie chemo-enzymatycznej metody utleniania olefin do epoksydów z zastosowaniem enzymu lipazy B *Candida antarctica* immobilizowanej na powierzchni nanorurek węglowych w układzie okresowym,
- opracowanie chemo-enzymatycznej metody konwersji olefin do epoksydów z zastosowaniem enzymu lipazy B *Candida antarctica* immobilizowanej na powierzchni nanorurek węglowych w układzie ciągłym,
- opracowanie chemo-enzymatycznej metody utleniania ketonów do laktonów z zastosowaniem enzymu lipazy B *Candida antarctica* immobilizowanej na powierzchni nanorurek węglowych w układzie ciągłym,

Szczególne uwagę zwraca wykorzystanie w badaniach cieczy jonowych jako alternatywy dla obecnie stosowanych rozpuszczalników w reakcjach Baeyera-Villigera oraz epoksydacji (korzyści to m.in. możliwość przeprowadzenia procesu w układzie homogenicznym, brak produktów ubocznych, produkty reakcji wydzielane za pomocą prostej ekstrakcji, odzysk

i zawrót cieczy jonowej do ponownej reakcji). Dodatkowo wprowadzono alternatywne źródła energii, takie jak promieniowanie mikrofalowe czy ultradźwięki (skrócenie czasu reakcji kilkunastokrotnie względem klasycznej metody), a także w metodzie chemo-enzymatycznej zastosowano enzym immobilizowany na powierzchni nanorurek węglowych (niska toksyczność reagentów, łagodne warunki reakcji, brak odpadów). Niezmiernie istotnym elementem recenzowanej pracy są badania przeprowadzone w procesie przepływowym. Wykorzystując opracowane metody otrzymano szereg laktonów oraz epoksydów, z wysokimi wydajnościami i w krótszym czasie w porównaniu do metod klasycznych.

Doktorant udowodnił, że potrafi planować eksperymenty, wnikliwie oceniać uzyskane wyniki oraz formułować poprawne wnioski.

Z dokumentacji wynika, że Doktorant jest współautorem czterech prac, w tym trzech związanych tematycznie z doktoratem oraz dwóch patentów. Prezentował też wyniki swoich badań na konferencjach.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska spełnia wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z 16 kwietnia 2003, z późniejszymi zmianami) „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” i wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pana mgr. Przemysława Zawadzkiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

