



Zakład Katalizy na Metalach
dr hab. Anna Śrębowata, prof. IChF PAN

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa
Tel.+(48 22) 343 3320
e-mail: asrebowata@ichf.edu.pl

7 sierpnia 2019

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Doroty Kryszak zatytułowanej:

„Mezoporowate materiały modyfikowane jonami wapnia lub krzemoorganicznymi związkami zawierającymi azot – synteza, charakterystyka struktury i właściwości zasadowych”

wykonanej w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej Wydziału Chemii

Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Promotor pracy doktorskiej: **dr hab. Maciej Trejda, prof. UAM**

Promotor pomocniczy: **dr Katarzyna Stawicka**

Wiele przemian chemicznych stosowanych w przemyśle farmaceutycznym oraz przy produkcji wysokogatunkowych związków chemicznych, opiera się na reakcjach wymagających stechiometrycznych ilości reagentów, co w konsekwencji generuje powstawanie dużych ilości odpadów. Fakt ten jest uzasadniony wyższą złożonością przemian koniecznych do otrzymania tego typu chemikaliów, co stanowi duże wyzwanie dla zastosowania katalizy, ale staje się niezbędne dla zagwarantowania zrównoważonego rozwoju oraz ochrony środowiska naturalnego. Postępujące zmiany klimatyczne stanowią także motywację dla opracowania alternatywnych źródeł energii jak np. biodiesel, który cechuje się choćby znacznie korzystniejszym profilem emisji gazów cieplarnianych, w porównaniu do paliwa diesla produkowanego z ropy naftowej.

Dlatego też, wciąż trwają prace nad udoskonalaniem istniejących i/lub opracowywaniem nowych zrównoważonych technologii produkcji wysokogatunkowych chemikaliów i biopaliw opartych na procesach katalitycznych, które będą zgodne z *12 zasadami zielonej chemii*, a tym samym przyczynią się do ochrony środowiska naturalnego. Chociaż większość tych procesów jest aktualnie oparta na katalizatorach homogenicznych, to zastąpienie ich stałymi katalizatorami jest w pełni uzasadnione zarówno z punktu widzenia ekonomicznego, jak i

ekologicznego (np. ze względu na łatwość odseparowania katalizatora i jego ponowne użycie). Ważne miejsce wśród katalizatorów heterogenicznych zajmują stałe katalizatory posiadające zasadowe centra aktywne, wykorzystywane z sukcesem między innymi w reakcji transestryfikacji estrów kwasów tłuszczowych, kondensacji Knoevenagla, kondensacji aldolowej, addycji Michaela i innych.

W tym odniesieniu, tematyka przedłożonej do recenzji pracy została określona niezwykle trafnie i mieści się w głównym nurcie badań nad syntezą nowych katalizatorów heterogenicznych, wydajnych w procesach produkcji wysokogatunkowych związków chemicznych i biodiesla.

Praca składa się z dwóch części oznaczonych jako A i B.

Licząca 57 stron część A rozprawy, opatrzona nazwą „Komentarz do publikacji składających się na rozprawę doktorską”, swoją strukturą przypomina skróconą wersję typowej rozprawy doktorskiej. Oprócz zawartego w tytule komentarza do publikacji, obejmuje kolejno spis publikacji składających się na rozprawę doktorską, spis skrótów stosowanych w pracy, streszczenia w języku polskim i angielskim, a następnie dość obszerny wstęp zawierający dane literaturowe dotyczące aktualnego stanu wiedzy o katalizatorach zasadowych, w tym generowaniu centrów zasadowych oraz reakcjach przebiegających z ich udziałem. Na kolejnych stronach tej części pracy zapisany został cel pracy oraz cztery, niezwykle trafnie sformułowane hipotezy badawcze, oparte na wieloletnim doświadczeniu Zespołu, w którym Doktorantka realizowała swoje zadania, a stanowiące swoistą siłę napędową do działań w ramach recenzowanej pracy. Część eksperymentalna zawierająca zwięzły opis syntezy katalizatorów otrzymanych w ramach pracy, ich wykaz z podziałem na cztery serie oraz wykaz metod fizykochemicznych zastosowanych do charakterystyki nowych materiałów jest swoistym drogowskazem dla czytelnika kierującym do konkretnych publikacji zawartych w części B pracy, w których czytający odnajdzie szczegóły dotyczące pomiarów. Kolejny rozdział tej części pracy zawiera najważniejsze informacje dotyczące wyników badań i ich dyskusji, pogrupowane w podrozdziały tematyczne obejmujące charakterystykę powierzchni, właściwości kwasowo – zasadowe otrzymanych układów, charakterystykę katalizatorów modyfikowanych związkami krzemoorganicznymi. W końcowej części tego rozdziału znajdują się najważniejsze informacje dotyczące aktywności katalitycznej nowych mozoporowatych materiałów modyfikowanych niobem, cerem, wapniem i/lub imidazolem, triazolem lub (3-amionpropylo)trimetoksylsilanem) w czterech reakcjach kondensacji Knoevenagla oraz jednej reakcji transestryfikacji. W końcowej części znajdują się wnioski z przeprowadzonych prac, a także dość obszerny (liczący 59 pozycji) spis literaturowy prac opublikowanych w latach 1992-2019. Część A pracy kończy rozdział stanowiący spis, imponujących z uwagi na młody wiek Doktorantki, osiągnięć naukowych w postaci wykazu wszystkich publikacji naukowych, w których była współautorem (8 pozycji), 18 wystąpień

konferencyjnych, udziału w 2 projektach badawczych, stażach naukowych zarówno w renomowanych Jednostkach zagranicznych jak i w przemyśle, a także zdobytych nagród i wyróżnień, z wyraźnym podziałem dorobku naukowego na ten przed i po rozpoczęciu doktoratu.

Redakcja „Części A: Komentarz do publikacji składających się na rozprawę doktorską” jest bardzo staranna i nie wzbudza istotnych zastrzeżeń. Układ pracy jest przejrzysty – czyta się ją przyjemnie, a tekst napisany jest starannie, choć Doktorantka nie uniknęła drobnych błędów literowych i stylistycznych jak np. na str. 17 „cetnarach kwasowych”, zamiast „centrach kwasowych”, na str 33 „(3-aminopropylo)trimetoksysialnem” zamiast (3-aminopropylo)trimetoksysilanem, str 36 „centa” zamiast „centra” itp., których odnotowanie jest obowiązkiem recenzenta, lecz w najmniejszym stopniu nie pomniejszają one wysokiej wartości rozprawy.

Druga część pracy zatytułowana „Część B: Publikacje składające się na rozprawę doktorską” stanowi cykl czterech spójnych tematycznie artykułów, w tym trzech już opublikowanych w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym jak Applied Catalysis A: General, Catalysis Science&Technology, Catalysis Today, gdzie z pewnością przeszły drobiazgową i krytyczną recenzję oraz jednego artykułu wysłanego do recenzji w również renomowanym czasopiśmie pt. Microporous nad Mesoporous Materials. Każdorazowo Pani mgr Kryszak jest pierwszym autorem publikacji, co jednoznacznie wskazuje na olbrzymie zaangażowanie Doktorantki zarówno w prace eksperymentalne związane z syntezą, charakterystyką i testami katalitycznymi, jak i w opracowywanie i interpretację otrzymanych wyników. Zostało to potwierdzone także osobiście przez Panią magister w formie pisemnych deklaracji udziału w przygotowaniu każdej z prac (strony 7 i 8, część A: Komentarz do publikacji składających się na rozprawę doktorską).

Lektura artykułów, a także analiza załączonych do nich materiałów dodatkowych (uzupełniających) stanowiła kompendium wiedzy na temat metod syntezy nowych materiałów katalitycznych i ich charakterystyki metodami fizykochemicznymi. Bardzo istotnym punktem każdej z prac było zastosowanie otrzymanych układów katalitycznych w reakcjach o znaczeniu technologicznym i środowiskowym (katalityczna synteza wysokogatunkowych chemikaliów i biodiesla przy użyciu stałych katalizatorów). Prowadzone studium porównawcze wpływu metody syntezy i składu na właściwości katalityczne badanych układów pozwoliło na wyselekcjonowanie katalizatora o optymalnym składzie.

Wszystkie cztery prace zawierają unikatowe dane obejmujące:

- drobiazgowy opis syntezy nowych katalizatorów opartych na mezoporowatych krzemionkach typu SBA-15 i MCF jako nośnikach fazy aktywnej, modyfikowanych niobem, cerem, lub wapniem i/lub imidazolem, 1,2,3-triazolem lub (3-aminopropylo)trimetoksysilanem;

- wyniki ich charakterystyki metodami fizykochemicznymi wraz z wnikliwą interpretacją;
- niezwykle wartościowe wyniki testów katalitycznych dla tych stałych katalizatorów zasadowych w reakcjach kondensacji Knoevenagla jak i reakcji transestryfikacji.

Poniżej wymieniono najważniejsze pytania i refleksje dotyczące pracy:

1. Pewien niedosyt może budzić brak w części eksperymentalnej publikacji numer II, III i IV niektórych informacji dotyczących czystości i źródła pochodzenia odczynników stosowanych do syntezy katalizatorów (w przypadku pracy IV) i reakcji katalitycznych (prace: II, III, IV).
2. Publikacje opatrzone nr I i II zawierają wyniki katalityczne reakcji kondensacji Knoevenagla pomiędzy benzaldehydem i cyjanooctanem etylu (I) oraz acetylooctanem etylu i malonianem dietylu (II). W każdym przypadku postęp reakcji był monitorowany poprzez pobieranie próbki mieszaniny reakcyjnej po 5, 15, 30, 60, 120, 180 i 240 minutach trwania reakcji katalitycznej. Jakie były objętości próbek pobieranych do kolejnych analiz?
3. Praktycznie w przypadku wszystkich katalizatorów konwersja benzaldehydu rosła w czasie, czy próbowano przedłużyć reakcję do osiągnięcia 100% konwersji benzaldehydu?
4. W publikacjach aktywność katalizatorów jest prezentowana jako % konwersji substratu (benzaldehydu - publikacje I, II i IV), lub maślanu etylu – publikacja III. Czy próbowano liczyć np. aktywność badanych układów katalitycznych np. w przeliczeniu na masę katalizatora, szybkość reakcji katalitycznej, wydajność reakcji itp.
5. Czy powstawanie, oprócz krystalicznych form tlenku wapnia, także węglanu wapnia i wodorotlenku wapnia jest efektem pożądanym, czy istnieje możliwość stworzenia korelacji pomiędzy ilością powstającego węglanu wapnia, czy wodorotlenku wapnia, a zachowaniem katalitycznym tych materiałów?
6. Analiza Rys.10 w publikacji IV może nasuwać następujące refleksje:
 - Czy słuszna jest moja obserwacja, że kalcynacja katalizatora CaSBA-15-AP w temperaturze 550°C nie wpływa znacząco na zachowanie katalityczne tego układu (Rys. 10A)?;
 - Czy Doktorantka zgodzi się ze stwierdzeniem, że wyniki katalityczne uzyskane dla CaSBA-15-AP i CaSBA-15-Im są porównywalne?
 - Analizując wyniki katalityczne dla Ca/SBA-15_550-Im nie można oprzeć się wrażeniu, że pomiędzy 15 a 30 minutą trwania reakcji nie widać jej dalszego postępu. Czy przyczyną może być brak jednego z substratów w mieszaninie

reakcyjnej, czy raczej dezaktywacja większości centrów aktywnych w katalizatorze?

Wymienione powyżej zapytania wynikają raczej z ciekawości recenzenta i nie mają żadnego wpływu na ogólnie wysoką ocenę prac składających się na rozprawę doktorską Pani mgr Doroty Kryszak.

Tematyka rozprawy jest niezwykle aktualna, i to w wymiarze ogólnoswiatowym, a Doktorantka wykazała się dużą umiejętnością prowadzenia złożonych, wielokierunkowych badań, co w efekcie pozwoliło na uzyskanie ważnych, z naukowego punktu widzenia, korelacji, a także ważnych uogólnień. Przedłożona do recenzji praca bez wątpienia wnosi wiele nowych elementów do wiedzy o efektywnym sposobie syntezy i charakterystyki nowych katalizatorów na bazie mezoporowatych materiałów modyfikowanych jonami metali i/lub krzemoorganicznymi związkami zawierającymi azot. Pani mgr Dorota Kryszak wykazała się dużą umiejętnością wykorzystania w badaniach wielu trudnych metod instrumentalnych. Interpretacja wyników i ich dyskusja jest na bardzo wysokim poziomie naukowym. Nie mam żadnych wątpliwości, że Doktorantka posiadała umiejętności krytycznej analizy literatury, prowadzenia badań i interpretacji ich wyników.

Reasumując, stwierdzam, że Pani mgr Dorota Kryszak przedstawiła bardzo dobrą rozprawę doktorską, zawierającą wyraźne elementy nowości naukowej. Spełnia ona wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami), dlatego wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę wysoką wartość przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej, dojrzałość w formułowaniu hipotez badawczych, a także obszerny zakres prac, dużą wnikliwość i rzetelność Doktorantki w prowadzeniu pracy naukowej, a także bogaty dorobek naukowy Pani mgr Doroty Kryszak wnioskuję o wyróżnienie pracy.

Anna Szpaczek