

Prof. dr hab. inż. Tadeusz Paryczak
91-371 Łódź,
ul. 11 listopada 37/38

Łódź, 4.04. 2013 r.

Ocena
rozprawy habilitacyjnej
dr Rafała WAWRZYNIAKA

pt. „Synteza i właściwości adsorbentów do kapilarnej
kompleksacyjnej chromatografii gazowej”

wykonanej w Zakładzie Chemii Analitycznej UAM

Rozprawa habilitacyjna dr Rafała Wawrzynika ma formę zbioru 7 publikacji ogłoszonych w dobrych czasopismach międzynarodowych J. Separation Sciences (3), Ecological Chemistry and Engineering (1), Chemical Papers (2), J. Chromatography (1)). Sumaryczny impact faktor tych publikacji wynosi 14.186.

Tylko dwie publikacje są mononazwiskowe jednak z oświadczeń współautorów dotyczących pozostałych prac wynika, że powstały one z inicjatywy i przy dominującym udziale w wykonawstwie Habilitanta. Nie mam żadnych wątpliwości odnośnie decydującego wkładu dr R. Wawrzyniaka do przedstawionej rozprawy habilitacyjnej.

Przed dokonaniem oceny rozprawy chciałem krótko scharakteryzować sylwetkę Kandydata oraz jego dorobek naukowy. Dr R. Wawrzyniak jest absolwentem Wydziału Chemii UAM z 1992r. Obronił pracę magisterską pt. „Kompleksy miedzi i palladu jako fazy chemiczne związane dla chromatografii gazowej”. Studia doktoranckie ukończył w 1997 r. na wydziale Chemii UAM, broniąc pracę pt. „Polisiloksanowe ciekłe fazy stacjonarne z grupami cyjanowymi i tiolowymi dla kompleksacyjnej kapilarnej chromatografii gazowej”. Promotorem pracy był prof. dr hab. Wiesław Wasiak. Od 1998 roku jest zatrudniony w Zakładzie Chemii Analitycznej UAM na stanowisku adiunkta.

Ogólny dorobek dr R. Wawrzyniaka obejmuje 28 pozycji, w tym 18 publikacji z listy filadelfijskiej o impakt faktorze 28.655. Całkowita liczba cytowań wynosi 57, bez autocytań 29. Jest autorem dwóch i współautorem 8 rozdziałów w opracowaniach książkowych oraz współautorem 3 patentów. Uczestniczył w 4 projektach. Wyniki swoich prac badawczych aktywnie prezentował na 33 konferencjach międzynarodowych, na których oprócz posterów wygłosił 6 referatów. Aktywnie też uczestniczył na 49 konferencjach krajowych, gdzie oprócz posterów

wygłosił 5 wykładów.

Kandydat był recenzentem artykułów dla czasopism międzynarodowych; J. of Chromatography, Chemical Papers, Acta Chimica Slovenica i Ars Separationis Acta.

Oprócz głównego nurtu badawczego związanego z habilitacją, kandydat prowadził prace dotyczące biopaliw, opracowując m.in. procedury analityczne oznaczania biokomponentów w paliwach wykorzystywanych w motoryzacji. Zajmował się też możliwością wykorzystania odpadowych olejów roślinnych do produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych.

Opracował procedury analityczne oznaczania bioetanolu oraz eteru tertbutylowego w benzynach bezołowiowych. Autor uczestniczył w licznych eksperymentach wykonywanych na rzecz przemysłu m.in. „opracowania metody oznaczania butanotrioli w glicerynie”.

Otrzymał 5 nagród Rektora UAM za osiągnięcia naukowe i dydaktyczne.

Z powyższego skróconego przeglądu osiągnięć naukowych kandydata nie wchodzących do habilitacji wynika, że ma on znaczny dorobek, zwarty i wartościowy.

Recenzowana rozprawa habilitacyjna pt. „Synteza i właściwości adsorbentów do kapilarnej kompleksacyjnej chromatografii gazowej” jest zasadniczym elementem ponad 10-cio letnich, systematycznych i bardzo rzetelnych badań Autora dotyczących opracowania metody syntezy dla kolumn kapilarnych efektywnych warstw adsorpcyjnych o określonych (regulowanych) właściwościach elektronowo-donorowo-akceptorowych. Adsorbenty tego typu dają możliwość rozdziału związków o zbliżonej budowie i właściwościach w tym także izomerów.

Właściwości elektronowo-donorowo-akceptorowe adsorbentów krzemionkowych po obróbce kandydat modyfikował przez związanie soli takich metali jak: Cu(II), Ni(II) i Cr(III). Ze względu na uniwersalność metody otrzymywania takich adsorbentów Autor opatentował metodę w dwóch patentach.

Kandydat zbadał naturę oddziaływań specyficznych pomiędzy związkami organicznymi a grupami ketoiminowymi oraz ich pochodnymi zawierającymi koordynacyjne związane sole metali przejściowych. Do tworzenia grup ketoiminowych na powierzchni krzemionki stosował dwa sposoby. Jeden polegał na związaniu z powierzchniowymi silanolami tritoksylilopropylamino silanu (z dalszymi przekształceniami). Drugi sposób polegał na wykonaniu reakcji pomiędzy wybranymi aminami a tritoksylilopropyl-2,4-pentanodionem. Reakcje powyższe zostały wykonane bardzo starannie z dużym doświadczeniem. Autor stosował różne techniki badawcze i metody pomiarowe przy określaniu charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych sorbentów. Analizę elementarną zastosował na oznaczenie węgla, wodoru i azotu. Zbadał ich właściwości adsorpcyjne wykonując pomiary pełnej izotermy adsorpcyjno-desorpcyjnej azotu metodą BET. Wykonał też widma IR z transformacją Fouriera, widma UV-VIS wykonane techniką refleksyjną, widma EPR w temp 195 °C oraz widma NMR dla ciała stałego (²⁹Si-CP-MAS.-NMR oraz ¹³C-CP-

MAS-NMR).

Wykonał również analizę termogravimetryczną oraz różnicową kalorymetrię skaningową i badania mikroskopem elektronowym.

Wyniki badań, których nie będę powtarzał za Autorem, uzyskane na podstawie rozległych, bardzo sumiennych i rzetelnych eksperymentów, dostarczają wielu nowych informacji dotyczących faz stacjonarnych o właściwościach elektronowo-donorowo-akceptorowych. Rozprawa wnosi poważny wkład do naszej wiedzy dotyczącej bliższego poznania czynników mających zasadniczy wpływ na właściwości elektronowo-donorowo-akceptorowe warstw stacjonarnych osadzonych w kolumnach kapilarnych umożliwiających rozdział związków o zbliżonej budowie i właściwościach, w tym również izomerów. Na podkreślenie zasługuje oryginalne, nowe spojrzenie na podstawowe zagadnienia dotyczące faz stacjonarnych w chromatografii a w szczególności adsorbentów o właściwościach elektronowo-donorowo-akceptorowych.

Za istotne i nowe elementy poznawcze rozprawy habilitacyjnej można uznać następujące:

- opracowanie metody nanoszenia na ścianki kolumny kapilarnej porowatej warstwy adsorpcyjnej charakteryzującej się wysoką stabilnością mechaniczną i termiczną,
- opracowanie dwóch sposobów otrzymywania grup ketoiminowych zdolnych do oddziaływań elektronowo-donorowo-akceptorowych różniących się typem podstawników oraz ich rozmieszczeniem,
- otrzymanie w wyniku modyfikacji powierzchni krzemionki trzynastu nowych adsorbentów z fazami chemicznie związanymi zawierającymi grupy ketoiminowe,
- określenie różnic w oddziaływaniach adsorbat-adsorbent w zależności od budowy przestrzennej cząsteczek adsorbentu (liniowa, rozgałęziona, przestrzenna), typu podstawników oraz ilości i położenia wiązań wielokrotnych,
- wykorzystanie zdolności grup ketoiminowych do tworzenia kompleksów w modyfikacji otrzymanych sorbentów przez koordynacyjne związanie soli Cu(II), Ni(II), Cr(III). Obecność metalu po modyfikacji przyczynia się do wzrostu parametrów retencyjnych i termodynamicznych,
- próba określenia ilościowego wkładu budowy przestrzennej oraz wybranych właściwości cząsteczek adsorbatów na ich retencję (przez zastosowanie modeli matematycznych).

Trudno jest w recenzji wymienić wszystkie osiągnięcia pracy habilitacyjnej dr Rafała Wawrzyniaka zawierającej tyle nowego a także pionierskiego materiału w badanej dziedzinie.

Nie ma powodu obszerniej przytaczać bogatego materiału, zwłaszcza, że nie mam do niego uwag merytorycznych.

Dr Rafał Wawrzyniak ma też liczące się osiągnięcia dydaktyczne i organizacyjne.

Uważam, że osiągnięte główne cele pracy mają znaczną wartość naukową, stanowią też oryginalne podejście w wykonanych badaniach tego typu. Wartość naukowa uzyskanych wyników poszerza naszą wiedzę dotyczącą wypełnień w chromatografii kapilarnej, a w szczególności jej warstwy adsorpcyjnej o właściwościach elektronowo-donorowo-akceptorowych.

Novum pracy zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i zastosowania praktycznego, bogactwo osiągniętych wyników oraz ciekawa i oryginalna interpretacja – wszystko to pozwala uznać, że praca habilitacyjna dr Rafała Wawrzyniaka w pełni odpowiada kryterium dobrej rozprawy.

W podsumowaniu mojej oceny stwierdzam, że:

- Temat rozprawy habilitacyjnej dr Rafała Wawrzyniaka jest z punktu widzenia poznawczego i praktycznego wysoce aktualny,
- Wyniki rozprawy w sposób istotny, a w niektórych przypadkach pionierski poszerzają naszą wiedzę w dziedzinie adsorbentów do chromatografii,
- Autor wykazał samodzielność badawczą wymaganą w pracach habilitacyjnych.

Jestem głęboko przekonany, że pracę należy przyjąć i dopuścić dr Rafała Wawrzyniaka do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

