



Politechnika
Wroclawska

Politechnika Wroclawska
Wydział Chemiczny

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
tel. (071) 3202463 fax (071) 3202427

Wrocław, 25.07.2022

Prof. dr hab. Rafał Latajka
Katedra Chemii Bioorganicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
rafal.latajka@pwr.edu.pl
<http://bioorganic.ch.pwr.wroc.pl>
ORCID: 0000-0003-2943-2838

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Renaty Długosz pt.

„Innowacyjne metody pozyskiwania nadtlenków organicznych do nienasyconych żywic poliestrowych celem weryfikacji dostępnych informacji i optymalizacji procesu produkcyjnego”

Poszukiwanie nowych plastyfikatorów do zastosowania celem uzyskania roztworów nadtlenków organicznych jest wciąż aktualnym zagadnieniem z pogranicza inżynierii chemicznej i badań podstawowych. Właśnie w ten nurt badań wpisuje się recenzowana rozprawa doktorska, poświęcona innowacyjnym metodom pozyskiwania nadtlenków organicznych do nienasyconych żywic poliestrowych. Praca doktorska została wykonana w ramach programu MNiSW „Doktorat wdrożeniowy”, a zatem jej realizacja była umiejscowiona w Zakładzie Syntezy i Struktury Związków Organicznych Wydziału Chemii Uniwersytetu im Adama Mickiewicza oraz w firmie Oxytop z siedzibą w Antoninku. W związku z tym praca została wykonana pod

kierunkiem profesora Henryka Koroniaka oraz dr Brunona Pruskiego, który pełnił funkcje opiekuna pomocniczego.

Przedstawiona do recenzji rozprawa ma klasyczny układ, została napisana w języku polskim, liczy 95 stron i została podzielona aż na dwanaście głównych rozdziałów – Wykaz skrótów i akronimów, Wprowadzenie, Część literaturową, Cel pracy, Część technologiczną, Część laboratoryjną, Badania eksperymentalne, Badania aplikacyjne, Podsumowanie i wnioski, Literaturę, Streszczenie oraz Abstract w języku angielskim. Całość dopełniają załączniki, stanowiące techniczną dokumentację przeprowadzonych badań. Mimo tej rozbudowanej struktury już na pierwszy rzut oka wysuwają się dwie sprawy:

- brak jakiegokolwiek wzmianki na temat dorobku naukowego Doktorantki - obecnie taka informacja zawarta w doktoracie jest już standardem,
- szokującą małą liczbą pozycji literaturowych cytowanych w pracy – zaledwie 19.

Pierwszym rozdziałem pracy jest **Wykaz skrótów i akronimów** gdzie zgodnie z oczekiwaniami znajduje się właśnie takie zestawienie. Z kolei w rozdziale drugim, zatytułowanym **Wprowadzenie** Autorka przedstawia historię badań nad tlenem, a także ogólną charakterystykę i znaczenie nadtlenków organicznych.

To zagadnienie zostało znacznie szerzej opisane w kolejnym rozdziale zatytułowanym **Cześć literaturowa**. Oprócz informacji na temat nadtlenków organicznych, ich reaktywności, toksyczności, możliwości zastosowania oraz klasyfikacji Doktorantka porusza również zagadnienia istotne dla przeprowadzonych badań takie jak nadtlenki ketonów w kontekście materiałów wybuchowych, reakcje utwardzania i utwardzanie do żywic poliestrowych by zakończyć ten rozdział opisem charakteru oddziaływania plastyfikatora z nadtlenkami. W tym podrozdziale Doktorantka opisuje wyniki obliczeń teoretycznych opublikowanych w tym roku w *J. Mol. Struct.* i nie byłoby w tym nic dziwnego, gdyby nie fakt, że zarówno pani Długosz jak i Jej Promotorzy są współautorami tej pracy Moim zdaniem, te wyniki powinny zostać dołączone do opisu rezultatów pracy doktorskiej i przedyskutowane w części

poświęconej wynikom przeprowadzonych badań co na pewno byłoby ciekawym uzupełnieniem badań eksperymentalnych. Podsumowując, ten rozdział rozprawy jest napisany poprawnie, czyta się go dość dobrze, martwi jedynie niewielka liczba odnośników literaturowych o czym wspominałem już na początku swojej recenzji.

Kolejna część rozprawy opisana jako rozdział 4 to **Cel pracy**. Jak rozumiem celem prowadzonych badań było znalezienie nowych plastyfikatorów służących do uzyskania nowych roztworów nadtlenczków metyloetyloketonów, optymalizacja procesu wraz z porównaniem obecnie komercyjnie prowadzonych procesów technologicznych. Niestety Autorka wyartykułowała cel pracy w ten sposób, że dopiero czytając jaki był plan prowadzonych badań można dojść do tego wniosku. Pewnym mankamentem tego rozdziału jest fakt, że opis badań przedstawiono przy zastosowaniu czasu przyszłego podczas gdy w tym wypadku powinien być to raczej tryb dokonany.

Następny rozdział zatytułowany **Część technologiczna** to w dalszym ciągu opis aktualnego stanu wiedzy ze szczególnym uwzględnieniem technologii produkcji inicjatora, opartego na nadtlenczkach metyloetyloketonu. Autorka opisuje wpływ stechiometrii reakcji na przebieg procesu utlenienia metyloetyloketonu z nadtlenczkem wodoru, a następnie wpływ innych warunków reakcji takich jak nadmiar surowców czy zastosowanie katalizatora. Rozdział ten, mimo, że nadal utrzymany w konwencji opisu literaturowego jest całkowicie pozbawiony wzmianek o literaturze cytowanej.

Kolejna część pracy – rozdział siódmy – **Badania eksperymentalne** – ma charakter zdecydowanie metodologiczny. Doktorantka zawarła w nim opis reaktora stosowanego w firmie Oxytop, zamieściła opis procedury przeprowadzania syntezy, a także charakterystykę stosowanych materiałów i znanych plastyfikatorów. Moim zdaniem w rozdziale tym zabrakło podstawowych informacji na temat metodologii badań chromatograficznych i spektroskopowych niemniej jednak ta część rozprawy jest napisana przejrzysto i opatrzona kilkoma schematami i fotografiami.

Kolejny, zasadniczo najważniejszy rozdział rozprawy, stanowi omówienie otrzymanych wyników, które Autorka zatytułowała **Badania eksperymentalne**. Na

wstępie przedstawiony został opis przeprowadzonych syntez z zastosowaniem nowych plastyfikatorów i wynikające z nich obserwacje. Kolejny podrozdział to opis badań stabilności otrzymanych układów, aż wreszcie dochodzimy do kwestii zastosowania chromatografii cienkowarstwowej do identyfikacji w powstałych mieszaninach nadtlenu dimerów i monomerów. Tutaj po raz kolejny muszę odnotować pewien brak konsekwencji u Autorki – rozdział rozpoczyna szczegółowy opis przeprowadzonych, dość podstawowych badań. Mam wątpliwości czy opisywanie procesu wykonywania chromatografii TLC w ogóle powinno być zawarte w rozprawie doktorskiej, a jeśli już to nie w części poświęconej otrzymanym rezultatom, ale raczej w części metodologicznej? Do określenia składu mieszaniny i stosunku ilościowego formy dimerycznej do monomerycznej zastosowano również spektroskopię protonowego rezonansu jądrowego. W moim odczuciu badania te należy traktować nie tyle ilościowo co jakościowo bo parametr integracji sygnałów właśnie na takie podejście pozwala. Za całkowicie niepoprawne uważam natomiast rozważania na temat ilości substancji w roztworze w oparciu o intensywność sygnałów na widmie ^1H NMR (ostatni akapit, strona 75). Ta część rozprawy prowadzi do interesujących wniosków ale nasuwa również kluczowe dla interpretacji otrzymanych wyników pytanie – głównym kryterium oceny stężenia monomeru względem dimeru była wartość integracji sygnałów pochodzących od protonów metylowych tych dwóch indywidualów – na jakiej podstawie przypisano, że singlet przy wartości przesunięcia chemicznego 1.40ppm pochodzi od nadtlenu monomerycznego, a dwa singlety odpowiednio przy wartościach 1.45ppm i 1.46ppm od nadtlenu dimerycznego? Pewien niedosyt odczuwam również z powodu braku charakterystyki spektroskopowej badanych układów sporządzonej zgodnie z przyjętymi w literaturze standardami, przykładowe widmo zamieszczone w rozdziale **Załączniki** na stronie 95 nie dość, że nie najlepszej jakości to nie zostało opisane.

Ocena otrzymanego w ramach realizowanej pracy inicjatora nadtlenu, wykonana w ramach współpracy firmy Oxytop z firmami wykorzystującymi jej produkty zawarta została w rozdziale ósmym, zatytułowanym **Badania aplikacyjne**.

Autorka w tej części opisuje wyniki przebiegu procesu utwardzania jak również badania wytrzymałościowe.

Kolejną część recenzowanej rozprawy stanowi rozdział zatytułowany **Podsumowanie i wnioski** gdzie zgodnie ze standardem, Doktorantka w punktach podsumowuje badania przeprowadzone w ramach pracy. Cel pracy został zrealizowany, a rozdział jest napisany dobrze i w znacznie bardziej zrozumiałej i logicznej formie niż wcześniejszy opis celu pracy.

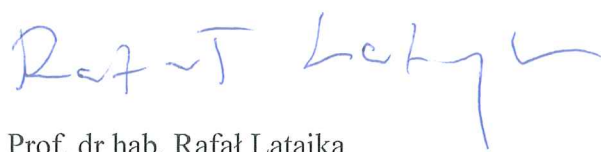
Całość przedstawionej rozprawy dopełnia **Literatura, Streszczenie** w języku polskim i angielskim oraz **Załączniki** zawierające raporty z wykonanych badań.

Podsumowując swoją opinię o pracy chciałbym wyraźnie stwierdzić, że mimo kilku pytań i uwag krytycznych, które wyartykułowałem w recenzji, jest pozytywna. Rozprawa zawiera dużo oryginalnych wyników, stanowi zamkniętą całość, a sama praca została napisana poprawnie pod względem językowym. Doktorantka nie ustrzegła się niedociągnięć językowych i typograficznych – np. „nadtlenków metyloetyloetyloketonu” (str. 30) czy „techniki rezonansu elektronowego ^1H NMR” (str. 76). Oczywiście jest jednak, że takie mankamenty są nieuniknione i nie mają one wielkiego wpływu na stronę merytoryczną pracy.

Przechodząc do końcowej oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej stwierdzam, że stanowi ona istotny wkład do studiów nad nadtlenkami organicznymi. Uzyskane wyniki są interesujące, obiecujące i poszerzają naszą wiedzę oraz stanowią dobrą bazę do dalszych badań o charakterze aplikacyjnym.

Oceniając pozytywnie poziom badań naukowych przedstawionych w rozprawie doktorskiej w konkluzji wyraźnie stwierdzam, że przedstawiona przez Doktorantkę rozprawa spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie o stopniach i tytułach naukowych z dnia 14 marca 2003 r. wraz z późniejszymi zmianami (Dz. U. z 2014r poz. 1852), a także w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. W związku z tym wnoszę do Rady

Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM wniosek o dopuszczenie mgr inż.
Renaty Długosz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Rafał Latajka