



Politechnika Łódzka

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Łódź, dn. 07.07.2014 r.

Prof. dr hab. inż. Marian Zaborski
Instytut Technologii Polimerów i Barwników
Wydział Chemiczny
Politechnika Łódzka

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Wąsikowskiej

zatytułowanej

„Synteza i charakterystyka nowych polimerowych nośników katalizatorów kompleksowych”

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Wąsikowskiej stanowi kontynuację wieloletnich badań dr hab. Krzysztofa Strzelca, prof. PŁ dotyczących opracowania syntezy selektywnych układów katalitycznych złożonych kompleksów metali przejściowych osadzonych na nośnikach polimerowych.

Przedstawiona do oceny rozprawa liczy 173 stron. Jej zawartość została podzielona na 7 części. Układ pracy jest typowy dla prac eksperymentalnych z zakresu chemii i technologii chemicznej. Obejmuje wstęp, część literaturową (56 stron 6 podrozdziałów), badania własne (92 strony), cel pracy (5 rozdziałów obejmujących nośniki i katalizatory oparte na kopolimerach styrenu, terpolimerach, żywicy epoksydowej), część doświadczalna (16 stron) oraz wnioski (stron 4). Wykaz dorobku naukowego autorki: to 10 publikacji w artykułach naukowych, 3 zgłoszenia patentowe i 23 wystąpienia konferencyjne). W badaniach własnych jest podrozdział zatytułowany „Synteza i charakterystyka nośników dla katalizatorów heterogenicznych” , w części doświadczalnej jest rozdział „Synteza nośników”. Jest to więc powtórzenie, przynajmniej w tytułach rozdziałów, może w badaniach własnych zostawić należało określenie „wybór nośników”. Część

literaturowa oparta jest na 163 nośnikach literaturowych i stanowi zwarte kompendium wiedzy, stanowiące dobre wprowadzenie do zagadnień przedstawionych w rozprawie. Na uwagę zasługuje podsumowanie części literaturowej, z którego wynika jasno sprecyzowany cel pracy. Ze względu na podjętą tematykę badawczą, jej wagę i znaczenie dla podniesienia poziomu wiedzy, recenzowaną pracę oceniam wysoko. Praca zawiera wyraźnie określone aspekty poznawcze, naukowe oraz aspekty praktyczne, technologiczne. Otrzymane zostały nowe katalizatory heterogenizowane na nośnikach polimerowych o zróżnicowanej budowie fizycznej i chemicznej. Reakcjami testowymi, w których zastosowano otrzymane katalizatory były: reakcja Hecka, uwodornienie aldehydu cynamonowego oraz hydrosilolowanie symetrycznych ketonów. Te reakcje mają znaczenie przemysłowe, stwarzające możliwości ich wykorzystania dla szeregu technologii „fine chemicals”.

Głównym celem pracy były aspekty poznawcze, czyli zbadanie jak budowa chemiczna: struktura morfologiczna nośnika wpływa na właściwości katalizatorów immobilizowanych na nośnikach polimerowych. Przeprowadzono syntezę dwóch nośników polimerowych opartych na terpolimerach styrenu, diwinylobenzenu i winyloimidazolu lub winylopirolidynonu. Okazało się, że selektywność uwodornienia aldehydu cynamonowego oraz hydrosilolowania zależą od struktury morfologicznej polimerów. Selektywność związana jest ze sposobem wiązania kompleksu z ligandami polimerowymi. Centra donorowe w ligandzie polimerowym zmieniają gęstość elektronową na centrum metalicznych, dlatego zaobserwowana została zależność selektywności reakcji uwodornienia aldehydu cynamonowego od gęstości elektronowej na atomie palladu. Polimer z silniejszym centrum donorowym w postaci grupy imidazolowej prowadzi do wyższej selektywności w reakcji uwodornienia aldehydu cynamonowego do alkoholu cynamonowego, zaś w reakcji hydrosilolowania do eliminacji β -H.

Żywice epoksydowe były sieciowane odpowiednio dobranymi cieczami jonowymi. Niewiele jest prac dotyczących wykorzystania cieczy jonowych do sieciowania żywic epoksydowych. Użyte w pracy ciecze jonowe nie były dotychczas stosowane jako substancje sieciujące. Miały one ponadto specyficznie oddziaływać z katalizatorami immobilizowanymi na żywicy epoksydowej. Autorka udowodniła, że w przypadku katalizatorów palladowych selektywność uwodornienia aldehydu cynamonowego

zależy od wielkości cząstek palladu. Zaś selektywność hydrosililowania symetrycznych ketonów zależy od struktury porowatej żywicy epoksydowej. Występuje korelacja między wpływem ligandów polimerowych na centra katalityczne a selektywnością reakcji badanych w pracy.

Przedstawiona do recenzji rozprawa zawiera elementy nowości naukowej, czego dodatkowym dowodem jest opublikowanie jej wyników w 10 artykułach. Rezultaty mają znaczenie praktyczne (3 zgłoszenia patentowe). Zakres i fachowość realizacji przyjętego programu badań był szeroki i wysoce profesjonalny. Z pewnością można go uznać za wypełniający z nawiązką wymagania stawiane w tym względzie przed kandydatami do stopnia naukowego doktora. Cele pracy zostały zrealizowane. Zastosowane metody badawcze były odpowiednie. Doktorantka prawidłowo interpretuje uzyskane wyniki.

Wykonane zostały szerokie badania spektroskopowe FTIR, ¹³CNMR, XPS, TOF-SIMS oraz spektroskopii AAS.

Budowę morfologiczną nośników z katalizatorami oceniono za pomocą pomiarów adsorpcji azotu metodą BET, wykonano zdjęcia mikroskopowe SEM z przystawką EDX do analizy dyspersji katalizatora. Odporność termiczną katalizatorów i polimerów zbadano metodą DSC.

Zatem wykorzystano szerokie spektrum metod badawczych. Zawsze można dyskutować, czy nie można byłoby zastosować ich więcej. Nasunęła mi się tutaj metoda inwersyjnej chromatografii gazowej, dostępna w Instytucie. Pozwoliłoby to ocenić charakter donorowo-akceptowny nośników oraz specyficzną entalpię adsorpcji związków małowcząsteczkowych na centrach aktywnych nośników i katalizatorów. Wobec fachowości badań przeprowadzonych przez Doktorantkę nie wyrażam zastrzeżeń. Zabrakło mi jedynie poglądu jaki ma Autorka na temat powtarzalności konwersji czy wydajności reakcji. Nie znalazłem informacji czy reakcje były przeprowadzane jeden raz, czy kilka razy i wydajność reakcji jest średnią z wielu pomiarów.

Ta uwaga ma charakter dyskusyjny i nie podważa mojej pozytywnej oceny wysiłku, jaki włożyła Autorka w wykonanie olbrzymiej pracy, związanej z zaplanowaniem i wykonaniem opisanych przez nią eksperymentów oraz opracowaniem i interpretacją

wyników. Uważam, że obszerny zakres wykonanych badań, a także dobór metod badawczych i sposób ich interpretacji odpowiadają oczekiwaniom, jakim sprostać powinni kandydaci do uzyskania stopnia naukowego doktora.

Sposób zredagowania pracy oceniam bardzo dobrze. Przejrzyście i jasno przedstawiono cele pracy, sposoby jego realizacji. Opis wyników jest czytelny i ułatwiający czytelnikowi śledzenie toku rozumienia Doktorantki. Znalazłem jedynie niewiele sformułowań niefortunnych, czy błędów stylistycznych. Drobne uwagi mam też do cytowań literatury. Niekiedy konsekwentnie należało podawać skróty nazw czasopism (poz. 93). Podstawową monografię Marcińca trzeba cytować jednakowo (poz. 144 i 149, 159). Są to jednak nieistotne kwestie, nie warte uwagi.

Reasumując, Doktorantka wykazała się umiejętnościami samodzielnego wykonywania eksperymentów, przy bardzo wszechstronnym wykorzystaniu nowoczesnych metod analitycznych i umiejętnościami wyników badań i analiz. Należy podkreślić oryginalność koncepcji badań, wyraźnie zaznaczone elementy nowości naukowej i technologicznej.

Biorąc pod uwagę wszystkie elementy recenzji stwierdzam, że praca spełnia wszelkie wymogi stawiane pracom doktorskim przez ustawę o stopniach i tytule naukowym i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Wąsikowskiej do publicznej obrony pracy.