UNIWERSYTET
KAZIMIERZA WIELKIEGO
W BYDGOSZCZY

Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy
Instytut Techniki
Katedra Chemii i Technologii Poliuretanów
Tel. (52)3419289; Fax: (52) 3419210
*e-mail:*sadowska@ukw.edu.pl

dr hab. inż. Joanna Paciorek-Sadowska, prof. nadzw.

Bydgoszcz, 07.06.2016

Recenzja

Pracy doktorskiej mgr inż. Edyty Makuch
pt. „Epoksydacja związków allilowych na katalizatorze Ti-SBA-15"

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Edyty Makuch pt. „Epoksydacja związków allilowych na katalizatorze Ti-SBA-15" została przygotowana na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Agnieszki Wróblewskiej, prof. nadzw. ZUT. Podjęta tematyka dysertacji wpisuje się trafnie w specjalność naukową Pani Promotor i badań prowadzonych pod Jej kierunkiem, zwłaszcza w zakresie syntezy i wykorzystania katalizatorów tytanowo-silikatowych w procesie epoksydacji związków allilowych. Badania nad katalizą procesów epoksydacji związków allilowych są prowadzone od wielu lat. Popularność stosowanych w tej technologii katalizatorów tytanowo-silikatowych wynika z możliwości prowadzenia reakcji w łagodnych warunkach i przy wykorzystaniu taniego i łatwo dostępnego utleniacza – nadtlenku wodoru. Ponadto, stosowany obecnie katalizator Ti-SBA-15 wpisuje się w nurt rozwiązań proekologicznych, ponieważ otrzymywany jest z biodegradowalnego templatu, w przeciwieństwie do katalizatora Ti-MWW, którego synteza przebiega w obecności szkodliwych dla środowiska związków aminowych. Istotnym problemem w tym procesie jest otrzymanie związku epoksydowego z możliwie największą selektywnością, uzyskując przy tym wysoką konwersję użytego substratu i zachowując trwałość katalizatora w środowisku reakcji. Rezultatem epoksydacji związków allilowych są związki zawierające pierścienie oksiranowe, dzięki któremu są one bardziej reaktywne niż klasyczne etery. Duża reaktywność związków epoksydowych umożliwia wykorzystywanie ich w wielu syntezach organicznych, w których często dochodzi do otwarcia pierścienia i podstawienia odczynnikiem nukleofilowym lub elektrofilowym. Otrzymywane w wyniku epoksydacji związki oksiranowe mają duże zastosowanie. Wykorzystywane są szeroko w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym oraz spożywczym.

Prezentowana dysertacja Pani Edyty Makuch wpisuje się w nurt ważnych badań nad epoksydacją związków allilowych, przed którymi zostały postawione nowe zadania sprostania nie tylko dużym wymaganiom użytkowym, ale także wymaganiom ekologicznym w zakresie selektywnych, bezodpadowych technologii.

Recenzowana praca ma charakter klasyczny, z typowym dla prac doktorskich podziałem rozdziałów. Jest dziełem liczącym 201 stron, z czego część literaturowa zapoczątkowana krótkim wstępem, zajmuje 36 stron. Część literaturowa poprzedzona została 2-stronicowym streszczeniem, w którym autorka szczegółowo opisała wykonany przez siebie ciąg badań, wprowadzając w ten sposób w tematykę badawczą pracy doktorskiej. W rozdziale Część doświadczalna, liczącym 144 strony, autorka z dużą wnikliwością przedstawia procedury eksperymentalne wykorzystane w badaniach, a także sposoby zastosowania metod eksperymentalnych do analizy budowy, właściwości uzyskanych produktów i parametrów reakcji ich otrzymywania. Rozprawę zamykają trzystronicowe Podsumowanie i Wnioski, wykaz cytowanej literatury liczącej 165 pozycji oraz wykaz dorobku naukowego, którego Doktorantka była współautorem. Wykaz ten obejmuje 13 opublikowanych prac w czasopismach polskich i zagranicznych, w tym 11 w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej (Łączny IF = 14,053), rozdziały w książkach (2), rozdziały w monografiach (4), patenty (2), zgłoszenia patentowe (20), artykuły pokonferencyjne (5), udział w konferencjach krajowych i zagranicznych, na których przedstawiła wyniki badań w formie komunikatu lub na posterach (45).

W części literaturowej omówione zostały kluczowe dla tematyki pracy zagadnienia związane z procesem epoksydacji związków allilowych z wykorzystaniem katalizatorów tytanowo-silikatowych. Na podstawie przeglądu literatury Autorka przedstawiła najbardziej prawdopodobne mechanizmy tego procesu przebiegające z wykorzystaniem wodnego roztworu nadtlenku diwodoru. Opisała reaktywność i zastosowanie związków epoksydowych tworzących się w procesie epoksydacji związków allilowych, takich jak: glicydol, 2-metyloglicydol, 2,3-epoksybutan-1-ol i 1,2-epoksybutan-3-ol. Za bardzo ciekawie opracowany uważam rozdział 1.3., istotnie powiązany z tematem rozprawy, w którym Autorka wyjaśniła przyczyny dezaktywacji katalizatorów tytanowo-silikatowych zachodzącej w wyniku blokowania porów przez odkładanie się w nich produktów oligomerycznych lub wymywania tytanu z ich struktury, szczegółowo omawiając mechanizm tego zjawiska. Część literaturową kończy rozdział poruszający zagadnienie związane z regeneracją katalizatorów tytanowo-silikatowych. Autorka przedstawiła w nim, na podstawie

dokonanego przeglądu literatury, metody regeneracji katalizatorów, przywracające im początkową aktywność.

Opracowanie części literaturowej zostało przygotowane w wyniku bardzo starannego przeglądu literatury i doskonale koresponduje z głównymi tezami rozprawy doktorskiej, uzasadniając realizowane badania w części doświadczalnej.

Część doświadczalna rozprawy doktorskiej jest bardzo obszerna, której układ podporządkowano celowi pracy. Autorka podzieliła zakres prac na kilka etapów. Pierwszy rozpoczyna się opisem metody syntezy materiału SBA-15 oraz katalizatorów tytanowo-silikatowych Ti-SBA-15. W celu doboru optymalnego katalizatora dla procesu epoksydacji związków allilowych, otrzymano katalizatory, które różniły się stosunkiem molowym Si/Ti. W tej części pracy przedstawiono również charakterystykę użytych surowców, aparaturę stosowaną podczas syntez oraz metodykę prowadzonych badań. Opis jest bardzo szczegółowy i zawiera wszystkie niezbędne informacje. Kolejny opisany etap prac polegający na identyfikacji otrzymanych katalizatorów jest ważny z punktu widzenia zastosowania tych związków do dalszych badań. W celu dokładnej identyfikacji otrzymanych próbek materiału SBA-15 oraz katalizatorów Ti-SBA-15 o różnym stosunku molowym Si/Ti wykorzystano między innymi spektroskopię w świetle UV – widzialnym (UV-Vis), spektroskopię w podczerwieni (IR), mikroanalizę rentgenowską oraz badania sorpcyjne. Określenie morfologii cząstek otrzymanych materiałów a także badanie ich struktury, przeprowadzono stosując skaningową mikroskopię elektronową (SEM) oraz metodę dyfrakcyjnej spektroskopii rentgenowskiej (XRD). Na podstawie analizy otrzymanych wyników, Doktorantka zidentyfikowała otrzymaną strukturę materiału jako typ SBA-15 oraz potwierdziła włączenie Ti do struktury SBA-15, a także jego wzrastającą zawartość w kolejnych próbkach, zgodnie z założeniem. Dodatkowo, przeprowadzone analizy pozwoliły Autorce na wybór do dalszych badań optymalnego katalizatora tytanowo-silikatowego Ti-SBA-15, o stosunku molowym Si/Ti = 40. W dalszej części pracy, Pani mgr inż. Edyta Makuch opisała przeprowadzoną przez siebie imponującą liczbę badań nad przebiegiem procesu epoksydacji wybranych związków allilowych. Temu procesowi poddała: alkohol allilowy, alkohol metallilowy, alkohol krotylowy oraz 1-buten-3-ol. Był on prowadzony w obecności 30-proc. nadtlenku diwodoru, wytypowanego wcześniej katalizatora Ti-Sb-15, w środowisku wodnym, w obecności polarnych rozpuszczalników protonowych (metanolu i etanolu) i aprotonowych (acetonu i acetonitrylu). Badania nad procesem epoksydacji związków allilowych na katalizatorach tytanowo-silikatowych są prowadzone już od kilkunastu lat. Nowością w prezentowanych badaniach jest przeprowadzenie badań metodą jednej zmiennej, dla

następujących przedziałów zmian wybranych parametrów technologicznych: temperatury od 0 do 100°C, stosunku molowego związku allilowego do nadtlenku wodoru od 0,1:1 do 5,0:1, stężenia rozpuszczalnika od 5 do 90% wag., ilości katalizatora Yi-SB-15 od 0,0 do 5,0% wag., czasu prowadzenia reakcji od 15 do 180 min, intensywności mieszania od 50 do 70 rpm. Autorka dokonała także oceny procesu epoksydacji wybranych związków allilowych, określając selektywność oraz konwersję całkowitą zarówno reagentów jak i produktów procesu dla przyjętych parametrów technologicznych. Realizacja tak szeroko zaplanowanych badań jest czasochłonna i wymaga biegłości w preparatyce, w doborze i wykorzystaniu współczesnych metod instrumentalnych.

Następny etap dotyczy optymalizacji procesu epoksydacji alkoholu allilowego 30-proc. nadtlenkiem diwodoru na katalizatorze Ti-SBA-15 w wodzie lub w metanolu. Podczas optymalizacji tego procesu zastosowano plan rotalno-uniformalny. Realizację tego planu dokonano wykorzystując program komputerowy Cadex:Esdet. Wykreślono rysunki warstwicowe za pomocą programu Surfer 7.0 badanych funkcji (selektywność przemiany do glicydolu, konwersja alkoholu allilowego, selektywność przemiany do związków organicznych w odniesieniu do przereagowanego nadtlenku diwodoru). Uzyskane wyniki autorka porównała z wynikami wcześniej przeprowadzonych badań metodą jednej zmiennej, co potwierdziło trafność dokonanych we wcześniejszym etapie wyboru parametrów określonych najkorzystniejszymi. Badania wykonane przez doktorantkę potwierdzają, że matematyczna metoda planowania doświadczeń i analiza rysunków warstwicowych umożliwia dobór optymalnych warunków prowadzenia badanego procesu.

W dalszych badaniach, Autorka skupiła się na opracowaniu skutecznej metody wyodrębnienia glicydolu z mieszaniny poreakcyjnej po procesie epoksydacji. Zastosowana przez nią metoda destylacji cienkowarstwowej pokazała, że jest możliwe otrzymanie glicydolu z czystością wynoszącą ponad 95%.

W końcowym etapie prac Doktorantka przeprowadziła badania nad dezaktywacją wykorzystywanego katalizatora epoksydacji Ti-SBA-15 i porównała go z katalizatorem epoksydacji starszej generacji Ti-MCM-41. Katalizator Ti-SBA-15 charakteryzował się aktywnością podczas 30 etapów epoksydacji i łącznym czasem użytkowania wynoszącym 60 godzin, podczas gdy czas użytkowania porównawczego katalizatora wynosił 18 godzin.

Po przeczytaniu i przeanalizowaniu całości rozprawy dostrzegam ogromną pracę włożoną przez Doktorantkę nad ustaleniem parametrów prowadzonych analiz i reakcji. Należy podkreślić, że w ramach realizowanego tematu Autorka musiała wykonać niewątpliwie dużą liczbę nieopisanych w pracy doktorskiej syntez, aby uzyskać związek

epoksydowy z najwyższą selektywnością. Potwierdza to bardzo dobre przygotowanie Pani Edyty Makuch do prac doświadczalnych i świadczy o Jej dużej pracowitości. Recenzowana rozprawa doktorska ma charakter poznawczy i praktyczny. Wnosi ona nowe wartości do rozwoju procesu epoksydacji związków allilowych. Została przygotowana prawidłowo pod względem poprawności językowej oraz od strony redakcyjnej. Dostrzegłam niewiele drobnych błędów natury drukarskiej, zapewne przeoczonych przez Autorkę, których nie przytaczam. Forma przedstawienia wyników badań w postaci schematów, rysunków, zdjęć, tabel oraz ich interpretacja nie budzą żadnych zastrzeżeń.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim, określone w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, z dn. 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 596, wraz z późniejszymi zmianami), a moja ocena jest wysoka i pozytywna. Dlatego wnoszę do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie Pani mgr inż. Edyty Makuch do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę ilość i zakres przeprowadzonych badań, zastosowanie nowoczesnych metod badawczych, wysoki poziom rozprawy doktorskiej oraz duży dorobek naukowy Doktorantki, składam wniosek do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Edyty Makuch.

J. Pawlowska-Sadowska