



**AGH**

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**

**Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Katedra Biomateriałów**

**Dr hab. inż. Jadwiga Laska, prof. ndzw. AGH**

**Recenzja**  
**rozprawy doktorskiej mgr. Piotra Łątki**  
**pt. Synteza i charakteryzacja polimerów funkcjonalnych aktywnych w**  
**procesie katalitycznego utleniania węglowodorów**

Przedstawiona przez mgr. Piotra Łątkę rozprawa doktorska dotyczy układów polimerowych o właściwościach katalitycznych w reakcjach utleniania węglowodorów. Utlenianie węglowodorów jest wykorzystywane na skalę przemysłową do otrzymywania ważnych surowców dla przemysłu farmaceutycznego, barwników, tworzyw polimerowych i in. Typowymi produktami utleniania węglowodorów są butadien, bezwodnik maleinowy, bezwodnik ftalowy, akroleina czy tlenek etylenu. Dwa aspekty są istotne w procesach utleniania na skalę przemysłową: po pierwsze, produktami utleniania są na ogół związki relatywnie stabilne w warunkach utleniających i procesy te są mało użyteczne w otrzymywaniu np. fenolu, po drugie, utlenianie z wykorzystaniem silnych utleniaczy stwarza pewne zagrożenia dla środowiska naturalnego. Stąd od wielu lat poszukuje się nowych i coraz efektywniejszych katalizatorów utleniania. Jednym z katalizatorów szeroko stosowanych w procesach otrzymywania kwasu adypinowego i tereftalowego – bardzo ważnych surowców do produkcji poliestrów i poliamidów, jest N-hydroksyftalimid (NHPI). Istotne jest to, że katalizator ten może być wykorzystywany w procesach utleniania tlenem cząsteczkowym. Wadą NHPI jest to, że w procesach utleniania jest katalizatorem homogenicznym i trudno wydzielić go ze środowiska reakcji. Ponadto konieczne jest stosowanie go w stosunkowo dużych ilościach (do 20 mol%), co podnosi koszty procesu.

**Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki**  
**Katedra Biomateriałów**  
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,  
tel. +48 12 617 22 39, fax +48 12 617 33 71  
e-mail: [biomat@agh.edu.pl](mailto:biomat@agh.edu.pl), [www.agh.edu.pl](http://www.agh.edu.pl)

Doktorant podjął zadanie opracowania nowego układu katalitycznego bazującego na NHPI immobilizowanym na podłożu polimerowym lub będącego integralną częścią łańcucha polimerowego w postaci ugrupowania N-hydroksymidowego. Katalizator taki, w założeniu, powinien mieć wszystkie korzystne cechy NHPI i jednocześnie jako katalizator heterogeniczny – pozbawiony cech negatywnych.

W swojej pracy Doktorant przeprowadził szerokie badania możliwości adsorpcji fizycznej, a także chemicznego wiązania cząsteczek NHPI na podłożach polimerowych zawierających reaktywne grupy funkcyjne. Cel pracy został sformułowany jasno i poparty krótkim uzasadnieniem wyboru tematu. Podejście do postawionego problemu jest nowatorskie i nie zostało opisane w literaturze, poza pojedynczymi pracami o zbliżonej tematyce.

Przedstawiona dysertacja liczy 164 strony A4 i podzielona jest na 10 rozdziałów. Spis cytowanej literatury zawiera 140 pozycji. Napisana na 40 stronach część literaturowa rzetelnie pokazuje aktualny stan wiedzy w obszernej tematyce utleniania węglowodorów tlenem cząsteczkowym. Przedstawiono także mechanizm reakcji utleniania węglowodorów cyklicznych i aromatyczno-alifatycznych w obecności NHPI. Przedstawiono sposoby immobilizacji NHPI i jego prekursorów na podłożach polimerowych oraz krótko omówiono sieci polimerowe ich rodzaje i otrzymywanie. Część literaturowa jest napisana bardzo przejrzysto i dotyczy zagadnień ściśle związanych z pracą. Jest bardzo syntetycznym i treściwym ujęciem wszystkich zagadnień związanych z planem badawczym. Podkreślone zostały wszystkie problemy podczas prowadzenia przemysłowych procesów utleniania, takie jak stosowanie związków szkodliwych dla środowiska, niski stopień konwersji lub niska selektywność, co dobrze ilustruje potrzebę podjęcia badań zaprezentowanych w pracy doktorskiej. Tekst jest bogato ilustrowany estetycznymi i przejrzystymi schematami reakcji chemicznych, mechanizmów reakcji oraz tabelami. Przekaz jest czytelny i w stopniu wystarczającym opisuje obecny stan wiedzy.

Część eksperymentalna licząca 112 stron rozpoczyna się bardzo pomocnym schematem, na którym widać jasno koncepcję badań oraz plan badawczy. Praca badawcza stwarza wrażenie kompletnej i spójnej. Badania podzielono na kilka etapów.

Pierwszy etap obejmował sorpcję fizyczną NHPI w matrycy polimerowej, przy czym zastosowano dwa sposoby immobilizacji: 1) adsorpcja NHPI poprzez zanurzenie matrycy polimerowej w roztworze NHPI oraz 2) uwięzienie cząsteczek NHPI w polimerze usieciowanym w trakcie jego polimeryzacji i sieciowania. Przeprowadzono szereg równoległych badań możliwości immobilizacji zmieniając różne czynniki, jak np. rozpuszczalnik polarny/niepolarny, matryce polimerowe (polimery usieciowane, polimery liniowe, kopolimery, polimery z grupami funkcyjnymi), metoda polimeryzacji (blokowa/suspensyjna) itp. Szczegółowo opisano przeprowadzone reakcje i procesy oraz scharakteryzowano końcowe układy katalityczne. Z opisów preparatywnych wynika, że do matrycy polimerowej wprowadzano znacznie niższą ilość NHPI niż stosowana w procesach przemysłowych. Ze względu na bardzo dużą liczbę przeprowadzonych reakcji recenzent mógł coś przeoczyć, jednak wydaje się, że nie wyjaśniono, dlaczego w immobilizacji NHPI in situ podczas kopolimeryzacji styrenu i winylobenzenu użyto akurat 6,3 %wag NHPI (Tab. 4-1). Jest to ilość o ponad połowę niższa od zwyczajowo stosowanej, co jest korzystne, nie mniej interesujące jest czy jest to wynik maksymalnej ilości ulegającej sorpcji, czy jest to ilość zamierzona. Dlaczego w polimeryzacji suspensyjnej dodano trzykrotnie więcej NHPI niż w analogicznej polimeryzacji blokowej?

Na bardzo wysoką ocenę zasługuje liczba przeprowadzonych eksperymentów oraz dbałość o wieloaspektowość badań, dla przykładu przebadano matryce polimerowe zarówno hydrofobowe jak i hydrofilowe, zależność właściwości końcowego produktu od rodzaju inicjatora polimeryzacji itp. By uzyskać lepsze powinowactwo NHPI do matrycy hydrofilowej do cząsteczek NHPI wprowadzono grupy karboksylowe. Z kolei hydrofobizację uzyskano poprzez wprowadzenie do cząsteczki NHPI 12-węglowego łańcucha węglowodorowego.

Immobilizację poprzez wytworzenie wiązania kowalencyjnego przeprowadzono poprzez reakcje pomiędzy matrycą polimerową i prekursorem NHPI. Jako prekursor NHPI zastosowano pochodne bezwodnika ftalowego zawierające w pierścieniu aromatycznym reaktywne grupy takie jak grupa karboksylowa, hydroksylowa, chlorokarbonylowa i in., dzięki którym możliwe było utworzenie wiązań z matrycą, a

następnie w miejsce ugrupowania dioksykarbonyłowego wprowadzono ugrupowanie hydroksyaminowe w reakcji z hydroksyloaminą. Jako matryce polimerowe zastosowano poliwiniloaminę w formie liniowej, usieciowanej i jako składnik kopolimeru. Bardzo interesującym pomysłem jest włączenie NHPI jako integralną część łańcucha polimerowego. Wszystkie, niekiedy skomplikowane syntezy zostały przeprowadzone samodzielnie albo z powodu niedostępności określonych związków w handlu, albo by obniżyć koszt prowadzonych badań. Jest to ze wszech miar godne podkreślenia i docenienia.

Trzecia metoda immobilizacji NHPI polegała na wprowadzeniu tego związku do sieci polimerowej poliakrylanów. W tym wypadku także przeprowadzono szereg reakcji chemicznych, by uzyskać kilka nowych katalizatorów z NHPI przyłączonym wiązaniem kowalencyjnym do matrycy. Dodatkowo zastosowano krzemionkę jako nośnik dla katalizatora.

Dla wszystkich otrzymanych katalizatorów przeprowadzono wstępne testy katalityczne w reakcjach utleniania izopropylbenzenu, toluenu i p-metoksytoluenu. Na podstawie tych reakcji określono aktywność katalityczną poszczególnych katalizatorów, przy czym okazało się, że chemiczna immobilizacja NHPI na ogół go dezaktywuje. Jako, że spektroskopia FTIR potwierdziła w tych katalizatorach obecność centrum aktywnego, czyli ugrupowania hydroksyaminowego  $>N-OH$ , to prawdopodobnie dezaktywacja związana jest z zatłoczeniem w pobliżu centrum aktywnego i wynikającą z tego trudnością wytworzenia kompleksu aktywnego. Możliwe jest też, że ilość wytworzonych grup hydroksyaminowych jest niewystarczająca do uzyskania aktywności katalitycznej, a w pracy nie określono ilościowo obecności tych grup. Podkreślić jednak należy, że z dużej liczby przygotowanych katalizatorów można wybrać układy charakteryzujące się aktywnością rzędu kilku, kilkunastu, a w pojedynczych przypadkach nawet 30 proc.

Ostatnią część pracy stanowią opisy preparatyki oraz dane charakteryzujące otrzymane produkty chemiczne. Należy podkreślić, że w części preparatywnej podano 83 procedury preparatywne, w tym wiele z tych syntez prowadzono wielokrotnie dla różnych związków wyjściowych.

Opis doświadczeń jest bardzo logiczny i klarowny i uwypukla zasadność wprowadzanych zmian parametrów reakcji lub użycia w reakcjach różnych substratów lub określonej modyfikacji chemicznej poszczególnych związków. Jedyna uwaga jaka pojawia się podczas studiowania części eksperymentalnej pracy to stosowanie wyłącznie nazw zwyczajowych monomerów i polimerów, podczas gdy od kilku lat nazewnictwo w tym zakresie jest w znacznym stopniu uporządkowane i systematyczne. Gwoli sprawiedliwości trzeba jednak dodać, że całe środowisko naukowe zajmujące się polimerami posługuje się nazwami zwyczajowymi, które przez ponad 100 lat zakorzeniły się mocno w podręcznikach i publikacjach i są w powszechnym odczuciu jednoznaczne. Nazwy systematyczne ciągle wymagają analizy myślowej przy przypisywaniu im struktury chemicznej, jednak w pracy pisanej można by próbować je wprowadzać.

W końcowej części pracy (str. 110-114) zamieszczono podsumowanie wyników pracy, wnioski płynące z przeprowadzonych badań oraz sugestie dalszego postępowania.

Praca napisana jest nadzwyczaj starannie zarówno pod względem merytorycznym jak i edytorskim. Zastosowano wyróżnienia w tekście, spis akronimów na początku pracy, spis tabel i reakcji chemicznych jako apendyks. Autor nie ustrzegł się drobnych błędów edytorskich, jednak są to drobne błędy literowe, o których nie warto wspominać. Zostały zaznaczone w egzemplarzu pracy i udostępnione Autorowi. Jedyne lapsus, który w mojej ocenie wymaga wytknięcia to użycie słowa „charakteryzacja” i to w tytule rozprawy.

Rozprawa spełnia wymogi ustawy o stopniach i tytule naukowym. Wnoszę zatem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie mgr Piotra Łątki do publicznej obrony pracy doktorskiej.

Kraków, dn. 30.09.2015

Jadwiga Laska

