



Poznański Park
Naukowo-Technologiczny

Poznański Park
Naukowo-Technologiczny

ul. Rubież 46
61-612 Poznań
T +48 61 827 97 00
E ppnt@ppnt.poznan.pl



Biznes
Innowacja
Technologia
Nauka

Poznań, 15.09.2020 r.

Dr hab. inż. Marcin Śmiglak
Zespół Syntez Materiałowych
Poznański Park Naukowo-Technologiczny
Fundacja Uniwersytetu im. A. Mickiewicza
Ul Rubież 46
61-612 Poznań

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Karola Erfurta pt. „Badania nad syntezą i zastosowanie zadaniowo-specyficznych cieczy jonowych na bazie surowców biodegradowalnych”.

Promotor pracy: Prof. dr hab. inż. Anna Chrobok

Rozprawa doktorska mgr Karola Erfurta wykonana pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Anny Chrobok – promotorki pracy, dotyczy badań nad syntezą, właściwościami i zastosowaniem grupy cieczy jonowych otrzymanych w wyniku transformacji wybranych surowców odnawialnych bazujących na cukrach prostych (D-glukoza, metylo- α -D-glukopiranoza, D-galaktoza, D-mannoza oraz D-ksyloza). W ramach pracy Doktorant zsyntezował i przebadł kilkadziesiąt nowych cieczy jonowych zawierających ugrupowanie cukrowe przyłączone do czwartorzędowego kationu poprzez zarówno anomeryczny jak i terminalny atom węgla w cząsteczce cukru. Badane sole organiczne zawierały takie aniony jak halogenkowy (chlorkowy, bromkowy, jodkowy), bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy, tetrafluoroboranowy oraz dicyjanoimidkowy, tricyjanometankowy i tetracyjanoboranowy. W celu porównawczym, Doktorant przygotował również serię cieczy jonowych nieposiadających w swojej strukturze jednostki monosacharydowej lub posiadające w swojej strukturze ugrupowania nienasycone. Tak przygotowane i zanalizowane sole zostały następnie wykorzystane przez Doktoranta w badaniach nad ich zastosowaniem, jako katalizatory reakcji organicznych (reakcja Dielsa-Aldera, chemo-enzymatyczna reakcja utleniania Baeyera-Villigera oraz jako katalizatory przeniesienia międzyfazowego w reakcji dehydrohalogenacji). Ponadto, we współpracy z innymi ośrodkami badawczymi, wytworzone przez Doktoranta zadaniowo-specyficzne ciecze jonowe były testowane w kierunku innych zastosowań takich jak reakcja rodnikowej polimeryzacji z odwracalną fragmentacją połączoną z przeniesieniem łańcucha, zastosowania jako herbicydowe ciecze jonowe, zastosowanie w syntezie biomateriałów oraz syntezie prekursorów porowatych materiałów węglowych domieszkowanych azotem.

Natomiast, w ramach współpracy z ośrodkiem zagranicznym wykonane zostały badania ekotoksyczności i biodegradowalności przygotowanych cieczy jonowych na bazie D-glukozy.

Rozprawa doktorska została przedłożona w formie oprawionej monografii. Praca jest tematycznie związana z tytułem rozprawy. Rozprawa obejmuje 188 stron, 93 schematy oraz 14 wykresów oraz 29 tabeli. Spis literatury zawiera 231 pozycji. Praca składa się z spisu treści (2 strony), wykazu stosowanych skrótów (4 strony), wprowadzenia i opisu celu pracy (3 strony), przeglądu literatury (48 stron), omówienia wyników (62 strony), podsumowania i wniosków (4 strony), części eksperymentalnej, w której opisane są stosowane materiały, synteza i metody badawcze (29 stron), odnośników literaturowych (16 stron), spisu schematów, wykresów oraz tabel (6 stron) i wykazu dorobku naukowego Doktoranta (11 stron).

Wstęp pracy w krótkich słowach opisuje cel pracy doktorskiej oraz umiejscawia zagadnienia poruszane w pracy w jednym z głównych nurtów prac nad cieczami jonowymi w ostatnich latach, a mianowicie badaniami nad nowymi metodami syntezy związków organicznych z wykorzystaniem cieczy jonowych jako rozpuszczalników i/lub katalizatorów. Autor również zauważa, że proponowane przez niego użycie do syntezy cieczy jonowych bloki budulcowe w postaci monosacharydów to jeden z nowych kierunków prac badawczych, który w ostatnich czasach rozwija się bardzo dynamicznie. Wstęp pracy uwzględnia również spis podjętych prac nad potencjalnymi aplikacjami otrzymanych cieczy jonowych, które dyskutowane szczegółowo w dalszej części rozprawy.

Przegląd literaturowy podzielony jest na 4 zasadnicze części związane bezpośrednio z tematem pracy doktorskiej. Przegląd literatury rozpoczyna się od prostej, a zarazem wyczerpującej charakterystyki cieczy jonowych z podziałem na ich klasy, grupy, generacje, klasyfikacje, metody syntezy i używaną terminologię. Następnie autor opisuje główne właściwości cieczy jonowych oraz ich zastosowania w procesach przemysłowych. Ta część wstępu jest bardzo dobrze opisana i stanowi doskonałe kompendium wiedzy dla naukowców chcących się zapoznać z tematyką cieczy jonowych, zrozumieć ich właściwości oraz potencjał przemysłowy. Pozycje literaturowe w tej części pracy są bardzo dobrze dobrane, a Doktorant cytuje prace naukowe światowych liderów w dziedzinie cieczy jonowych, tj. T. Welton, D.R. MacFarlane, K.R. Seddon, czy R.D. Rogers. W kolejnej części przeglądu literatury autor opisuje ekologiczne trendy w syntezie cieczy jonowych, a w szczególności skupia się na badaniach dotyczących wykorzystania biomasy i surowców biodegradowalnych, jako źródła bloków budulcowych cieczy jonowych. Autor opisuje ciecze jonowe na bazie cholicy lub zawierające cząsteczki aminokwasowe a następnie przechodzi do ostatniej części wstępu, w którym w sposób bardzo dogłębny dokonuje analizy doniesień literaturowych dotyczących prac nad użyciem monosacharydów jako jednostek budulcowych cieczy jonowych. Ta najbardziej rozbudowana część przeglądu literatury w bardzo ustrukturyzowany sposób opisuje dotychczasowe badania nad syntezą i potencjalnymi

zastosowaniami cieczy jonowych zawierających ugrupowania monosacharydowe. W pierwszej kolejności Doktorant dokonuje bardzo wnikliwego opisu głównych ścieżek syntezy cieczy jonowych opartych na monosacharydach, które częściowo są wykorzystywane przez autora do syntezy badanych później cieczy jonowych. Doktorant, zapewne samemu doświadczony przez trudności syntezy wynikające z obecności wielu grup hydroksylowych w strukturze monosacharydów dużo uwagi poświęca metodom syntezy półproduktów monosacharydowych wykorzystywanych do czwartorzędowania amin oraz metodom zabezpieczania niebiorących udziału w reakcjach odpowiednich grup hydroksylowych. Doktorant przybliży literaturowe doniesienia dotyczące syntezy cieczy jonowych na bazie D-arabinozy, fruktozy, D-galaktozy, D-ksylozy oraz innych chiralnych cieczy jonowych wraz z opisem przykładów ich zastosowań w syntezie chemicznej np. reakcji Michaela. Ostatnią opisaną grupą cieczy jonowych zawierających ugrupowania monosacharydowe są sole z ugrupowaniem D-glukozowym. Doktorant bardzo dokładnie opisuje metody modyfikacji D-glukozy poprzez aktywację anomerycznej grupy hydroksylowej oraz modyfikacje na terminalnym atomie węgla tego monosacharydu. Obie metody są w dalszych częściach pracy wykorzystywane przez autora do przygotowania badanych w pracy cieczy jonowych.

Analizując przegląd literatury dotyczący wykorzystania monosacharydów jako jednostek budulcowych w cieczach jonowych, uważam że bardzo dobrym jej uzupełnieniem byłoby zaprezentowanie również wyników badań dotyczących biodegradowalności tej grupy związków, biorąc pod uwagę fakt iż większość z przytoczonych przykładów cieczy jonowych zawierających ugrupowania monosacharydowe występuje w jonach o słabej biodegradowalności takich jak tetraalkiloamoniumowe, imidazoliowe itp. Oczywiście aspekt ten jest badany w odniesieniu do syntezowanych przez Doktoranta soli, jednakże, wydaje mi się że również we wstępie opis tego zagadnienia również powinien być uwzględniony.

Stwierdzam, że część literaturowa rozprawy została opracowana przez Doktoranta merytorycznie dobrze. Na podstawie kompetentnie przedstawionego materiału, szczególnie dotyczącego metod syntezy i zastosowań cieczy jonowych oraz dotychczas raportowanych prac nad wykorzystaniem monosacharydów do syntezy cieczy jonowych widać duże zaangażowanie Doktoranta w przygotowanie obszytego przeglądu literaturowego. Podsumowując część literaturową rozprawy stwierdzam, że zebrane informacje i analizy są istotnym uzupełnieniem części eksperymentalnej rozprawy doktorskiej. Są niezbędne do opisanie wyników i przeprowadzenia dyskusji w następnych rozdziałach pracy, stanowią zatem integralną część rozprawy.

Celem pracy była synteza zadaniowo-specyficznych cieczy jonowych zawierających ugrupowania monosacharydowe, które następnie badane były do zastosowań jako katalizatory wybranych reakcji chemicznych takich jak addycji Dielsa-Aldera, dehydrohalogenacji oraz chemo-enzymatycznej reakcji utleniania Baeyra-Villigera. W ramach współpracy z różnymi ośrodkami badawczymi w kraju i zagranicą udało

się również zbadać potencjał niektórych wybranych soli, jako komponentów związków o działaniu herbicydowym, prekursorów porowatych materiałów węglowych oraz biomateriałów, jak również, w przypadku cieczy jonowych zawierających ugrupowania nienasycone, badania nad ich polimeryzacją. Ponadto Doktorant przytacza również wyniki badań biodegradowalności i ekotoksyczności wybranych soli na bazie monosacharydów.

Cześć pracy doktorskiej dotycząca omówienia wyników została przez Doktoranta podzielona na 3 główne sekcje. Część pierwsza dotyczy syntezy soli oraz cieczy jonowych raportowanych używanych w pracy. Część druga dotyczy możliwości zastosowania wytworzonych cieczy jonowych w reakcjach katalitycznych prowadzonych przez Doktoranta. Część trzecia dotyczy badań nad właściwościami i innymi możliwościami zastosowania wytworzonych cieczy jonowych prowadzonych we współpracy z ośrodkami badawczymi.

W wyniku prowadzonych prac syntetycznych Doktorant przygotował łącznie 35 soli organicznych (w tym również cieczy jonowych) zawierających w swojej strukturze ugrupowanie monosacharydowe przyłączone do fragmentu czwartorzędowego atomu azotu w kationie poprzez modyfikację na węglu anomerycznym lub terminalnym monosacharydu, 17 soli organicznych na bazie czwartorzędowych soli amoniowych zawierających w swojej strukturze grupy hydroksylowe (jako substancje porównawcze) oraz 10 soli imidazoliowych zawierających w swojej strukturze również wiązania nienasycone. Otrzymane związki, najczęściej w formie halogenkowej były również poddawane reakcji wymiany anionu na anion tetrafluoroboranowy i bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy oraz w pojedynczych przypadkach na anion dicyjanoimidkowy, tricyjanometankowy oraz tetracyjanoboranowy.

Omówienie syntezy cieczy jonowych autor rozpoczyna od opisu syntezy soli zawierających ugrupowanie glukozowe, które poprzez modyfikacje chemiczne przyłącza do trzeciorzędowej aminy za pośrednictwem anomerycznego lub terminalnego atomu węgla pochodnej glukozy w wyniku czego powstały nowe, nie raportowane dotychczas cieczy jonowe. Modyfikacje na anomerycznym atomie węgla D-glukozy prowadzone były dwoma sposobami. Pierwszy polegał na bezpośredniej modyfikacji α -D-glukozy za pomocą chloroalkoholi w wyniku czego otrzymano mieszaniny anomeryczny pochodnych monosacharydu. Drugi sposób zakładał otrzymanie czystego anomerycznie produktu w formie β , co było możliwe dzięki prowadzeniu reakcji glikozylacji na cząsteczce glukozy z uprzednio zabezpieczonymi grupami hydroksylowymi. W obu metodach, następnym etapem syntezy była reakcja czwartorzędowania aminy otrzymaną 2-halogenoetylo- pochodną glukozy, a następnie wymiana anionu halogenowego na odpowiedni anion organiczny z dodatkowym etapem odbezpieczenia grup hydroksylowych w przypadku produktów w formie β . Na uwagę zasługuje fakt że autorowi udało się dopracować metodę reakcji glikozylacji α -D-glukozy z pominięciem etapu zabezpieczenia grup OH, jednakże autor nie prowadzi dyskusji na temat powodów, dla

DS

których w przypadku zastosowania 2-chloroetanolu oraz 3-chloro-1-propanolu otrzymano mieszaninę glikozydów w stosunku $\alpha:\beta$ równą 0,7:0,3, a w przypadku 3-chloro-1,2-propanodiolu stosunek anomerów $\alpha:\beta$ jest równy 1:2. Bardzo proszę o komentarz Doktoranta i ustosunkowanie się do tego wyniku w kontekście proponowanego mechanizmu reakcji oraz ewentualnej zawady przestrzennej substratów lub ich polarności. W przypadku syntezy cieczy jonowych zawierających ugrupowanie glukozowe przyłączone do czwartorzędowego atomu azotu poprzez terminalny węgiel w cząsteczce glukozy, autor przedstawił syntezę poprzez bromowanie metylo- α -D-glukozy wykorzystując mechanizm reakcji Appela. Wydaje się, że zastosowana metoda syntezy jest procesem wysoce nieoptymalizowalnym, generującym równomolowe ilości produktów ubocznych oraz wymagającym użycia czterobromku węgla jako substratu. Stąd chciałem zapytać czy Doktorant rozpatrywał zastosowanie innych metod syntezy tych pochodnych, a jeśli tak to z jakim wynikiem? Przygotowane glikozydy zostały następnie użyte jako czynniki alkilujące w reakcji czwartorzędowania amin w procesie prowadzonym w reaktorze ciśnieniowym jednocześnie optymalizując czas prowadzenia procesu. Reakcje czwartorzędowania, z doświadczenia wiem, że najlepiej prowadzić w rozpuszczalniku polarnym aprotycznym takim jak acetonitryl. Proszę o wyjaśnienie odnośnie stosowania metanolu lub etanolu w prowadzonych przez Doktoranta reakcjach czwartorzędowania. Ostatnim etapem przygotowania cieczy jonowych była wymiana jonowa z anionu halogenowego na aniony dicyjanoimidkowy, tricyjanometankowy i tetracyjanoboranowy, z wykorzystaniem soli srebra, oraz anion $[N(Tf_2)]^-$ prowadzona znanymi metodami w roztworze wodnym z ewentualnym zastosowaniem rozpuszczalnika organicznego (takiego jak octan etylu) w celu oddzielenia produktu od fazy wodnej zawierającej produkt uboczny w postaci soli nieorganicznej. W typowej reakcji wymiany jonowej, szczególnie w przypadku wymiany anionu na anion hydrofobowy, używa się najczęściej jako fazy organicznej dichlorometanu. W przypadku reakcji prowadzonych przez Doktoranta, do izolacji i oczyszczenia produktu zastosował on octan etylu, który niestety częściowo miesza się z wodą, co może prowadzić do niecałkowitego usunięcia jonów halogenowych z fazy produktu. Bardzo proszę o komentarz w tej kwestii i uzasadnienie zastosowania tego rozpuszczalnika na etapie oczyszczania produktu.

Stosując metody syntezy użyte podczas syntezy cieczy jonowych zawierających cząsteczkę glukozy, Doktorant przygotował jeszcze sześć soli zawierających w swojej strukturze D-galaktozę, D-mannozę oraz D-ksylozę bazujących na kationie tetraalkiloamonium z anionami bromkowym i $[N(Tf_2)]^-$. W ostatnim podrozdziale dotyczącym syntezy cieczy jonowych Doktorant opisuje syntezę 18 soli amoniowych bazujących na trimetylo-, trietylo- i tributylaminy czwartorzędowanych za pomocą takich substancji jak chloroalkohole i halogenki alkilowe w celu otrzymania szeregu homologicznego soli o zmieniających się długościach łańcucha alkilowego jak również zmieniającej się ilości grup hydroksylowych w cząsteczce. Na końcu podrozdziału Doktorant opisuje jeszcze syntezę 10 soli imidazoliowych zawierających ugrupowania nienasycone, które w dalszej

części pracy zostały użyte do badań nad procesami polimeryzacji wykonanymi we współpracy z ośrodkiem zewnętrznym.

Na zakończenie omawiania części syntetycznej pracy doktorskiej chciałem zapytać Doktoranta na temat ekonomiki proponowanych przez niego metod syntezy. Wielokrotnie reakcje prowadzone przez Doktoranta były prowadzone z dużymi nadmiarami substratów takich jak aminy trzeciorzędowe czy bezwodniki kwasowe. Oczywiście rozumiem iż na etapie prac badawczych, przy badaniach w małej skali nadmiary substratów nie są aż tak odczuwalne w kontekście opłacalności syntezy, jednakże przy zwiększaniu skali, koszty substratów jak również koszty utylizacji odpadów mają znaczący wpływ na wybór takiej czy innej metody syntezy. W tym miejscu poprosiłbym Doktoranta o krótką dyskusję dotyczącą ekonomiki prowadzonych reakcji oraz komentarz dotyczący największego potencjału wdrożeniowego poszczególnych grup przygotowanych soli pod względem ich opłacalności produkcji.

W kolejnej części pracy Doktorskiej, autor opisuje badania nad zastosowaniem wytworzonych cieczy jonowych zawierających ugrupowania cukrowe jako katalizatorów w reakcjach organicznych cykloaddycji Dielsa-Aldera, reakcji dehydrohalogenacji oraz chemo-enzymatycznej reakcji utleniania Baeyera-Villigera.

Podjęcie prób zastosowania otrzymanych cieczy jonowych w reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera Doktorant uzasadnia opierając się na danych literaturowych gdzie udowodniano, iż w przypadku zastosowania jako katalizator reakcji cieczy jonowych posiadających w swojej strukturze silnie oddziaływujące grupy takie jak hydroksylowe, karboksylowe, nitylowe lub benzytowe selektywność reakcji znacząco wzrasta. Stąd też, do prowadzenia reakcji Dielsa-Aldera autor użył cieczy jonowej zawierającej ugrupowania monosacharydowe, posiadające w swojej strukturze wiele grup wodorotlenowych, jak również dla porównania czwartorzędowe sole amoniowe zawierające w swojej strukturze ugrupowania wodorotlenowe. Zaplanowane badania zakładały zbadanie jak największe ilości zmiennych zarówno w strukturze cieczy jonowych jak również substratów i warunków prowadzenia reakcji. Doktorant badał wpływ ilości grup hydroksylowych obecnych w strukturze cieczy jonowej, długości podstawników alkilowych, budowy anionu, budowy kationu, obecności grup monosacharydowych i ich stosunku anomerów, stężenia katalizatora, a następnie porównał otrzymane wyniki z wynikami dla reakcji standardowej prowadzonej w obecności typowego katalizatora metalicznego używanego w reakcji Dielsa-Aldera – triflanu iterbu (III). Przeprowadzenie powyższych eksperymentów pozwoliło na wyciągnięcie ciekawych wniosków dotyczących badania wpływu cieczy jonowych z ugrupowaniem monosacharydowym na przebieg reakcji Dielsa-Aldera. Użycie cieczy jonowych zawierających α -D-glukozę modyfikowaną na węglu anomeryczny pozwoliło na osiągnięcie niemalże pełnej konwersji cyklopentadienu już po 5 min prowadzenia reakcji, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej selektywności produktu endo, co autor wiąże bezpośrednio z ilością występujących w cząsteczce grup hydroksylowych.

Ponadto, autor zauważa, że dla katalizatorów będących mieszaninami anomerycznymi monosacharydu, gdzie anomer α jest w przewadze lub jest jedynym występującym w cząsteczce, reakcja przebiega z wysokimi wydajnościami w bardzo krótkim czasie. W porównywanych reakcjach z użyciem standardowego katalizatora triflanu iterbu (III), tylko zastosowanie tego katalizatora rozpuszczonego w cieczy jonowej [BMIM][N(Tf)₂], pozwoliło na jeszcze szybszy przebieg reakcji jednakże z znacząco niższą selektywnością. Zastosowanie standardowego układu katalitycznego triflanu iterbu w dichlorometanie skutkowało wydłużeniem czasu reakcji oraz utrzymaniem niższej selektywności w stosunku do użytych cieczy jonowych zawierających ugrupowania hydroksylowe. Co ciekawe, i zapewne interesujące w kontekście możliwych przyszłych zastosowań opracowanych cieczy jonowych jest fakt, iż Doktorant był w stanie z sukcesem zastosować otrzymane ciecze jonowe z ugrupowaniem monosacharydowym, jako dodatek katalityczny w ilości 4% w stosunku do dienofila, utrzymując pełną konwersję w czasie 60 min. Niestety, w przypadku prowadzenia asymetrycznej reakcji Dielsa-Aldera, zakładając, że użyte sole z ugrupowaniami monosacharydowymi można zakwalifikować do chiralnych katalizatorów, niestety nie stwierdzono wystąpienia indukcji asymetrycznej. Bardzo interesujące wyniki raportowane przez Doktoranta w tej sekcji pracy skłaniają ku pytaniom odnośnie praktycznego potencjału otrzymanych cieczy jonowych w zastosowaniu jako katalizatory reakcji Dielsa-Aldera. Bardzo proszę o komentarz w tej kwestii wraz z wypowiedzią na temat możliwości ponownego wykorzystania użytego katalizatora lub braku takiej możliwości.

Jako drugi przykład zastosowania przygotowanych soli amoniowych na bazie D-glukozy Doktorant zaproponował reakcję dehydrohalogenacji z użyciem cieczy jonowych jako katalizatorów przeniesienia fazowego. Jako przykładową reakcję wybrał proces istotny z przemysłowego punktu widzenia, a mianowicie syntezę 2-chloro-1,3-butadienu (stosowanego do produkcji neoprenu) z 3,4-dichlorobutenu. W prezentowanej pracy Doktorant przebadął możliwość zastosowania cieczy jonowych z kationem funkcjonalizowanym cząsteczką D-glukozy oraz o różnej długości łańcucha alkilowego i anionem bromkowym. Podobnie jak w przypadku reakcji Dielsa-Aldera, Doktorant wykazał się dobrym rozplanowaniem eksperymentów i po kolei analizował wpływ różnych zmiennych na wydajność reakcji modelowej. Prosiłbym jednak o wyjaśnienie dotyczące wyboru właśnie tych, a nie innych cieczy jonowych. Doktorant przebadął wpływ długości łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej, wpływ stężenia, ilości oraz rodzaju stosowanej zasady, szybkości mieszania układu reakcyjnego, oraz możliwości zawracania katalizatora do kolejnych cykli reakcyjnych. Jak wynika z przeprowadzonych badań, długość łańcucha alkilowego przyłączonego do czwartorzędowego atomu azotu ma istotny wpływ na szybkość reakcji i tak najaktywniejszym z badanych katalizatorów okazała się sól z podstawnikiem dodecylowym. Produkt otrzymano z wydajnością >99% i całkowitą selektywnością w czasie 1h i w temperaturze pokojowej. Na uwagę zasługuje również fakt, iż zastosowany katalizator mógł być zawracany z układu reakcyjnego i

stosowany ponownie w kolejnych 4 cyklach. Jednakże w tym miejscu chciałbym zapytać autora o wyjaśnienie procesu odzyskiwania katalizatora. W pracy Doktorskiej na str. 103 autor pisze: „*Fazę wodną wraz z katalizatorem przemyłem metanolem, przesączyłem i zatężyłem pod zmniejszonym ciśnieniem. Odzyskany katalizator zastosowałem do następnej reakcji*” – poprosiłbym o wyjaśnienie tak przyjętej metody zawracania katalizatora. Ponadto, Doktorant nie komentuje powodu, dla którego reakcja z odzyskanym katalizatorem była prowadzona tylko przez 5 kolejnych cykli reakcyjnych. Czy było to związane z stopniowym ubytkiem katalizatora w kolejnych cyklach? Jeśli tak to czy katalizator ulegał rozpadowi czy był wypłukiwany do fazy produktu?

Ostatnim przykładem reakcji chemicznej, w której Doktorant zastosował wytworzone przez siebie ciecze jonowe była reakcja chemo-enzymatycznej reakcji utleniania Baeyera-Villigera z użyciem lipazy. Do prowadzenia reakcji Doktorant wybrał cztery tetraalkiloamoniowe ciecze jonowe z anionem $[N(Tf)_2]$, jednakże nie znalazłem uzasadnienia właśnie takiego wyboru soli do prowadzenia reakcji. Ponadto, w prezentowanym, nad wyraz krótkim rozdziale Autor również nie opisuje szczegółowo, tak jak to miało miejsce we wcześniejszych rozdziałach, wyników prowadzonych reakcji z użyciem cieczy jonowych zawierających ugrupowania monosacharydowe, ani nie odnosi się do modelowej reakcji z użyciem typowych katalizatorów. W toku prowadzonych prac Doktorant wykazuje, iż eliminacja klasycznego rozpuszczalnika organicznego i zastąpienie go czwartorzędowymi solami amoniowymi z anionem $[N(Tf)_2]$ wpływa pozytywnie na podwyższenie stabilności oraz aktywności lipazy, czego efektem jest skrócenie czasu reakcji oraz brak produktów ubocznych. Niestety, rezultaty prowadzonych eksperymentów nie wskazują jakoby obecność grup hydroksylowych wpływała pozytywnie na prowadzoną reakcję. Doktorant konkluduje rozdział informacją, iż efektem prowadzonych prac nad zastosowaniem przygotowanych cieczy jonowych w procesie chemo-enzymatycznej reakcji utleniania Baeyera-Villigera jest publikacja naukowa, co oczywiście jest bardzo ważnym osiągnięciem, jednakże oczekiwałbym, podobnie jak w przypadku poprzednich dwóch rozdziałów bardziej szczegółowego opisu prowadzonych prac oraz dogłębnej analizy wyników, jako że stanowią one jedną z kilku głównych części pracy doktorskiej.

W kolejnej części pracy doktorskiej Doktorant przybliży w skrócie wyniki badań, z wykorzystaniem otrzymanych przez niego cieczy jonowych, prowadzonych we współpracy z innymi ośrodkami badawczymi. Badania te dotyczyły możliwości zastosowania wytworzonych substancji, zarówno cieczy jonowych z ugrupowaniami monosacharydowymi, jak również czwartorzędowych soli amoniowych zawierających w swojej strukturze wiązania nienasycone. Badania dotyczyły (i) zastosowania cieczy jonowych z wiązaniami nienasyconymi, jako monomerów w rodnikowej reakcji polimeryzacji, (ii) ewaluacji toksyczności i biodegradowalności cieczy jonowych na zawierających ugrupowanie glukozowe, (iii) syntezy i zastosowania kationów zawierających ugrupowanie D-glukozowe do wytwarzania nowej generacji związków o działaniu

DS

herbicydowym, (iv) wykorzystania cieczy jonowych zawierających ugrupowania monosacharydowe do tworzenia biomateriałów, (v) oraz ich zastosowania, jako prekursorów porowatych materiałów węglowych domieszkowanych azotem. W wyniku tak obszernie prowadzonej współpracy z ośrodkami badawczymi powstało 8 prac naukowych opublikowanych w czasopismach zagranicznych i jest to niewątpliwie olbrzymia wartość dodana do dorobku Doktoranta jak również dziedziny nauki jaką są badania nad zastosowaniami cieczy jonowych.

W części podsumowania pracy, Doktorant określa jej jeden z głównych celów jako poszukiwanie jak największej ilości możliwych aplikacji dla otrzymanych cieczy jonowych oraz zbadanie ich użyteczności i potencjału w procesach technologicznych. Ten cel niewątpliwie udało się Doktorantowi osiągnąć i nie ulega wątpliwości że właśnie w taki sposób powinno się podchodzić do pracy badawczej i badania potencjału aplikacyjnego nowowytworzonych substancji chemicznych. Na szczególną uwagę zasługują wyniki uzyskane dla reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem a maleinianem dietylu, z użyciem wytworzonych cieczy jonowych zarówno w ilościach równomolowych jak i katalitycznych, gdzie już po 5 minutach prowadzenia reakcji z zastosowaniem katalizatora w postaci cukrowej cieczy jonowej obserwowano niemalże pełną konwersję cyklopentadienu przy wysokich selektywnościach produktu endo. Na uwagę zasługuje również wniosek dotyczący anomerów α otrzymanych cukrowych cieczy jonowych, które okazały się efektywnym katalizatorem reakcji Dielsa-Aldera w przeciwieństwie do anomeru β , który w czystej formie nie wykazuje aktywności katalitycznej. Również zastosowanie cieczy jonowych na bazie D-glukozy, zawierających w swojej strukturze długie łańcuchy alkilowe, jako katalizatorów przeniesienia fazowego okazało się być bardzo dobrym pomysłem podczas prowadzenia reakcji syntezy chloroprenu. Opracowana przez Doktoranta metoda pozwoliła otrzymać produkt z wysokimi wydajnościami i całkowitą selektywnością w czasie do 1h, prowadząc reakcje w temperaturze pokojowej.

Kolejny rozdział rozprawy doktorskiej, pt. "Część Eksperymentalna" zawiera w pierwszej części opis metod syntezy i charakterystykę NMR oraz ESI-MS soli organicznych przygotowanych w ramach pracy. Doktorant następnie przedstawia ogólne procedury prowadzonych reakcji chemicznych, w których wykorzystuje cieczy jonowe w roli katalizatorów, jednakże brakuje w tym opisie ogólnej metody prowadzenia reakcji Baeyera-Villigera. Następnie Autor opisuje metody analityczne i techniki laboratoryjne używane podczas prac badawczych.

Jak w każdej pracy, nie jest możliwe uniknięcie błędów edytorskich a moim zadaniem jako recenzenta jest omówienie wszystkich elementów pracy. Stąd też pozwoliłem sobie poniżej wypunktować kilka takich błędów, aby uczulić autora na tego typu pomyłki w celu uniknięcia ich w przyszłości.

- Schemat 2.4 na str. 14 – na odwrót oznaczenia protycznych i aprotycznych cieczy jonowych.

- Schemat 2.3 na str. 28 – jakość zdjęć prezentowanych na schemacie jest bardzo niska. Moja uwaga jest taka, że pamiętając, iż jest to drukowana rozprawa doktorska, autor nie musi zbytnio przejmować się ilością stron powstającego dokumentu i bez problemu może sobie pozwolić na powiększenie wszystkich figur bez żadnych konsekwencji. Może to jedynie ułatwić czytanie pracy.
- Jak to w każdej pracy, nie da się uniknąć drobnych błędów edytorskich i stylistycznych, jednakże takie się czasem pojawiają i tylko przypominają nam, że tworzone dokumenty muszą być przez nas czytane i sprawdzane wielokrotnie. Przykładem takiego drobnego błędu jest sformułowanie „szerokiej gamę związków” na stronie 34.
- Podobnie ma się sytuacja z błędami w figurach i schematach gdzie często w wyniku prostych operacji kopiuj/wklej zapominamy o wprowadzeniu zmian do wklejanego elementu. Przykładem może być błąd w schemacie 2.24 na str. 37 gdzie anion X^- powinien zostać wymieniony na OH^- .

Podsumowując, praca została napisana dobrze, poprawnie opracowana edytorsko i graficznie. W pracy znajdują się drobne błędy edytorskie, które nie mają jednak wpływu na wartość merytoryczną pracy i na moją pozytywną opinię o pracy.

O zaangażowaniu Doktoranta w przedstawioną tematykę rozprawy doktorskiej świadczy bardzo wiele publikacji naukowych (1 dotyczy bezpośrednio prac wykonanych samodzielnie przez Doktoranta w ramach pracy doktorskiej oraz 6 w współpracy z innymi ośrodkami badawczymi) w takich czasopismach jak *RSC Advances*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, *Polym. Chem.* czy *Green Chem.* W dwóch pracach Doktorant jest pierwszym Autorem. W dorobku mgr Karola Erfurta znajdują się również cztery patent oraz trzy zgłoszenia patentowe, liczne prezentacje na konferencjach krajowych i zagranicznych. Na podkreślenie zasługuje udział w projektach badawczych Narodowego Centrum Nauki, Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz współpraca w projektach finansowanych przez przemysł. Mgr Karol Erfurt przedstawia się, jako dobry eksperymentator, umiejący zaprojektować i wykonać doświadczenie, a na koniec wyciągnąć prawidłowe wnioski.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr Karola Erfurta w pełni spełnia warunki określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce. Wniosuję do Rady Naukowej Dyscypliny Politechniki Śląskiej w Gliwicach o dopuszczenie mgr Karola Erfurta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

