



Szczecin, 05.06.2023 r.

**Dr hab. inż. Magdalena Urbala, prof. ZUT**

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych  
Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin  
[mu@zut.edu.pl](mailto:mu@zut.edu.pl)

### **Recenzja rozprawy doktorskiej**

**mgr Beaty Marcol-Szumilas**

**pt. " Izomeryzacja związków allilowych katalizowana przez układy eter koronowy – zasada"**

**Promotor: prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec**

Podstawą formalną opracowania niniejszej recenzji jest Uchwała Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego z dnia 21.03.2023 oraz pismo Dyrektora Instytutu Chemii UŚ, Pana prof. dr. hab. Roberta Musioła (pismo z dnia 3.04.2023r.). Po analizie treści przedmiotowej dysertacji stwierdzam, że jej tematyka jest zgodna z moimi zainteresowaniami naukowymi, co pozwala mi podjąć się opracowania recenzji merytorycznej tej rozprawy. Jednocześnie oświadczam, że nie prowadziłam i nie prowadzę z Panią mgr Beatą Marcol-Szumilas żadnych wspólnych badań naukowych oraz nie jesteśmy współautorkami publikacji naukowych.

Tematyka pracy doktorskiej dotyczy reakcji izomeryzacji związków allilowych do pochodnych 1-propenyłowych jest kontynuacją badań prowadzonych w zespole Pana prof. Stanisława Krompca od wielu lat. Warto podkreślić, że praca jest związana z realizacją trzech grantów badawczych finansowanych przez NCN i NCBR kierowanych przez Pana prof. Stanisława Krompca oraz finansowana z projektu „DoktoRIS – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska”. Przedmiotem pracy były nowe zasadowe układy katalityczne eter koronowy – mocna zasada, których efektywność testowano w reakcji izomeryzacji wielu układów O-, N-, S-, Se-, P-, i C- mono-, bis-, tris- i poli(allilowych). Zarówno substraty allilowe, ich pochodne 1-propenyłowe, sama reakcja izomeryzacji rozumiana jako migracja wiązania podwójnego, jak i katalizatory zasadowe na bazie eterów koronowych mają ogromne i ugruntowane znaczenie w syntezie organicznej, w tym syntezie leków i procedurach derywatywacji, chemii i technologii olefin i polimerów, katalizie, chemii supramolekularnej, biochemii, analityce chemicznej i innych istotnych obszarach. Zatem tematyka pracy jest aktualna z punktu widzenia naukowego oraz aplikacyjnego.

**Struktura i strona edytorska rozprawy:** opiniowana rozprawa doktorska liczy aż 468 stron! maszynopisu w języku polskim, co znacznie przekracza zwyczajowo przyjęte standardy. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym w ramach pracy rezultatom badań. Dysertacja ma typowy układ dla tego typu opracowań. Pracę rozpoczyna *Spis treści* oraz *Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń* oraz *Wstęp*, a jej zasadnicze części stanowią rozdziały zatytułowane *Cel i zakres pracy* (3 strony), *Część literaturowa* (119 stron), *Część badawcza* (180 stron), *Część eksperymentalna* (117 stron), *Podsumowanie i wnioski* (12 stron) i *Literatura* (30 stron). Spis literatury zawiera aż 367 pozycji, na które składają się przede wszystkim publikacje, (głównie w uznanych czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej), pozycje monograficzne (książki, dysertacje), patenty i odnośniki do stron internetowych (brak podanej daty dostępu). Dobór cytowanej literatury świadczy o doskonałej orientacji Autorki w reprezentowanej dziedzinie wiedzy. Uzupełnieniem dysertacji jest opis dotychczasowego bardzo bogatego całościowego dorobku naukowego Doktorantki, na który składają się publikacje naukowe w uznanych czasopismach (począwszy od 2013r.), udział w konferencjach głównie krajowych oraz aż 26 patentów (nie podano daty ogłoszenia), co jasno świadczy o innowacyjności badań Doktorantki. Jednakże pewną trudnością w pełnej ocenie dysertacji jest brak jasnego wskazania w dorobku naukowym tych prac, które są bezpośrednio związane z realizacją recenzowanej pracy doktorskiej.

Zaprezentowana struktura pracy w pełni odpowiada oczekiwaniom stawianym pracom doktorskim, a jej strona edytorska nie budzi zastrzeżeń. Rozprawa napisana jest bardzo starannie, poprawnym językiem i bogato zobrazowana imponującą ilością drobiazgowo opracowanych i przejrzystych rysunków, przedstawiających wzory opisywanych związków, schematy reakcji, widma, które dopełniają przedstawianą treść i wskazują na łatwość poruszania się Doktorantki w podjętej przez siebie tematyce badawczej. Dodatkowo Autorka opracowała i dołączyła do pracy osobne arkusze (fiszki) przedstawiające nazwy, wzory i symbole substratów allilowych i produktów 1-propenyłowych, które znacznie ułatwiają czytelnikowi analizę wyników prac badawczych. Z obowiązku recenzenta muszę podkreślić, że w pracy pojawiają się drobne błędy edytorskie, stylistyczne czy lapsusy językowe, które nie umniejszają one mojej wysokiej oceny merytorycznej pracy.

**Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej:** Niniejsza rozprawa poświęcona jest badaniom nad potencjalnie nowym zastosowaniem układów katalitycznych typu eter koronowy - mocna zasada, jako katalizatorów izomeryzacji szeregu związków mono-, bis-, tris- i poli(allilowych), w tym także rozwiązaniom ważnym z punktu widzenia green chemistry tj. wykorzystaniu ultradźwięków jako niekonwencjonalnych źródeł energii oraz recyklingu wybranych układów katalitycznych. Cel pracy został jasno sprecyzowany, a zakres prac badawczych przedstawiony w postaci 12 punktów. I w tym miejscu mam pytanie czym w istocie różnią się badania zawarte w p. 6 i p.7 oraz jaki rozpuszczalnik kryje się pod wzorem  $C_6H_{14}$ ?

W *Części Literaturowej* Doktorantka bardzo szczegółowo i obszernie przedstawia kolejno podstawy chemii związków allilowych, reakcji izomeryzacji jej produktów i katalizatorów, ze szczególnym podkreśleniem katalizatorów zasadowych, chemii supramolekularnej, eterów koronowych i katalizy przeniesienia międzyfazowego, nienasyconych olejów roślinnych, kwasów tłuszczowych i ich estrów, sprzężonego kwasu linolowego. W kolejnych podrozdziałach omawia

przedmiotową katalizowaną zasadowo izomeryzacją związków układów O-, S-, Se-, N-, P-, Si- i C-allilowych, olejów roślinnych i estrów kwasów tłuszczowych oraz bis-, tris- i poli(allilowych) wraz z recyklingiem układu katalitycznego oraz wykorzystaniem ultradźwięków. Doceniając ogromny wkład pracy Doktorantki i chęć bardzo dokładnego rozważenia wszystkich aspektów poruszanych tematów wydaje mi się, że niektóre aspekty tj. sposób nazewnictwa związków, niektóre definicje stosowane w chemii supramolekularnej niewykorzystane w pracy czy podstawowe informacje o tłuszczach i ich przemianach można było pominąć. Z kolei przegląd literatury dotyczący przedmiotowych izomeryzacji jest wspaniale zilustrowany dopracowanymi kolorowymi schematami przemian, które w sposób metodyczny ułatwiają czytelnikowi podążanie za omawianą literaturą.

Kolejną częścią, najważniejszą dla całej rozprawy jest *Część badawcza*, która zawiera wyniki badań własnych oraz ich omówienie/dyskusję. Początkowo Doktorantka w bardzo systematyczny sposób, krok po kroku, opisuje metodologię syntezy szeregu substratów allilowych, modyfikację parametrów reakcji i napotkane problemy oraz identyfikację otrzymanych związków, głównie na podstawie widm NMR. Czytając ten podrozdział pracy (p. 3.2) miałam wrażenie poruszania się po części eksperymentalnej – dlatego też wydaje mi się, że w tym podrozdziale lepszym rozwiązaniem byłoby zwarte przedstawienie stosowanych w pracy substratów allilowych z podkreśleniem tych nowo zsyntetyzowanych i przeniesienie aspektów syntetycznych i analitycznych do części eksperymentalnej pracy, tym bardziej, że w wielu miejscach Autorka sama się do tej części odwołuje.

Omówienie wyników tematycznych reakcji izomeryzacji (p. 3.4) rozpoczyna uporządkowany wstęp do obszernych badań przeprowadzonych przez Doktorantkę, zawierający wykaz układów katalitycznych eter koronowy (12-korona-4, 15-korona-5, 18-korona-6 lub dibenzo-18-korona-6) – zasada (LiOH, NaOH, MeONa, NaNH<sub>2</sub>, *t*-BuONa, KOH lub *t*-BuOK,) i schematy reakcji (str. 189). Zabrakło mi tu jednak wyszczególnienia podstawowych założeń badań i oczekiwań odnoście wyników. Wyniki badań nad katalityczną reakcją izomeryzacji kolejnych układów allilowych (w sumie 68 związków) zebrano w formie tabel i dość szczegółowo przedyskutowano. Ten fragment dysertacji ponownie wskazuje na ogromną pracowitość Doktorantki i Jej profesjonalne podejście do wyzwań syntetycznych. Jestem pod dużym wrażeniem skrupulatności i rzetelności opisu tak obszernego materiału eksperymentalnego. Doktorantka przetestowała kilka zasadowych układów katalitycznych w różnych warunkach reakcji i w różnych proporcjach molowych allil/korona/zasada, analizując ich aktywność, a także reaktywność substratów allilowych (także metodą reakcji konkurencyjnych), stereoselektywność reakcji i regioselektywność w przypadku wybranych układów bisallilowych. W dyskusji wyników Doktorantka słusznie podkreślała konieczność doboru warunków procesowych z uwzględnieniem wymogów zielonej chemii. Dzięki takiemu podejściu wykazała m.in. 1) możliwość prowadzenia ilościowej i, co ważne, stereoselektywnej izomeryzacji w kierunku pochodnych 1-propenyłowych w łagodnych warunkach temperaturowych (nawet w temperaturze 30°C), a także 2) pozytywny wpływ ultradźwięków na przebieg reakcji lub 3) powszechnie stosowane w katalizie zasadowej rozpuszczalniki np. DMSO zastąpiła bardziej przyjaznymi dla środowiska lub, co ważne całkowicie wyeliminowała. W podrozdziale 3.7 Pani Magister dokonała ciekawego podsumowania wybranych wyników efektywności układów katalitycznych w formie tabelarycznej (Tabela 48) słusznie wskazując, że na przebieg izomeryzacji decydujący wpływ ma kwasowość atomu wodoru w pozycji allilowej. Jednakże w niektórych tabelach zawierających wyniki badań

własnych wybrane wartości konwersji rozważanego układu allilowego i stereoselektywności reakcji są wyróżnione pogrubioną czcionką – i to zarówno wyniki bardzo dobre (100% konwersji), jak i dużo gorsze np. w Tabeli 28 dla związku *O*-3 lub *O*-14, w Tabeli 31 dla związku *N*-1, w Tabeli 33 dla *P*-2, natomiast np. w Tabeli 35 nie zaznaczono żadnych wyników, nawet tych bardzo dobrych (dlaczego?).

Uzupełnieniem badań przedmiotowej reakcji migracji są także dodatkowe eksperymenty na modelowych układach reakcyjnych nad wpływem rozpuszczalników czy ultradźwięków na przebieg reakcji izomeryzacji katalizowanej przez wybrane kompleksy eter koronowy-zasada (Podrozdziały 3.8 i 3.9) oraz porównawczo przez kompleksy rutenu i rodu – znane i aktywne katalizatory homogeniczne migracji wiązania podwójnego w alkenach i ich pochodnych np. allilowych. Szczególne interesujące są nowatorskie prace dotyczące pozytywnego efektu ultradźwięków pozwalającego na przyśpieszenie reakcji nawet w warunkach dużo niższej temperatury (30°C zamiast 130°C dla układu allilobenzen/15k5/NaNH<sub>2</sub>) lub/i niższego stężenia układu katalitycznego lub nawet pominięcia eteru koronowego, a także uzyskaniu wysokiej *E*-stereoselektywności reakcji. Jednakże w pracy zabrakło przedyskutowania w jaki sposób ultradźwięki działają – czy tylko biernie wspomagając mieszanie mieszanin reakcyjnych, czynnie poprzez wzrost temperatury mieszaniny w wyniku kawitacji akustycznej czy co bardziej interesujące – sonochemicznie aktywując układ katalityczny? Ponadto, w pracy nie znalazłam istotnych danych dotyczących parametrów technicznych użytej łaźni ultradźwiękowej, a które są istotne do oceny uzyskanych wyników np. częstotliwość i moc fali czy zakres temperaturowy pracy łaźni.

W podrozdziałach 3.4 i 3.5, dotyczących reakcji izomeryzacji układów *O*-, *S*-, *Se*-, *N*-, *P*-, *Si*- i *C*-allilowych oraz regioselektywnej izomeryzacji układów bisallilowych Autorka ponownie omawia analizę spektroskopową (głównie NMR) identyfikującą otrzymane produkty 1-propenylowe. Powtórzę, że moim zdaniem te ważne dane powinny bez straty dla pracy znaleźć się w *Części eksperymentalnej* lub nawet suplementie dołączonym do dysertacji. Zdecydowanie ułatwiłoby to czytelnikowi rozeznanie w wynikach ściśle związanych z tematem badań.

Godnym podkreślenia aspektem dysertacji jest również interdyscyplinarność przeprowadzonych prac badawczych mieszczących się w obszarze badań podstawowych i badań aplikacyjnych, wśród których m.in. należy wymienić izomeryzację oleju słonecznikowego, kwasu linolowego i jego estru metylowego do układów sprzężonych w celu otrzymania ważnych produktów spożywczych lub surowców powłokotwórczych czy recykling układów katalitycznych. I tak, Doktorantka opracowała znaczącą technologicznie metodę często praktycznie ilościowej izomeryzacji linolenianu metylu i glicerydu kwasu linolowego do pożądanych dienów sprzężonych wobec układu katalitycznego 18-korona-6/*t*-BuOK w łagodnych warunkach reakcji (temperatura pokojowa lub 30°C, 1-3h, rozpuszczalnik: DME i THF), a także brała udział w opracowaniu izomeryzacji oleju słonecznikowego w powiększonej skali, w tym w opracowaniu bilansów materiałowego i ekonomicznego. W tym miejscu należy zaznaczyć, że w tego typu badaniach technologicznych w celu pełnej oceny przebiegu izomeryzacji stosowanego oleju słonecznikowego niezbędne jest podanie profilu kwasów tłuszczowych (odwoływanie się do danych literaturowych i ogólnego składu oleju jest niewystarczające). Ponadto, jako technolog chciałabym zwrócić uwagę, że wykres Sankey'a powinien być przedstawiony na schemacie ideowym procesu zawierającym poszczególne

etapy operacji jednostkowych oraz strumienie poszczególnych reagentów i substancji pomocniczych (np. rozpuszczalnika) ze wskazaniem możliwości ich recyklingu. Dla przykładu nazwa procesu w Tabeli 38: „kolba reakcyjna” czy „odparowany THF (odpady)” nie są prawidłowe. Podobnie bilans masowy procesu powinien obejmować także uboczne produkty transestryfikacji, które obserwowano w reakcji. Co więcej, dane zawarte w Tabeli 39 wskazują, że masa przychodu (473,75g) idealnie odpowiada masie rozchodu (473,75g), zatem czy podczas realizacji bilansu masowego nie odnotowano żadnych strat? I na koniec – czy w bilansie ekonomicznym nie powinny znaleźć się raczej koszty energii charakteryzujące choćby szacunkowo energochłonność procesu, zamiast koszty bibuły filtracyjnej czy końcówek do pipet automatycznych?

Doktorantka słusznie zauważa, że nieodłącznymi elementami nowoczesnej katalizy jest możliwość recyklingu do procesu lub/regeneracji katalizatorów. Dlatego też podjęła się opracowania sposobu bezpośredniego recyklingu wybranych układów katalitycznych eter koronowy – zasada do kolejnych reakcji izomeryzacji wysoce reaktywnych substratów allilowych, po uprzednim oddestylowaniu produktów 1-propenylowych, które podzieliła na produkty niskowrzące i wysokowrzące. W efekcie wskazano, że układ katalityczny pozostaje aktywny przez co najmniej 4 kolejne cykle izomeryzacji-destylacji, jednakże nie przedstawiono wyników tej w istocie przedmiotowej serii eksperymentów. Dodatkowo Doktorantka opracowała efektywną metodę odzysku wartościowego eteru koronowego z mieszanin poreakcyjnych (wodnych/solankowych mieszanin poekstrakcyjnych) w wydajności odzysku aż 95-97% (Schemat 94 – z obowiązku recenzenta wskazuję, że tytuł tego schematu, jak i stosowanie w pracy określenia recykl/recykling nie jest prawidłowe, ponieważ w istocie procedura dotyczy sposobu odzysku eteru koronowego, a nie samego recyklingu odzyskanego katalizatora). Co ważne, metoda regeneracji dwóch układów katalitycznych tj. 18K6/*t*-BuOK oraz DB18K6/*t*-BuOK jest innowacyjna i została objęta ochroną patentową w postaci 2 patentów polskich.

W *Części Eksperymentalnej* Doktorantka przestawiła czytelny opis metodologii syntezy poszczególnych substratów allilowych oraz ich izomeryzacji wraz z analizą spektroskopową (głównie  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR). Metoda NMR jest właściwie dobrana do identyfikacji struktury otrzymanych produktów i śledzenia postępu reakcji izomeryzacji szczególnie prostych układów allilowych, ale w przypadku układów di- i poliallilowych bardziej przydatna byłaby metoda chromatografii gazowej, ponieważ często pozwala ona na indywidualne monitorowanie zmian ilości wszystkich reagentów w mieszaninie reakcyjnej i precyzyjniejszy opis przebiegu reakcji (jak sama Autorka przyznaje dla mieszanin stereoizomerów (*Z,Z*), (*Z,E*), (*E,Z*) i (*E,E*) metoda  $^1\text{H}$  NMR nie zawsze daje jednoznaczne odpowiedzi). W *Części Eksperymentalnej* dla niektórych związków zestawiono wyniki dodatkowych badań optymalizujących parametry reakcji, w tym także te dotyczące przedmiotowej reakcji izomeryzacji np. reakcji konkurencyjnych (np. str. 397, 398, 400-402) czy reakcji z oddestylowaniem produktu (Tabele 64 i 65), które moim zdaniem powinny znaleźć się w *Części badawczej*. Wskazuje to na pewną nielogiczność w sposobie przedstawienia wyników badań własnych. Pracę doktorską kończy rozdział pt. *Podsumowanie i wnioski*, który w sposób bardzo szczegółowy podsumowuje wszystkie wykonane w ramach doktoratu wyniki, w tym, co ważne, nowości naukowych. Moim zdaniem w podsumowaniu można było także zawrzeć przysłowiową „kropkę nad i”, tj. rekomendacje co do kontynuacji badań naukowych.

**Ocena końcowa rozprawy doktorskiej:** moja ocena przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej jest zdecydowanie pozytywna. Pani mgr Beata Marcol-Szumilas podjęła aktualną tematykę badawczą, przedstawiła oryginalne podejście do problemu badawczego, posiada szeroką wiedzę w dziedzinie syntezy szerokiej gamy związków allilowych, jak i produktów ich izomeryzacji, wykazała wysokie kompetencje i umiejętności w prowadzeniu kompleksowych i nowatorskich badań naukowych, posiadających nie tylko wymiar badań podstawowych, ale także, co bardzo istotne, aplikacyjnych. Co więcej, innowacyjne rozwiązania dotyczące opracowanych układów eter koronowy – zasada jako katalizatorów migracji wiązania podwójnego w związkach allilowych, stały się podstawą aż 9 patentów polskich. Dorobek naukowy doktorantki obejmuje aż 26 patentów polskich, a także 6 publikacji naukowych w renomowanych czasopismach i wystąpienia konferencyjne w formie komunikatów i posterów na konferencjach krajowych i międzynarodowych. doktorantka była również stypendystką *DoktoRIS* Programu stypendialnego na rzecz innowacyjnego Śląska zorganizowanego przez Urząd Marszałkowski województwa śląskiego w 2014 roku.

Na podstawie szczegółowej analizy przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr Beaty Marcol-Szumilas pt. „Izomeryzacja związków allilowych katalizowana przez układy eter koronowy - zasada” stwierdzam, że praca ta spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami i zwracam się do Wysokiej Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pani mgr Beaty Marcol-Szumilas do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

