

Dr hab. inż. Piotr Kurcok, prof. PAN  
Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych  
Polskiej akademii Nauk  
Zabrze

**Ocena pracy doktorskiej**  
**mgr Macieja Kapkowskiego**  
**pt.: "Nanometaliczne katalizatory selektywnego utleniania alkoholi"**

Przedłożona do recenzji praca dotyczy istotnego z punktu widzenia chemii i technologii organicznej zagadnienia jakim jest opracowanie nowych nanometalicznych katalizatorów utleniania alkoholi. Jak powszechnie wiadomo, problematyka ta jest niezmiernie aktualna, szczególnie przy obecnym wzroście podaży gliceryny stanowiącej produkt uboczny w procesie wytwarzania biopaliw, dlatego też należy stwierdzić, że temat pracy i jej zakres został bardzo dobrze sformułowany. Doktorant wykonał badania pod kierunkiem doświadczonego badacza a wzmiankowana w rozprawie współpraca naukowa w trakcie realizacji zadań badawczych dodatkowo gwarantuje wysoką ich jakość.

Formalnie recenzowana praca składa się z następujących rozdziałów: **CEL PRACY** (jedna strona), **CZĘŚĆ LITERATUROWA** (dwadzieścia siedem stron), **BADANIA WŁASNE** (pięćdziesiąt sześć, **PODSUMOWANIE** (trzy strony), **CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA** (czternaście stron), **LITERATURA** obejmującego trzysta dwadzieścia dwie pozycje, **DOROBEK NAUKOWY** (3 strony), **CURRICULUM VITAE** (3 strony) oraz **SUPLEMENT - WIDMA XPS** (siedem stron). Dodatkowo do rozprawy dołączono kopie trzech publikacji z udziałem Doktoranta. Należy zatem stwierdzić, że układ pracy jest zgodny z ogólnie przyjętymi zwyczajami a proporcje zasadniczych jej części prawidłowe.

Odnosząc się do poszczególnych części pracy stwierdzam co następuje: W części zatytułowanej **CEL PRACY** Autor przedstawił w sposób bardzo jasny, chociaż skrótowy, znaczenie podjętych badań, jak również sprecyzował cel pracy. Cel pracy jest poprzedzony informacją dotyczącą źródeł finansowania prezentowanych badań (projekt NCBiR oraz dwa programy stypendialne – TWING i DoktoRis) oraz *spis stosowanych skrótów i akronimów* i *Wzory strukturalne związków chemicznych* zidentyfikowanych w przeprowadzonych badaniach. Ta ostatnia tabela zawiera skrót stosowany w pracy, wzór oraz jak podaje Autor pełną nazwę wg IUPAC lub synonim. *Wydaje się, że należało tutaj jednak przedstawić zarówno nazwę systematyczną jak i nazwę zwyczajową poszczególnych związków stosowaną później w rozprawie. Ponadto przedstawiony na s. 7 wzór 2,5-dimetylo-1,3-dioksanu jest niewłaściwy – zamieszczony wzór przedstawia 3,6-dimetylo-1,4-dioksan-2,5-dion znany pod nazwą*

zwyczajową laktyd.

**CZĘŚĆ LITERATUROWA** pracy w zasadzie omawia dwa problemy, jeden dotyczący nanokatalizy i nanokatalizatorów, drugi natomiast wybranych problemów dotyczących procesów utleniania alkoholi.

Część dotycząca nanokatalizatorów zawiera informacje niezbędne do zrozumienia pracy, w szczególności są to informacje dotyczące ogólnej charakterystyki tych układów, metod ich syntezy oraz właściwości, wpływu czynników na właściwości katalityczne nanometali szlachetnych. Omówiona została również rola nośnika oraz wpływ techniki wytwarzania nanozłota na jego aktywność katalityczną. Autor poświęcił również sporo uwagi wieloskładnikowym katalizatorom omawiając synergizm w działaniu nanomateriałów wytworzonych z metali szlachetnych.

Część dotycząca procesów utleniania alkoholi w dużej mierze skupia się na omówieniu procesów prowadzących do kwasu octowego jako głównego produktu zarówno w reakcjach utleniania jedno, dwu jak i szczególnie trójhydroksylowych, dyskutując opisany w literaturze przez Katrynioka *et al.* schemat utleniania gliceryny. Omówiono również proces (okso)dehydratacji gliceryny analizując proponowany w literaturze mechanizm reakcji.

Układ tej części pracy nie budzi zastrzeżeń. Jednakże w trakcie lektury poszczególnych rozdziałów nasunęły mi się następujące uwagi krytyczne:

- Proszę o wyjaśnienie myśli zawartej w pierwszym akapicie na s.18 „Prekursory alkoholanów metali lub niemetalu hydrolizują z wodą lub alkoholami ....” oraz s. 26, czternasta linia od dołu „Niemniej jednak, w związku z .....”.
- Autor stosuje zamiennie nazwy 1,3-propandiol i 1,3-propanol co jest niewłaściwe (np. s.32 pierwszy akapit).

Część **OMÓWIENIE WYNIKÓW**, podobnie jak część literaturowa składa się z dwóch zasadniczych części, poprzedzonych analizą NMR wieloskładnikowej mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej w procesie utleniania alkoholi, mającą na celu identyfikację w widmie NMR sygnałów pochodzących od substratów i poszczególnych produktów. Pozwoliło to na ilościową charakterystykę produktów badanych reakcji.

Pierwsza część zawiera wyniki badań nad wytworzeniem i charakterystyką struktury nanokatalizatorów złota osadzonych na krzemionce oraz na nośnikach metalicznych takich jak miedź, nikiel oraz żelazo o różnej zawartości złota w katalizatorze.

Druga część dotyczy badań reakcji utleniania wybranych alkoholi mono-, di- i trihydroksylowych (gliceryny) oraz reakcji dehydratacji gliceryny w obecności wytworzonych i scharakteryzowanych nanokatalizatorów jak również dodatkowo w obecności innych otrzymanych katalizatorów jak np. nanokatalizatory zawierające takie metale jak pallad oraz srebro jak i katalizatory bimetaliczne Pd-Cu i Pd-Au, prowadzących do interesujących i wartościowych wyników.

Układ tej części pracy jest w poprawny, jednakże znowu nasunęły mi się pewne krytyczne uwagi i spostrzeżenia, a mianowicie:

- Obok nanokatalizatorów scharakteryzowanych w pierwszej części Omówienia wyników Autor użył również innych nanokatalizatorów, dla których nie przedstawiono charakterystyki ani nie podano odnośników literaturowych do tych danych. Ponadto o ile badania właściwości katalitycznych opracowanych nanokatalizatorów zawierających złoto było oczywistym następstwem ich wytworzenia to w dysertacji brak jakiegokolwiek informacji uzasadniającej użycie dodatkowych katalizatorów. Brak również informacji dotyczących doboru odpowiednich nanokatalizatorów w reakcjach utleniania poszczególnych alkoholi (mono- i

wielohydroksylowych).

- Autor na s. 62 informuje, że w procesach utleniania stosowano roztwory nadtlenu wodoru o stężeniu 30 lub 60%, jednakże brak w tym rozdziale informacji precyzujących jakie było stężenie nadtlenu wodoru użytego w poszczególnych eksperymentach. Dane te można wprawdzie znaleźć w *Części eksperymentalnej* ale powinny znajdować się one również np. w opisie do tabel referujących wyniki poszczególnych reakcji utleniania. Jednocześnie, by już nie wracać do tego problemu, zwracam uwagę iż określenia perhydrol 30% oraz perhydrol 60% stosowane w części opisującej sposób wykonania eksperymentów są niewłaściwe; perhydrol to nazwa 30% roztworu nadtlenu wodoru.
- Proszę o wyjaśnienie różnic pomiędzy wartościami pH przedstawionymi w Tabeli 6 a danymi w dyskusji pod tabelą.
- Na s. 77 omówiono wpływ stężenia gliceryny (0,2 vs. 1,0 mol/L) na konwersję i selektywność procesu. Wyciągając wnioski należy zwrócić uwagę, że porównanie wyników przedstawionych w Tabelach 17 i 18 powinno jednak uwzględnić zmianę stosunku molowego gliceryna/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, który był odpowiednio 1:37 (dla niższego stężenia gliceryny, w eksperymencie gdzie uzyskano wyższą konwersję i selektywność) i 1:7 w przypadku wyższego stężenia gliceryny i niższych konwersji i selektywności. Dodatkowo, omawiając wpływ rozcieńczenia na proces nie można używać określenia „...dla rozcieńczenia gliceryny 1,0 mol/L ...”. Należy operować pojęciem stężenia i podawać jego wartość jako że mol/L jest jednostką stężenia.
- Proszę o wyjaśnienie w jaki sposób Rys. 22, prezentujący wpływ stężenia gliceryny na jej konwersję zdaniem Autora ilustruje wpływ stężenia gliceryny na wydajność i selektywność (s. 80 początek drugiego akapitu)
- Na s. 85 przedstawiono struktury stosowanych w badaniach surfaktantów. Opisując strukturę stosowanego poli(glikolu etylenowego) Autor zaznaczył że stopień polimeryzacji użytego poliglikolu wynosił 200 – 20 000. Jednocześnie w Tabeli 22 iż używał poliglikolu (czy raczej oligoglikolu) o liczbowo średnim stopniu polimeryzacji ok. 9. Czy były prowadzone również badania z PEG-iem o innych liczbowo średnich stopniach polimeryzacji?
- Jaki był powód użycia do badań mieszaniny poreakcyjnej techniki MALDI-TOF, szczególnie w zakresie niskich wartości  $m/z$ . Z czego wynika odstępstwo obserwowanej w widmie MS wartości  $m/z$  182 od masy molowej proponowanej struktury? W przypadku drugiego widma dopasowanie masy molowej proponowanego produktu jest idealne ale zawartość tej substancji jest prawie śladowa. Niemniej obserwacja, iż w mieszaninie reakcyjnej występuje zarówno związek o strukturze odpowiadającej masie molowej 180 jak i 340 sugeruje, że powinny/mogą być również obserwowane związki o  $m/z$  odpowiadające odpowiednim oligomerom o masach (czy stopniach polimeryzacji) zawierających się pomiędzy zidentyfikowanymi. Jednocześnie interesującym mogło by być zidentyfikowanie struktur związków odpowiadających pikom o dużych intensywnościach chociażby stosując technikę wielostopiniowej spektrometrii mas.
- W pracy stosowano określenie nanocząsteczka chociaż dla chemika wydaje się, że właściwym określeniem jest „nanocząstka”. Bardzo proszę o komentarz uzasadniający wybór Autora.
- W całej pracy jako separator dziesiętny stosowana jest kropka natomiast w języku polskim powszechnie przyjęte jest stosowanie przecinka i ta zasada powinna być przestrzegana w pracach przygotowywanych w języku polskim.

Poza powyższymi nie dostrzegłem istotnych usterek merytorycznych. Pragnę podkreślić, że Autor swobodnie posługiwał się w prezentowanych badaniach nowoczesnymi technikami, o których jeszcze wspomnę w konkluzji.

Kolejna część pracy zatytułowana **PODSUMOWANIE** prezentuje w punktach najgłówniejsze wnioski konkludujące przeprowadzone badania.

**CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA** pracy jest napisana w zasadzie poprawnie. Procedury opisujące otrzymywanie poszczególnych nanokatalizatorów są jasne i precyzyjne, podobnie jak opisy prowadzonych procesów utleniania alkoholi. Również opis użytych technik analitycznych jest właściwy, chociaż w pracy można było dodać np. warunki wykonywania widm NMR. Ponadto może z korzyścią dla pracy było by przedstawienie wszystkich odczynników (np. poli(glikolu etylenowego czy innych) użytych w dysertacji.

Należy stwierdzić, że praca posiada pewne niedociągnięcia redakcyjne np. powtórzenie dużej części tekstu ze s. 58 na stronach 60-61 po Tabeli 4, problemy z odmianą (s. 26, „... które przeważają u katalizatorów syntezowanych ....”, „pogubione” wyrazy („... dzięki interakcji ??? siecią krystaliczną nośnika i aktywnymi cząsteczkami nanometalu...; *przy okazji co Autor miał na myśli pisząc o cząsteczkach nanometalu???*) i inne tego typu, które proponuję Doktorantowi wybaczyć.

Reasumując uważam jednak, że przedstawiona do recenzji praca zawiera bardzo cenny materiał doświadczalny zwłaszcza dotyczący syntezy nowych katalizatorów opartych na nanocząstkach złota na nośnikach takich jak krzemionka czy nośniki metaliczne jak miedź, nikiel, czy żelazo. Znaczna część wyników badań została opublikowana i stanowi przedmiot trzech publikacji naukowych w bardzo prestiżowych czasopismach naukowych, sześciu zgłoszeń patentowych i jednego patentu oraz szeregu wystąpień na konferencjach naukowych. Autor wykazał się znaczną wiedzą w dziedzinie katalizy przy użyciu nanometali szlachetnych. Poznał i z sukcesem stosował nowoczesne techniki badawcze w tym nuklearny rezonans magnetyczny, techniki mikroskopii elektronowej czy techniki XPS oraz XRD.

***Na tej podstawie stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymogi ustawowe stawiane pracom doktorskim. Zwracam się więc do Wysokiej Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr Macieja Kapkowskiego do dalszych części przewodu doktorskiego.***



Piotr Kurcok

Gliwice 5 czerwca 2016r.