



Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Markiton

pt. Studies on the Baeyer-Villinger oxidation of cyclic ketones to lactones with hydrogen peroxide.

Rozprawa doktorska mgr M. Markiton została wykonana na Politechnice Śląskiej w Katedrze Technologii Organicznej i Petrochemii. Promotorem rozprawy była dr hab. inż. Anna Chrobok, prof. Politechniki Śląskiej. Doktorantka uzyskała 5-letnie stypendium firmy Fluor.

Tematyka rozprawy dotyczy utleniania cyklicznych ketonów do laktonów przy pomocy nadtlenu wodoru jako utleniacza i mieści się bardzo dobrze w obszarze zainteresowań naukowych dr hab. inż. Anny Chrobok, która ma znaczący dorobek naukowy w badaniach reakcji Baeyera-Villingerera.

Utlenianie Baeyera-Villingerera jest ważnym procesem o znaczeniu przemysłowym, przede wszystkim ze względu na szerokie wykorzystanie laktonów w przemyśle spożywczym, perfumeryjnym i farmaceutycznym. Dobrze rozpoznany na rynku produktem jest ϵ -kaprolakton, surowiec do otrzymywania biodegradowalnego polimeru poli(ϵ -kaprolaktonu) o zastosowaniach medycznych. Laktony są także surowcami do produkcji elastomerów i poliestrów. Metoda Baeyera-Villingerera jest jedną z metod umożliwiających otrzymywanie laktonów, która może być prowadzona na różne sposoby, w zależności od wybranego czynnika utleniającego, rozpuszczalnika i katalizatora. Z punktu widzenia zielonej chemii korzystne jest to, że reakcja nie wymaga stosowania jako katalizatorów związków metali ciężkich, a ponadto może być realizowana przy użyciu przyjaznych utleniaczy, takich jak ditlen czy nadtlenek wodoru. Mimo dużego postępu w badaniach reakcji Baeyera-Villingerera nadal jest wiele możliwości ulepszenia tej syntezy w taki sposób, aby przebiegała wydajnie w możliwie łagodnych warunkach z użyciem nietoksycznych i przyjaznych dla środowiska reagentów.

Ten kierunek badań był realizowany w rozprawie doktorskiej mgr M. Markiton. Zakładając, że reakcje utleniania ketonów będą prowadzone przy użyciu nadtlenu wodoru jako utleniacza, Doktorantka skupiła się na poszukiwaniu nowych katalizatorów typu kwasów Lewisa oraz katalizatorów enzymatycznych. Ten aspekt pracy uważam za szczególnie wartościowy i nowatorski. W tym miejscu trzeba zauważyć, że wyniki uzyskane przy udziale mgr M. Markiton i dotyczące syntezy ϵ -kaprolaktonu są przedmiotem zgłoszenia patentowego ze względu na ich duży potencjał aplikacyjny. Przy współpracy zespołu z Politechniki Śląskiej z Grupą Azoty i ICSO został opracowany projekt INNOCHEM, którego celem jest zbudowanie instalacji pilotowej do produkcji ϵ -kaprolaktonu w skali 100 L. Proces opiera się na użyciu jako katalizatora lipazy immobilizowanej na nanorurkach węglowych. Podczas

blisko rocznej realizacji projektu uzyskano znaczący wzrost efektywności procesu, czyli wzrost wydajności ϵ -kaptoprolaktonu w stosunku do ilości cykloheksanonu, zmniejszono ilość katalizatora oraz obniżono znacznie koszt wytworzenia produktu. Z uznaniem dostrzegam, że zespół w którym pracuje mgr M. Markiton pod kierunkiem dr hab. A. Chrobok, uzyskał znaczące i wymierne wyniki o znaczeniu praktycznym.

Badania skierowane w stronę opracowania procesu przemysłowego zostały opisane w jednym z rozdziałów rozprawy doktorskiej, a ich wykonanie było możliwe dzięki wcześniejszym pracom, których wyniki zostały przedstawione w części Results and discussion rozprawy doktorskiej. Wprowadzeniem do tematu jest część literaturowa umieszczona na stronach 13-51, w której zawarto omówienie różnych aspektów reakcji Baeyera-Villigera w oparciu o ok. 130 publikacji. Następne cztery rozdziały zawierają materiał opublikowany w publikacjach oryginalnych, w których mgr M. Markiton jest pierwszym autorem. Zawartość kolejnych czterech rozdziałów pokrywa się w zasadzie z tekstem publikacji z niewielkimi zmianami językowymi, natomiast rysunki i tabele są identyczne. Tak przygotowana rozprawa może być potraktowana jako oparta na publikacjach, jednak takiego stwierdzenia w rozprawie nie umieszczono. Na stronie 161 publikacje te są wymienione, wraz z czterema innymi, jako „publications related to the doctoral thesis”. Zgodnie z przepisami jeśli rozprawę stanowi cykl publikacji wieloautorskich należy dołączyć oświadczenia współautorów o ich udziale, a jeśli autorów jest więcej niż 5, jak w przypadku publikacji w wydanej w New Journal of Chemistry, Doktorant także powinien opisać swój wkład w jej powstanie. Brak tych oświadczeń traktuję jako uchybienie formalne i nie kwestionuję prawa mgr M. Markiton do wykorzystania tych wyników w rozprawie doktorskiej. Wspomniany wcześniej fakt umieszczenia nazwiska Doktorantki na pierwszym miejscu w wymienionych publikacjach świadczy w mojej ocenie o Jej wiodącej roli w wykonanych badaniach.

Materiał przedstawiony w rozdziałach A1, A2, A3 i B1 został już oceniony przez specjalistów i opublikowany w prestiżowych czasopismach. Moim zdaniem nie ma wątpliwości co do wysokiego i oryginalnego poziomu badań przedstawionych w tych artykułach. Myślę przewodnią tego cyklu czterech publikacji było opracowanie układów katalitycznych aktywnych w utlenianiu cyklicznych ketonów do laktonów przy użyciu nadtlenu wodoru jako utleniacza. Po przetestowaniu szeregu chlorków metali do dalszych badań wybrano tetrachlorogallany w postaci imidazoliowych cieczy jonowych i zaobserwowano zależność między właściwościami donorowymi soli a jej aktywnością. Na podstawie badań spektroskopowych zaproponowano mechanizm działania chlorogallanów, a także wykazano ich skuteczność dla serii cyklicznych ketonów. Po stwierdzeniu wysokiej aktywności soli galu opracowano dwie heterogeniczne wersje katalizatora, wykorzystując $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ jako źródło galu i SiO_2 jako nośnik. Katalizatory zostały otrzymane przez dr J. Mrowiec-Białoń. Najważniejszym osiągnięciem tej części badań było opracowanie nowego katalizatora odtwarzalnego, który zachowuje wysoką aktywność w kilku kolejnych cyklach reakcji, chociaż po czwartym cyklu konieczne było przeprowadzenie kalcynacji.

Następnie badania poszerzono na inne sole triflanowe, wśród których korzystnie wyróżnił się $\text{Sn}(\text{OTf})_2$. Zastosowano go w postaci immobilizowanej na różnych materiałach

węglowych, których rodzaj dosyć istotnie wpływał na aktywność katalityczną. Próba recyklingu katalizatora naniesionego na komercyjnie dostępny nośnik węglowy wypadła dobrze, chociaż zaobserwowano spadek aktywności związany z wymywaniem fazy aktywnej. Kolejny etap badań reakcji utleniania polegał na użyciu enzymu immobilizowanego na nośniku węglowym, czyli zastosowaniu procesu biokatalitycznego. Z założenia, opartego na wynikach wcześniejszych badań, działanie enzymu miało polegać na katalizowaniu generowania in situ nadkwasu w reakcji kwasu oktanowego z nadtlaniem wodoru. Ta nowoczesna i przyjazna dla środowiska wersja procesu została zoptymalizowana w toku prowadzonych badań, w szczególności uzyskano bardzo dobrą odtwarzalność katalizatora i potwierdzono jego uniwersalność w stosunku do różnych cyklicznych ketonów. To właśnie te badania stały się podstawą zaprojektowania nowej technologii wytwarzania ϵ -kapolaktanu co jest bezsprzecznym sukcesem.

W Rozdziale 2 przedstawiono relację z realizacji projektu badawczego INNOCHEM czyli chemo-enzymatycznego utleniania cykloheksanonu. Na początku tego rozdziału przedstawione są wyniki uzyskane przy użyciu katalizatorów opisanych we wcześniej cytowanych publikacjach, które wskazują na przewagę immobilizowanego katalizatora enzymatycznego. Zastanawiam się, dlaczego cykloheksanon, substrat w procesie przemysłowym, nie był wcześniej użyty w testach pokazujących uniwersalność katalizatorów, a na przykład metylocykloheksanon i inne pochodne były badane.

W rozdziale IV, Summary and conclusions, mgr M. Markiton przedstawiła porównanie właściwości katalizatorów, którymi się zajmowała z katalizatorami opisanymi przez grupę prof. A. Cormy. To zestawienie i odpowiedni komentarz potwierdzają, moim zdaniem, kompetencje Doktorantki w tematyce utleniania Baeyera-Villingera oraz zdolność do krytycznej oceny i dyskusji wyników. Trzeba przy tym zauważyć, że wśród opracowanych nowych katalizatorów korzystnie wyróżnia się $\text{Ga}(\text{OTf})_3\text{-SiO}_2$, który może w przyszłości znaleźć praktyczne zastosowanie.

Pytanie, które nasunęło mi się podczas lektury rozprawy dotyczy ewentualnego udziału wody w procesie katalitycznym. Czy ilość wody lub stosunek ilości wody do rozpuszczalnika organicznego mają wpływ na przebieg reakcji, na przykład na jej szybkość.

Drugie pytanie dotyczy wyboru nośników dla katalizatorów immobilizowanych. Jakie właściwości nośników były najważniejsze przy tym wyborze?

Podsumowując stwierdzam, że mgr M. Markiton zrealizowała logicznie zaplanowany program badawczy i przedstawiła w swojej rozprawie wartościowe wyniki, które poszerzają w istotny sposób wiedzę o katalizatorach procesu Baeyera-Villingera, a także stały się podstawą opracowania nowej technologii.

Rozprawa doktorska mgr Magdaleny Markiton spełnia wymagania określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. z późniejszymi zmianami i wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej o dopuszczenie kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.