

Prof. dr hab. inż. Roman Mazurkiewicz  
Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej  
i Biotechnologii Politechniki Śląskiej

Gliwice, 5 stycznia 2014 r.



## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

***pt. "Badania procesu wytwarzania kamforchinonu z kamfory metodą bezselenową"***

**przedłożonej Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej przez Pana mgr inż.  
Tomasza Piotrowskiego w celu uzyskania stopnia doktora nauk technicznych**

Przedłożona do oceny praca Pana mgr inż. Tomasza Piotrowskiego, wykonana w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej pod kierunkiem Pana prof. dr hab. inż. Jana Zawadiaka, jest obszernym studium nad metodami otrzymywania kamforchinonu z kamfory, alternatywnymi w stosunku do tzw. metody selenowej, a także zaawansowanym opracowaniem technologicznym wybranej metody, polegającej na nitrozowaniu kamfory azotynami alkilowymi z następczą tautomeryzacją związku nitrozowego do oksymu kamforchinonu i hydrolizą oksymu do kamforchinonu. Tematyka pracy mieści się w obszarze wieloletnich zainteresowań Katedry Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, a także Promotora pracy procesami technologicznymi, których kluczowym etapem jest szeroko pojęte utlenianie związków organicznych, szczególnie procesami, które można zaliczyć do obszaru zwanego umownie „*fine chemistry*”.

Szybki wzrost zainteresowania kamforchinonem sięga początku osiemdziesiątych ubiegłego stulecia, kiedy to opisano możliwości wykorzystania kamforchinonu jako fotoinicjatora w reakcjach fotochemicznych, szczególnie w procesach otrzymywania materiałów światło utwardzalnych, zwłaszcza w protetyce dentystycznej i fotoligrafii. Liczba publikacji poświęconych kamforchinonowi wzrosła z około 10/rok przed rokiem 1980-tym do ponad 150/rok po roku 2000, z ponad 40% udziałem literatury patentowej.

Powszechnie stosowana metoda przemysłowego otrzymywania kamforchinonu oparta jest na opracowanym jeszcze w latach 30-tych ubiegłego stulecia procesie utlenienia kamfory tlenkiem selenu. Do zasadniczych wad tego procesu należy wysoka cena tlenu selenu,

wydzielanie się w procesie toksycznych związków selenu, w tym niezwykle toksycznego selenowodoru oraz, przede wszystkim, trudne do usunięcia zanieczyszczenie kamforchinonu selenem, niedopuszczalne w przypadku zastosowania tego związku do otrzymywania materiałów światło utwardzalnych stosowanych w protetyce dentystycznej. W tej sytuacji, podjęcie szerokich badań nad bezselenowymi metodami otrzymywania kamforchinonu z kamfory należy uznać za w pełni uzasadnione, a zespół Pana dr hab. inż. Jana Zawadiaka, dzięki wieloletniemu doświadczeniu w zakresie zastosowania różnego typu procesów utlenienia w technologii organicznej oraz znakomitemu wyposażeniu jest właściwym miejscem dla przeprowadzenia tego rodzaju kompleksowych badań na najwyższym poziomie.

Przedłożona do recenzji praca liczy 149 stron i ma układ tradycyjny, charakterystyczny dla pracy typu technologicznego i zawiera, kolejno, wstęp, część literaturową, omówienie wyników badań własnych, część eksperymentalną, opis proponowanej technologii, podsumowanie oraz wykaz cytowanej literatury.

Obszerna część literaturowa rozprawy (50 stron) oparta jest na 137 cytowaniach, z czego około połowa, to literatura z lat 2000-2013. Stanowi ona bardzo dobre omówienie aktualnego stanu wiedzy w zakresie wszystkich istotnych zagadnień będącym przedmiotem badań Doktoranta i napisana jest w sposób ciekawy, komunikatywny i kompetentny. Szczególnie interesujący i ważny fragment części literaturowej poświęcony został omówieniu właściwości i zastosowań kamforchinonu oraz obszernemu przeglądowi metod otrzymywania tego związku. Doktorant swobodnie porusza się tu wśród złożonych zagadnień chemii układu kamfory, demonstrując dobre przygotowanie z zakresu chemii organicznej. Jestem przekonany, że ten fragment pracy, po niewielkim przeredagowaniu, może zostać opublikowany jako obszerna, interesująca i aktualna monografia na temat kamforchinonu.

Po przeprowadzonych szczegółowych studiów literaturowych Doktorant wybiera transformację kamfory do kamforchinonu *via* oksym kamforchinonu jako metodę bezselenową o największym potencjale technologicznym, co wydaje się być wyborem trafnym.

W części poświęconej omówieniu wyników badań własnych, Doktorant przedstawia, kolejno, badania nad procesami i operacjami nitrozowania kamfory do oksymu kamforchinonu, wydzielania i oczyszczania oksymu, hydrolizy oksymu do kamforchinonu oczyszczaniu kamforchinonu oraz regeneracji rozpuszczalnika i niektórych reagentów.

Proces nitrozowania kamfory można realizować w różnych wariantach. Omówienie wyników badań własnych Doktorant rozpoczyna od badań, których celem był wybór

optymalnej metody nitrozowania. Doktorant, w szeroko zakrojonych badaniach, bada między innymi możliwość nitrozowania kamfory chlorkiem nitrozyłu oraz różnego rodzaju azotynami alkilowymi. W przypadku nitrozowania azotanami alkilowymi Doktorant bada skuteczność różnego rodzaju katalizatorów zasadowych – od KOH, poprzez alkoholany sodu lub potasu pochodne alkoholi o różnej rzędowości, po KOH i węglan sodu w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego. W wyniku tych badań Doktorant skłania się ku wariantowi nitrozowania kamfory azotynem amyłu w obecności *t*-butanolanu potasu. Dla tego wariantu procesu wykonuje badania nad wpływem proporcji reagentów oraz rodzaju rozpuszczalnika na efektywność procesu, wybierając ostatecznie, spośród siedmiu przebadanych rozpuszczalników, THF oraz toluen, jako alternatywne, korzystne media reakcyjne. Szczególnie cenne, ciekawe i nie znane dotąd informacje o kinetyce reakcji nitrozowania kamfory Doktorant uzyskuje rejestrując *on line* zmiany charakterystycznych pasm absorpcyjnych w podczerwieni składników mieszaniny reakcyjnej, w tym pośrednio tworzącego się enolanu kamfory. Opracowanie tej metody kontroli postępu reakcji nitrozowania jest ważnym osiągnięciem metodycznym Doktoranta.

Odnosząc się do zaproponowanego przez doktoranta układu reakcyjnego *t*-butanolanu potasu/azotyn amyłu należy zauważyć, że zastosowanie w procesie nitrozowania azotynu i alkoholanu będących pochodnymi dwu różnych alkoholi rodzi zawsze ryzyko transestryfikacji azotynu amyłu z wytworzeniem niezbyt stabilnego azotynu *t*-butyłu, ponadto stawia pod znakiem zapytania możliwość sensownej ekonomicznie regeneracji dwu różnych alkoholi z mieszaniny poreakcyjnej. Korzystniejszym, jak się wydaje, układem nitrozującym mógłby być np. układ *t*-amylan potasu/azotyn *t*-amyłu, dla którego Doktorant uzyskał dobre wyniki nitrozowania, jednakże zrezygnował z tego układu na podstawie niezbyt przekonującej argumentacji (str. 84).

Kolejną część pracy Doktorant poświęcił szczegółowym badaniom nad trzema metodami wydzielenia soli sodowej oksymu – przez filtrację trudno rozpuszczalnej soli, przez ekstrakcję wodą lub przez odparowanie rozpuszczalnika i destylację pozostałości z wodą pod zmniejszonym ciśnieniem – wybierając ostatecznie, jak się wydaje słusznie, ostatnią opcję. Doktorant nie zauważa tu jednak pewnej istotnej trudności technicznej, jaką jest konieczność skutecznego skroplenia par tetrahydrofuranu w mieszaninie z parą wodną przy ciśnieniu 90-150 mbar, przy którym temperatura wrzenia czystego tetrahydrofuranu mieści się w granicach 5,6-16°C. Operacja taka wymagałaby zastosowania medium chłodzącego o temperaturze nie

wyższej niż  $-20^{\circ}\text{C}$ , przy której z kolei pojawi się ryzyko zablokowania układu chłodzącego lodem.

W dalszej części pracy, Doktorant w udany sposób rozwiązuje problem przekształcenia soli sodowej oksymu w wolny oksym przez zakwaszenie kwasem solnym do kontrolowanego poziomu pH, co pozwala uzyskać oksym o czystości 99,5% z wydajnością około 93%.

W kolejnej części pracy Doktorant opisuje badania nad hydrolizą oksymu kamforchinonu do kamforchinonu oraz finalnego oczyszczania kamforchinonu. Rozwiązuje tu problem odwracalności hydrolizy, przez prowadzenie reakcji w obecności formaldehydu, wiążącego hydroksyloaminę. Bada także wpływ rodzaju i ilości kwasu katalizującego reakcję, ilości formaldehydu, czasu reakcji oraz ewentualnych zanieczyszczeń na przebieg procesu; znajduje także skuteczną metodę wydzielenia kamforchinonu z mieszaniny poreakcyjnej oraz jego finalnego oczyszczania przez krystalizację z układu aceton-woda.

W końcowej części omówienia wyników Doktorant opisuje dość pobieżnie swoje uzupełniające badania nad regeneracją niektórych rozpuszczalników i reagentów oraz badania nad syntezą *t*-butanolanu potasu i azotanów alkilowych.

Mankamentem tej części pracy jest brak przy niektórych tabelach precyzyjnego opisu warunków reakcji, których wyniki są tam przedstawiane. Informacji tych trzeba szukać w tekście tego podrozdziału lub w części eksperymentalnej pracy. Uwaga ta dotyczy także niektórych rysunków, np. rysunku 20.

Krótką część eksperymentalną pracy (11 stron) napisana jest w sposób bardzo oszczędny. Poza opisem stosowanych metod analitycznych, jedynie badania nad syntezą oksymu kamforchinonu opisane są w sposób wystarczająco szczegółowy. Oksym kamforchinonu (2 stereoizomery) oraz kamforchinon Doktorant identyfikuje metodą GC-MS. Tożsamość uzyskanych związków nie budzi oczywiście żadnych wątpliwości, jednakże w pracy powinna być podana pełna charakterystyka spektroskopowa tych substancji. Dane takie spełniałyby ważną funkcję wzorców spektroskopowych.

Zwieńczeniem przeprowadzonych badań jest rozdział pracy zatytułowany „Opis technologii”, w którym Doktorant przedstawia swoją wizję technologii produkcji kamforchinonu w procesie periodycznym w dwu wariantach, różniących się zastosowaniem tetrahydrofuranu lub toluenu jako rozpuszczalników w procesie nitrozowania. Doktorant przedstawia tu, między innymi, schematy ideowe obu wariantów procesu, przedstawia opis poszczególnych operacji, proponuje rozwiązania aparaturowe, przedstawia także bilanse

materiałowe i wyliczenia kosztów materiałowych dla obu wariantów wykazując, że, przy założeniu efektywnej regeneracji rozpuszczalników i niektórych reagentów, koszty materiałowe dla obu proponowanych wariantów technologii oksymowej są znacznie niższe w porównaniu z metodą selenową.

Rozprawa napisana jest żywym, komunikatywnym językiem, dzięki czemu, mimo sporej objętości, przeczytałem ją z zainteresowaniem. Praca została starannie zredagowana pod względem technicznym, a korekta pracy nie budzi większych zastrzeżeń. Z obowiązku recenzenta muszę jednak wymienić pewną liczbę dostrzeżonych drobnych błędów, oraz innych uchybień o marginalnym znaczeniu dla oceny pracy:

- *Str. 61 i 119: z informacji ze str. 61 wynika, że syntezę z użyciem Na prowadzono wg. [105], wedle opisu ze strony 119 – na podstawie [101];*
- *Str. 65: czym różnią się rysunki 18 i 19 poza skalą ?*
- *Str. 68: metanolany nie są alkoholami pierwszorzędowymi;*
- *Str. 98, 100: kwas, jako katalizator nie ma wpływu na wartość stałej równowagi; może jedynie przyspieszyć osiągnięcie stanu równowagi. Ponadto, w reakcji, w której jeden z produktów wytrąca się (patrz. Rys. 29) nie można mówić o stanie równowagi;*
- *str. 105: teza o wzroście rozpuszczalności kamforchinonu w wyniku protonowania wydaje się być wątpliwa. Kamforchinon, jako słaba zasada Lewisa, jest przypuszczalnie protonowany w znikomym stopniu, może natomiast tworzy z kwasem wiązania wodorowe co może wpływać na wzrost jego rozpuszczalności;*
- *str 118: „rurka chlorowapniowa” – powinno być „rurka z chlorkiem wapnia”;*
- *str 138, tabele 41 i 42: należało tu podać źródło przyjętych cen reagentów i rozpuszczalników.*

Mimo wskazanych wyżej drobnych mankamentów, wysoko oceniam wartość i poziom rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Tomasza Piotrowskiego. Praca jest bowiem udaną próbą rozwiązania ważnego problemu technologicznego, jakim jest zastąpienie metody selenowej otrzymywania kamforchinonu konkurencyjną ekonomicznie metodą bezselenową. Doktorant wybrał na podstawie szerokich studiów literaturowych oksymową metodą otrzymywania kamforchinonu jako metodę o największym potencjale technologicznym, a następnie wykonał olbrzymią pracę eksperymentalną, która dała Mu obszerną wiedzę na temat różnych wariantów poszczególnych procesów i operacji tejże metody. Pozwoliło to wyselekcjonować najkorzystniejsze rozwiązania technologiczne, a następnie zaproponować na tej podstawie

dwa konkretne warianty technologiczne, które, jak się wydaje, pod dopracowaniem szczegółów, mogłyby skutecznie rywalizować pod względem efektywności ekonomicznej z metodą selenową. Opracowane rozwiązania technologiczne posiadają więc niewątpliwie potencjał aplikacyjny.

W przedłożonych do oceny materiałach, nie znalazłem informacji o dorobku naukowym Doktoranta, związanym z tematyką pracy doktorskiej. Przyczynę takiego stanu rzeczy wyjaśnia informacja podana na stronie 141 rozprawy, zgodnie z którą „w opracowanej technologii zastosowano szereg rozwiązań nowatorskich, które mogłyby zostać opatentowane, jednak ze względu na potencjał aplikacyjny technologii uznano, że korzystniej będzie nie ujawniać przyjętych rozwiązań”.

Podsumowując, wyrażam opinię, iż rozprawa doktorska Pana mgr inż. Tomasza Piotrowskiego spełnia wszelkie merytoryczne i formalne wymogi określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule z zakresu sztuki i stawiam z pełnym przekonaniem wniosek o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

