

**Ocena pracy doktorskiej
mgr Michała Michalaka pt.:
„Badania nad procesami utleniania biopolimerów alifatycznych i ich
syntetycznych analogów”**

Przedłożona do recenzji praca dotyczy istotnego z punktu widzenia chemii i technologii materiałów polimerowych, a w szczególności zawiera wyniki badań nad opracowaniem metody otrzymywania. Jak powszechnie wiadomo, problematyka ta jest niezmiernie aktualna, dlatego należy stwierdzić, że temat pracy został bardzo dobrze sformułowany. Doktorant wykonał badania pod kierunkiem doświadczonego badacza w jednym z najwybitniejszych w zakresie chemii polimerów ośrodka w kraju, co gwarantowało wysoką ich jakość.

Formalnie recenzowana praca składa się z następujących rozdziałów: **WPROWADZENIA** (dwie strony), **CZĘŚCI LITERATUROWEJ** (czterdzieści siedem stron), **CEL I ZAKRES PRACY** (jedna strona) **OMÓWIENIA WYNIKÓW BADAŃ** (siedemdziesiąt siedem stron, **PODSUMOWANIA** (trzy strony), **WNIOSKÓW KOŃCOWYCH** (jedna strona), **CZĘŚCI DOŚWIADCZALNEJ** (siedemnaście stron), **SPISU LITERATURY** obejmującego dwieście trzy pozycji. Należy więc stwierdzić, że układ pracy jest zgodny z ogólnie przyjętymi zwyczajami a proporcje poszczególnych jej części prawidłowe.

Odnosząc się do poszczególnych części pracy stwierdzam co następuje:
W części zatytułowanej **WPROWADZENIE** Autor przedstawił w sposób bardzo jasny, chociaż skrótowy, znaczenie podjętych badań, jak również krótko zapowiedział co zawierają dalsze rozdziały przedstawionego do recenzji manuskryptu. Autor również

przedstawił swój dorobek naukowy, na który składają się dwie publikacje wydrukowane w czasopiśmie naukowych jedna wysłana do druku, dwa zgłoszenia patentowe, rozdział w monografii oraz dwadzieścia komunikatów na konferencjach naukowych. Wykazał również, że badania będące podstawą rozprawy były dobrze finansowane, na co składały się dwa projekty badawcze.

CZĘŚĆ LITERATUROWA pracy składa się z dwóch zasadniczych działów, jeden dotyczy szeroko pojętej tematyki polihydroksyalkanianów, drugi natomiast wybranych problemów dotyczących procesów utleniania alkenów.

Część dotycząca polihydroksyalkanianów zawiera informacje niezbędne do zrozumienia pracy, w szczególności są to informacje dotyczące ogólnej charakterystyki tych materiałów, metod ich syntezy oraz właściwości. W trakcie lektury tego rozdziału można się również zorientować jak ważną pozycję w problematyce polihydroksyalkanianów zajmują prace grupy, z której wywodzi się doktorant.

Część dotycząca procesów utleniania alkenów została napisana w sposób bardzo klasyczny. Zaczyna się bowiem od omówienia zaproponowanych w literaturze naukowej mechanizmów utleniania alkenów a następnie charakteryzuje procesy w zależności od zastosowanego czynnika utleniającego. Autor szeroko cytuje literaturę dotyczącą tematu, aczkolwiek zabrakło mi odniesień do książki E.T. Denisova i I. B. Afanasi'eva pt. *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*, Taylor & Francis, London 2004, którą my chemicy zajmujący się procesami utleniania traktujemy jako jedno z fundamentalnych dzieł w tym zakresie. Wynika to z roli jaką szkoła rosyjska wywodząca się jeszcze od N.M. Emanuela wniosła do poznania tych zagadnień.

Część **OMÓWIENIE WYNIKÓW** składa się z trzech wyraźnie zaznaczonych części. Pierwsza zawiera wyniki badań nad opracowaniem syntezy poli(3-hydroksymaślanów) (PHB) funkcjonalizowanych grupami epoksydowymi. Funkcjonalizacja ta polegała na utlenianiu odpowiednich makromonomerów zawierających w grupach końcowych podwójne wiązanie. Proces utleniania był realizowany z użyciem typowych czynników utleniających, w tym wybranych nadtlenokwasów i nadtlenków organicznych oraz oxonu. Druga część poświęcona jest badaniom nad ozonolizą krotonianowej grupy końcowej w modelowych (PHB) a

następnie rozkładu uzyskanych produktów nadtlenowych w celu uzyskania makromonomerów zawierających grupy monoszczawianowej lub glioksalowej. Trzecia część zawiera wyniki badań stabilności poli(3-hydroksyalkenianów) wobec stosowanych utleniaczy.

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

- Wyniki badań nie zawierają analizy błędów pomiarów. Toteż niektóre wnioski można uznać za nieuprawnione. Np. Dane zamieszczone w tablicach 1, 2 i 3.
- Proszę o wyjaśnienie myśli zawartej w akapicie drugim na str. 63. (Dane literaturowe). Myślę sobie, że nie jest to reakcja pierwszego rzędu. Co więcej Autor podpira się pracą (179), w której nie znalazłem wyraźnej wzmianki na temat rzędowości reakcji utleniania nadtlenokwasami.
- Str. 66. Proszę o wyjaśnienie w jakiej postaci stosowano węglan i wodorowęglan potasu. Nie zostało to wyraźnie stwierdzone. Nasuwa się przypuszczenie, że reakcja przebiega w układzie dwufazowym ze wszystkimi wynikającymi z tego faktu konsekwencjami.
- Proszę o wyjaśnienie w jaki sposób wydzielano, oczyszczano i analizowano nieprzereagowany kwas m-chloronadbenzoowy (str. 70). Autor w uzasadnieniu tej części badań pisze, że chciał zbadać, czy odzyskany nadtlenokwas będzie się nadawał do ponownego użycia. Myślę, że ta część pracy jest zbędna, gdyż prawidłowo oczyszczony nieprzereagowany nadtlenokwas powinien być równie dobrym utleniaczem jak świeży ze słoika.

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.

Kolejne części pracy zatytułowane **PODSUMOWANIE** i **WNIOSKI KOŃCOWE** można było z powodzeniem połączyć w jeden rozdział.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA pracy jest napisana w zasadzie poprawnie. Mam uwagę krytyczną odnośnie charakterystyki, a właściwie jej braku, substancji nadtlenowych stosowanych w badaniach. W zestawieniu stosowanych odczynników chemicznych Autor pisze, że używał je bez oczyszczania. Niestety w przypadku

wodoronadtlenków, nadtlenków a zwłaszcza nadtlenokwasów organicznych oznaczenie zawartości substancji nadtlenowej w stosowanym surowcu jest niezbędne, ponieważ wszystkie te związki ulegają rozpadowi. Rozpad ten postępuje z różną szybkością i zależy od budowy użytego związku. Co więcej, powstające w wyniku tego rozpadu produkty mogą wpływać na przebieg procesu – np. mogą katalizować reakcje niepożądane, albo prowadzić do powstawania produktów ubocznych. Np. Autor pisze, że stosował kwas m-chloronadbenzoesowy, produkt firmy Sigma-Aldrich o czystości 77%. Podstawowym zanieczyszczeniem tego odczynnika jest woda oraz odpowiedni kwas karboksylowy. Obydwa te związki nie są obojętne dla badanych reakcji.

Należy podkreślić, że praca zredagowana bardzo starannie. Autor zamieścił w niej szereg ilustracji, które są przydatne w lekturze manuskryptu. Wzory chemiczne zostały napisane również bardzo starannie i co ważniejsze według jednego systemu, przez co praca wygląda bardzo estetycznie, chociaż znalazłem kilka tzw. literówek, które proponuję Doktorantowi wybaczyć.

Reasumując uważam, że przedstawiona do recenzji praca zawiera bardzo cenny materiał doświadczalny zwłaszcza dotyczący syntezy biopoliestrów alifatycznych i szeregu ich analogów. Część wyników badań została opublikowana i stanowi przedmiot publikacji naukowych, zgłoszeń patentowych oraz wystąpień na konferencjach naukowych. Autor wykazał się dużą wiedzą z zakresu chemii polimerów. Poznał i z sukcesem stosował nowoczesne techniki badawcze w tym TGA, ESI-MS, SEC, ^1H NMR, ^{13}C NMR i FTIR.

Na tej podstawie stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymogi ustawowe stawiane pracom doktorskim. Zwracam się więc do Wysokiej Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej o dopuszczenie mgr Michała Michałaka do dalszych części przewodu doktorskiego.

