

RECENZJA**Rozprawy doktorskiej mgr inż. Dariusza Pysznego****pt.: „Badania nad procesami utleniającego rozszczepienia alkenów
z wykorzystaniem nadtlenu wodoru lub tlenu”**

Rozprawa doktorska mgr inż. Dariusza Pysznego została skoncentrowana na zagadnieniach związanych z procesem utleniającej transformacji alkenów w kierunku kwasów karboksylowych, z wykorzystaniem nadtlenu wodoru lub tlenu.

Praca została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Beaty Orlińskiej. Badania miały charakter poznawczy, były jednak również ukierunkowane na perspektywiczne aspekty technologiczne.

Recenzowana rozprawa obejmuje: Wstęp, Część literaturową, Omówienie wyników badań, Podsumowanie i wnioski, Część eksperymentalną oraz Bibliografię zawierającą 107 pozycji literaturowych, Wykaz dorobku naukowego doktoranta oraz Załączniki, które stanowią głównie chromatogramy i widma NMR. Zostały zachowane właściwe proporcje pomiędzy przeglądem literaturowym a pozostałymi elementami rozprawy.

Generalnie, rozprawa dotyczy sprawdzenia możliwości uzyskiwania produktu o charakterze polarnych wosków z długołańcuchowych olefin terminalnych (α -olefin C30+) w reakcjach utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych C=C. Rozprawa zawiera elementy technologiczne i wpisuje się w aktualne zapotrzebowania społeczne.

Opracowanie literaturowe rozprawy zawiera omówienie źródeł surowcowych, metod syntezy kwasów karboksylowych z olefin alifatycznych i cyklicznych oraz zastosowanie różnych odczynników utleniających. Ta część pracy napisana jest poprawnie i nie zawiera znaczących nieścisłości.

Omówienie wyników badań rozpoczyna sformułowanie ich zakresu, który obejmował przeprowadzenie wstępnych prób utleniania z wykorzystaniem 1-dodekenu jako związku modelowego, badania reakcji utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych C=C nadtleniem wodoru wobec kwasu wolframowego oraz badania nad wykorzystaniem tlenu w reakcji utleniającego rozszczepienia olefin.

Badania modelowe utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu umożliwiły optymalizację procesu utleniania nadtlaniem wodoru o stężeniu 50% w ilości co najmniej 5 moli na 1 mol olefiny, wobec 3% mol *p*-toluenosulfonianu heksadecylotrimetyloamoniowego (CTMAPTS), 3% mol kwasu wolframowego (H_2WO_4) oraz H_3PO_4 jako katalizatorów w temperaturze 80°C. W tych warunkach przeprowadzono eksperymenty w większej skali i określono zmiany stężeń reagentów w trakcie reakcji. Stwierdzono, że konwersja 1-dodekenu jest bliska 100% po około 200 minutach reakcji a wydajność kwasu undekanowego osiąga 90% po 800 minutach reakcji. Wyniki badań modelowych wykorzystano następnie podczas doboru warunków utleniania mieszanin wyższych α -olefin.

Dalsze badania obejmowały: (i) utlenianie α -olefin C30+ za pomocą H_2O_2 ; (ii) utlenianie mikrowosku polietylenowego za pomocą H_2O_2 ; (iii) utlenianie α -metylostyrenu za pomocą O_2 ; (iv) utlenianie związków nienasyconych tlenem bez rozpuszczalnika; (v) badania oddziaływania pomiędzy N-hydroksyftalimidem (NHPI) a solami alkiloamoniowymi oraz (vi) utlenianie olefin C30+ za pomocą H_2O_2 i O_2 .

Wstępne założenia technologiczne procesu utleniania α -olefin C30+ nadtlaniem wodoru wobec katalizatora wolframowego i PTC w 90°C zostały przedstawione w rozdziale (i). Produktem procesu był wosk o wysokiej zawartości kwasów karboksylowych C30+, zawierający również estry tych kwasów i dioli wycyalnych C30+.

Interesującym z punktu widzenia ekologii wydaje się być rozdział (ii) dotyczący utleniania mikrowosku polietylenowego (MWPE) jako że uzyskane w ten sposób produkty mogą być wykorzystane w syntezie polimerów biodegradowalnych. Surowcem wykorzystanym w badaniach był MWPE otrzymany z odpadowego polietylenu (PE), który poddawany jest w niektórych zakładach recyklingowi chemicznemu np. na drodze rozkładu termicznego lub termokatalitycznego.

W kolejnym rozdziale (iii), celem sprawdzenia możliwości wykorzystania O_2 jako czynnika utleniającego w reakcji rozszczepienia wiązań C=C, omówiono przeprowadzone badania modelowe utleniania α -metylostyrenu z wykorzystaniem N-hydroksyimidów jako katalizatorów (NHPI). Zbadano wpływ rozpuszczalnika, ilości NHPI, temperatury oraz szeregu innych czynników mogących mieć wpływ na przebieg tego procesu. Oryginalnie wykazano, że możliwym jest przeprowadzenie tego procesu z wykorzystaniem NHPI bez dodatku polarnych rozpuszczalników.

W dalszej części pracy zbadano proces utleniania związków nienasyconych tlenem bez rozpuszczalnika oraz utlenianie olefin C30+ za pomocą H_2O_2 i O_2 . Stwierdzono, że korzystnym pod

względem ekonomicznym może być rozwiązanie, w którym utleniające rozszczepienie α -olefin C30+ prowadzi się dwuetapową metodą (nadtlenkiem wodoru a następnie tlenem).

Należy podkreślić, że wyniki przeprowadzonych badań zostały opublikowane między innymi w prestiżowym czasopiśmie Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego *Organic Process Research & Development* **2019**, 23, 309–319. Jednak w przedstawionym podsumowaniu pracy (str. 110-111) sformułowane wnioski wydają się być mało klarowne co nie odzwierciedla istotnych elementów nowości naukowej przeprowadzonych badań zawartych w rozprawie.

Część eksperymentalna rozprawy obejmuje opis metod i aparatury zastosowanej do wykonania badań przedstawionych w Omówieniu wyników. Na podkreślenie zasługuje fakt wykorzystania w badaniach nowoczesnej aparatury (GC-MS, NMR, FTIR) jak również klasycznych metod analitycznych.

Układ pracy wydaje się być logiczny z uwagi na interdyscyplinarny charakter przeprowadzonych badań. Istotne elementy innowacyjne rozprawy stanowiły przedmiot patentu udzielonego w 2018 roku.

Podsumowując uważam, że rozprawa doktorska napisana jest dobrze, a ilość błędów redakcyjnych i nieścisłości jest niewielka i nie odbiega od średniej w tego typu pracach. Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Dariusza Pysznego stanowi interesujące rozwiązanie dotyczące procesu utleniającego rozszczepienia alkenów z wykorzystaniem nadtlenku wodoru lub tlenu.

Pan mgr inż. Dariusz Pyszny wykazał się umiejętnością prowadzenia interdyscyplinarnej pracy badawczej na wysokim poziomie. Oceniając pozytywnie recenzowaną rozprawę stwierdzam, że spełnia ona wymogi stawiane pracom doktorskim określone w artykule 13-tym Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2013 r., z późniejszymi zmianami i wnoszę o przyjęcie rozprawy oraz dopuszczenie Pana mgr. inż. Dariusza Pysznego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Zabrze, 30 sierpnia 2020 roku.



Marek Kowalczyk