



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Dr hab. Maciej Guzik, profesor IKiFP PAN

Kraków, 30/10/2024

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera

Polskiej Akademii Nauk

Niezapominajek 8

30-239 Kraków

Polska

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Wolny,
pt. „Projektowalne układy katalityczne dla sektora lekkiej syntezy organicznej”**

Ocena formalna

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Anny Wolny pt. „Projektowalne układy katalityczne dla sektora lekkiej syntezy organicznej” została zrealizowana pod opieką prof. dr hab. inż. Anny Chrobok na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Rozprawa liczy łącznie 73 strony oraz zawiera załączniki, w tym sześć publikacji stanowiących formalną część pracy doktorskiej. Rozprawa spełnia wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2022 r. poz. 574 ze zm.), jako że składa się z opublikowanych prac naukowych, które stanowią spójny cykl badawczy poświęcony opracowaniu i charakteryzacji innowacyjnych katalizatorów dla procesów lekkiej syntezy organicznej.

Na cykl monotematycznej rozprawy składa się sześć publikacji autorstwa mgr inż. Anny Wolny, opublikowanych w międzynarodowych czasopismach o wysokim wskaźniku IF, co podkreśla wartość naukową pracy i znaczenie podejmowanych badań. Trzy prace mają charakter przeglądowy, pozostałe trzy stanowią opis oryginalnych wyników naukowych. Sumaryczny wskaźnik IF publikacji wynosi 33,116, a łączna punktacja ministerialna to 720 punktów:

P1. A. Wolny, A. Chrobok, *Silica-Based Supported Ionic Liquid-like Phases as Heterogeneous Catalysts*, *Molecules* 2022, 27, 5900. IF = 4,600; punkty MEiN = 140.

ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska
tel. +48 12 639 51 01, +48 12 425 19 23
fax +48 12 425 19 23

Nr konta: Bank Gospodarstwa Krajowego
PL 36 1130 1150 0012 1186 5820 0004
NIP: 6750001805, REGON: P-000326351



P2. A. Wolny, A. Chrobok, *Ionic Liquids for Development of Heterogeneous Catalysts Based on Nanomaterials for Biocatalysis*, *Nanomaterials* 2021, 11, 2030. IF = 5,719; punkty MEiN = 100.

P3. A. Wolny, A. Chrobok, *Supported Ionic Liquid Phase for Biocatalysis: The Current Applications, Synthesis and Prospects*, *Curr. Org. Chem.* 2023, 27, 1119–1122. IF = 1,700; punkty MEiN = 70.

P4. A. Wolny, P. Latos, K. Szymańska, S. Jurczyk, A. Jakóbi-Kolon, A. Chrobok, *Construction of trifloaluminat ionic liquid catalyst on the silica surface dedicated for continuous flow Diels-Alder synthesis*, *Appl. Catal. A Gen.* 2024, 676, 119676. IF = 4,700; punkty MEiN = 100.

P5. A. Wolny, A. Siewniak, J. Zdarta, F. Ciesielczyk, P. Latos, S. Jurczyk, L.D. Nghiem, T. Jesionowski, A. Chrobok, *Supported ionic liquid phase facilitated catalysis with lipase from *Aspergillus oryzae* for enhanced enantiomeric resolution of racemic ibuprofen*, *Environ. Technol. Innov.* 2022, 28, 102936. IF = 7,100; punkty MEiN = 70.

P6. A. Wolny, D. Więclawik, J. Zdarta, S. Jurczyk, T. Jesionowski, A. Chrobok, *Robust biocatalyst for the green continuous flow synthesis of esters from biomass-derived furfuryl alcohol and C8-C18 carboxylic acids*, *Green Chem.* 2024, Advance article. IF = 9,300; punkty MEiN = 200.

Wszystkie publikacje są wieloautorskie, a rozprawa zawiera deklaracje autorów dotyczące wkładu w badania, co potwierdza wiodącą rolę mgr inż. Wolny w opracowywaniu koncepcji badań, prowadzeniu eksperymentów, analizie wyników oraz sporządzaniu manuskryptów. Kandydatka jest pierwszym autorem w większości prac, co dodatkowo podkreśla jej główną rolę w realizacji badań. Praca doktorska mgr inż. Anny Wolny została zrealizowana w ramach dwóch projektów badawczych, w tym jako kierownik grantu Preludium Narodowego Centrum Nauki (UMO-2023/49/N/ST8/01633), który koncentrował się na projektowaniu biokatalizatorów opartych na cieczach jonowych i zaawansowanych nośnikach dla procesów chemicznych. Kandydatka pełniła także rolę wykonawcy w projekcie OPUS20 (2020/39/B/ST8/00693) dotyczącym innowacyjnych katalizatorów kompleksowych w chemii modelowej i elektrochemii, zdobywając szerokie doświadczenie w pracy nad nowoczesnymi technologiami chemicznymi. Jej rozwój zawodowy wspierał aktywny udział w szkoleniach międzynarodowych, takich jak „International Summer School 2021” oraz „International PhD Journey



2022 Clean Energy,” organizowanych w ramach konsorcjum EURECA-PRO, a także staże badawcze na Monash University w Melbourne i w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie, gdzie pogłębiała wiedzę w zakresie technologii zielonej chemii i technik mikrobiologicznych. Mgr inż. Wolny regularnie prezentowała wyniki swoich badań na licznych konferencjach krajowych i międzynarodowych, takich jak np. 6th International Conference on Ionic Liquid-Based Materials oraz XXII Konferencja Ochrona Środowiska – Nauka i Przemysł dla ochrony Ziemi, zdobywając uznanie i nagrody za wyróżniające się prezentacje posterowe.

Ocena pracy doktorskiej

Przedstawiona rozprawa doktorska mgr inż. Anny Wolny dotyczy innowacyjnego podejścia do projektowania katalizatorów dla sektora lekkiej syntezy organicznej, stanowiąc przyczynek do rozwoju zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju w obszarze technologii chemicznych. Autorka podjęła ambitne wyzwanie stworzenia stabilnych, wielokrotnie używanych układów katalitycznych, które odpowiadają na zapotrzebowanie przemysłu chemicznego na procesy przyjazne środowisku. W ramach badań zaprojektowała trzy nowe układy katalityczne, które następnie przetestowała w modelowych procesach cykloaddycji Dielsa-Aldera, kinetycznego rozdziału racematu ibuprofenu oraz estryfikacji alkoholu furfurylowego. Badania mgr inż. Wolny wpisują się w ideę zrównoważonego rozwoju oraz gospodarki o obiegu zamkniętym, kładąc nacisk na eliminację tradycyjnych katalizatorów kwasowych na rzecz bardziej selektywnych i ekologicznych rozwiązań.

Praca mgr inż. Wolny wyróżnia się przemyślanym doborem katalizatorów o unikatowej strukturze. W badaniach nad heterogenicznym katalizatorem opartym na kwasowych cieczach jonowych, autorka zwróciła szczególną uwagę na sposób jego immobilizacji na powierzchni krzemionki, wykazując, że właściwe przygotowanie nośnika ma kluczowe znaczenie dla efektywności katalizatora. Wyniki wykazały wysoką stabilność i aktywność katalizatora w reakcji Dielsa-Aldera, co potwierdziła wysoką konwersją, osiagającą 97% nawet po dziesięciu cyklach reakcyjnych. Kolejne badania autorki, skoncentrowane na rozdziale kinetycznym racematu ibuprofenu, wykazały, że opracowany biokatalizator z lipazą z *Aspergillus oryzae* znacząco zwiększa enancjoselektywność reakcji, osiagając wartość 99,9% (S)-(+)-estru ibuprofenu. Praca dostarcza również dowodów na wysoki poziom powtarzalności reakcji, co pozwala na wykorzystanie katalizatora w praktyce przemysłowej.



W trzecim obszarze badań mgr inż. Wolny skupiła się na biokatalizatorze przeznaczonym do estryfikacji alkoholu furfurylowego i kwasów tłuszczowych, osiągając wysoką selektywność i stabilność w cyklu reakcyjnym. Dzięki zoptymalizowanej metodzie immobilizacji lipazy, biokatalizator MgO-SiO₂-C8-LAO wykazał zdolność do utrzymania aktywności katalitycznej przez dziewięć kolejnych cykli, co dowodzi jego potencjału aplikacyjnego w syntezach ciągłych. Autorka udowodniła, że zastosowanie biokatalizatora w systemie przepływowym nie tylko zwiększa wydajność procesu, ale także przyczynia się do optymalizacji parametrów reakcji, co pozwala na obniżenie zużycia energii i surowców. Ponadto tezy te poparła, przeprowadzając pomiary parametrów zielonej chemii dla wybranych układów.

Podsumowując, praca mgr inż. Anny Wolny prezentuje kompleksowe podejście do rozwiązań katalitycznych, które mają duży potencjał wdrożeniowy. Kandydatka wykazała się nie tylko umiejętnością projektowania i charakteryzacji nowoczesnych materiałów katalitycznych, ale także świadomością ich znaczenia dla rozwoju przemysłu chemicznego.

Po lekturze pracy nasunęły mi się pytania, które pragnę zadać Autorce, odnosząc się do osiągnięć przedstawionych w rozprawie. Pragnę zaznaczyć, że publikacje wchodzące w skład cyklu były rzetelnie recenzowane, a moje uwagi odnoszą się do całości kształtu osiągnięć naukowych Autorki. Nie są to uwagi krytyczne ani umniejszające wartość pracy, lecz wynikają z czystej ciekawości naukowej i mają na celu posłużyć jako inspiracja do pogłębionej dyskusji nad uzyskanymi wynikami i opisanymi w doktoracie rozwiązaniami. Jako recenzent chciałbym podkreślić, że pytania i uwagi mają charakter wyłącznie naukowej dociekliwości i w żadnym stopniu nie umniejszają jakości oraz znaczenia przedstawionych badań i wyników.

1. Błędy pisarskie i edytorskie

Podczas lektury natknąłem się na kilka drobnych błędów pisarskich i edytorskich, które wymienię poniżej:

- **Strona 12** – W sekcji dotyczącej immobilizacji AILs pojawia się zdanie „... redukuje jej ilość w procesie”, które można byłoby wyrazić precyzyjniej, poprawiając jego zrozumiałość.



- **Strona 26** – Zastanawiam się, czy jednostka „mmol ml⁻³” jest prawidłowa w podanym kontekście?
- **Strona 29 i 52** – W kontekście zmiany warunków reaktorowych sugeruję stosowanie terminu „przeniesienie” zamiast „transformacja”.
- **Strona 30** – W akapicie dotyczącym konwersji w reakcjach cykloaddycji pojawia się powtórzenie słowa „reakcji”.
- **Strona 40** – Termin „rozdział kinetyczny racematu” stosowany jest zamiennie z „kinetyczny rozdział racematu”; czy byłoby możliwe ujednoczenie tego wyrażenia?
- **Strona 42** – Literówka: „użycie” zapisane jako „użyciet”.
- **Strona 47** – Literówka w słowie „modyfikowanie”, zapisano jako „modyfikanie”.
- **Strona 56** – Wyrażenie „przyjazne dla środowiska alternatywy” mogłoby być bardziej precyzyjne, np. „biodegradowalne i przyjazne środowisku alternatywy”.
- **Strona 61** – Powtórzenie słowa „technologie” w wstępnym akapicie dotyczącym syntez przepływowych.
- **Strona 62** – W opisie parametrów zielonej chemii przydałoby się ujednoczenie terminologii, np. użycie frazy „intensyfikacja produkcji w systemach przepływowych”.

2. Strona 15

W zdaniu „...powoduje natomiast szybką dezaktywację białka (21).” zastanawia mnie, co dokładnie miała Pani na myśli. Czy mogłaby Pani nieco rozwinąć ten wątek? W jakich przypadkach jest to prawdą?

3. Strona 28

Czym dokładnie jest określenie „w krótkim czasie” w kontekście dochodzenia do stanu równowagi? Proszę o sprecyzowanie, jaka długość czasu była tutaj rozważana.



4. **Enancjoselektywna estryfikacja racematu ibuprofenu**

W opisie zastosowano wodno-glicerynowy roztwór lipazy. Chciałbym zapytać, dlaczego wybrano to rozwiązanie, a nie liofilizowaną lipazę? Czy stosowanie takiej ilości wody nie wpływa negatywnie na przebieg estryfikacji, kierując reakcją bardziej w stronę hydrolizy? Dodatkowo, czy obecność gliceryny miała jakkolwiek wpływ na immobilizację lipazy na SILLP? Może korzystniejsze byłoby użycie czystych wodnych roztworów przygotowanych z liofilizowanej lipazy?

5. **Konstrukcja katalizatora do estryfikacji alkoholu furfuralowego**

Autorka zdecydowała się na fizyczną immobilizację lipazy. Czy rozważała Pani także możliwość kowalencyjnej immobilizacji lipazy na nośniku? Czy uważa Pani, że takie rozwiązanie mogłoby zwiększyć efektywność katalizatora?

6. **Synteza estrów furfurylowych – układy okresowe**

Przy opisie syntezy estrów furfurylowych wspomniane są wysokie wydajności w układach okresowych (strona 54). Czy uważa Pani, że ich efektywność można by jeszcze bardziej zwiększyć, np. poprzez zmieszanie złoża z sitami molekularnymi, aby wychwytywać powstającą wodę podczas reakcji estryfikacji?

Mam nadzieję, że powyższe pytania i uwagi będą stanowiły inspirację do interesującej dyskusji podczas obrony.

Wniosek końcowy

Podsumowując, jestem głęboko przekonany, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny Wolny wnosi istotny wkład do nauki w dziedzinie inżynierii chemicznej oraz technologii zielonej chemii, koncentrując się na opracowaniu aktywnych i stabilnych układów katalitycznych dedykowanych procesom lekkiej syntezy organicznej. Rozprawa ta spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r. poz. 574 ze zm.), dlatego składam wniosek do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o nadanie mgr inż. Annie Wolny stopnia doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Wniosek o wyróżnienie rozprawy

Dodatkowo, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy Pani mgr inż. Anny Wolny. Praca ta prezentuje wysoki poziom merytoryczny, interdyscyplinarny charakter oraz nowatorskie podejście do projektowania katalizatorów. Autorka wykazała się wszechstronnością w zakresie projektowania, syntezy, charakterystyki oraz aplikacji nowoczesnych katalizatorów, które cechują się wysoką aktywnością i stabilnością. Rozprawa zawiera liczne publikacje w renomowanych czasopismach naukowych oraz dwa zgłoszenia patentowe, co świadczy o jej potencjale wdrożeniowym i wartości aplikacyjnej. Pani mgr inż. Wolny aktywnie uczestniczyła w projektach badawczych, wystąpieniach konferencyjnych oraz odbyła staże zagraniczne, co dodatkowo podkreśla jej profesjonalizm oraz zaangażowanie. Jej praca zasługuje na wyróżnienie jako przykład rozprawy doktorskiej o znaczącym wkładzie w rozwój zielonej chemii oraz zrównoważonego przemysłu chemicznego. Z tego powodu, chciałbym pogratulować Pani Magister i poprosić Wysoką Radę o wyróżnienie zarówno Kandydatki, jak i jej rozprawy.

Dr hab. Maciej Guzik, prof. IKIFP