



WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
prof. dr hab. inż. Ewa Kaczorek
Dziekan
Przewodnicząca Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne
Kierownik Zakładu Chemii Organicznej
ul. Berdychowo 4, 61-131 Poznań, tel. +48 61 665 2601, fax +48 61 665 2852
e-mail: ewa.kaczorek@put.poznan.pl

Poznań, 9 grudnia 2024 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Wolny
z tytułem inżyniera

„Projektowalne układy katalityczne dla sektora lekkiej syntezy organicznej”

Podstawą formalną sporządzenia niniejszej recenzji jest pismo Przewodniczącej Rady
Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej Pani dr hab. inż. Agaty Jakóbiak-
Kolon, prof. PŚ

(pismo z dnia 16 października 2024 r., RDICH.512.9.2024)

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana przez mgr inż. Annę Wolny na Wydziale Chemicznym, w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Politechniki Śląskiej. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Anna Chrobok. Praca została zrealizowana w ramach konsorcjum Uniwersytet Europejski EURECA-PRO.

Badania nad opracowywaniem wysoce aktywnych i stabilnych katalizatorów odgrywają bardzo ważną rolę we współczesnym rozwoju nauk chemicznych oraz przemysłowych technologii. Ich znaczenie wynika z potrzeby wdrażania zrównoważonych i neutralnych dla środowiska rozwiązań technologicznych, które wpisują się w globalne trendy zrównoważonego rozwoju, takie jak Agenda 2030 ONZ. Dążenie do ochrony środowiska, efektywnego zarządzania zasobami oraz minimalizacji odpadów stanowi dziś priorytet dla społeczności międzynarodowej i sektora przemysłowego. Badania te są zatem kluczowe w kontekście transformacji ekologicznej przemysłu chemicznego, wspierając przejście na technologie przyjazne środowisku i zrównoważone w dłuższej perspektywie.

W nurt tych działań, doskonale wpisuje się tematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Wolny, która odpowiada na kluczowe wyzwania przemysłu chemicznego, promując ekologiczne i efektywne rozwiązania technologiczne. Temat badawczy jest istotny zarówno pod względem poznawczym, jak i aplikacyjnym. Praca doktorska została wykonana w zespole

wybitnej specjalistki, Pani prof. dr hab. inż. Anny Chrobok, co zagwarantowało wysoką jakość badań oraz rzetelność przeprowadzonych analiz.

Rozprawa doktorska stanowi spójny tematycznie cykl sześciu artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej o sumarycznym współczynniku oddziaływania w roku publikacji 33,119, w takich czasopismach jak: *Molecules*, *Nanomaterials*, *Current Organic Chemistry*, *Applied Catalysis A, General*, *Environmental Technology & Innovation* oraz *Green Chemistry*. Wśród nich dwie publikacje są pracami przeglądowymi, jedna jest komentarzem naukowym oraz trzy są oryginalnymi artykułami naukowymi. We wspomnianych pracach Doktorantka jest pierwszym autorem a jej wkład autorski obejmował między innymi konceptualizację badań, przegląd literatury, przeprowadzanie wybranych syntez i analiz, interpretację wyników badań, przygotowanie wykresów, grafik i tabel, roboczej wersji manuskryptu, edycję manuskryptu i przygotowanie odpowiedzi dla recenzentów.

Prace wchodzące w skład dysertacji doktorskiej zostały poprzedzone przewodnikiem rozpoczynającym się wykazem monotematycznych publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, opisem osiągnięć naukowych z nią związanych oraz alfabetycznym spisem skrótów i akronimów. Pierwszy rozdział przewodnika to 10 stronicowe wprowadzenie do realizowanej przez Doktorantkę tematyki badawczej, w którym odwołuje się ona także do dwóch prac przeglądowych i jednego komentarza naukowego (**publikacje 1-3**), które włączone są w monotematyczny cykl publikacji. W rozdziale tym Pani mgr inż. Anna Wolny nakreśliła cel pracy, którym **było opracowanie wysoce aktywnych i stabilnych katalizatorów opartych o enzymy lub kwasowe ciecze jonowe dedykowane dla czystych technologii chemicznych z sektora lekkiej syntezy organicznej**. Rozdział ten kończy się tabelarycznym zestawieniem opracowanych w ramach rozprawy doktorskiej układów katalitycznych, które zostały zastosowane zarówno w układach okresowych, jak i ciągłych. Drugi rozdział obejmujący 38 stron to omówienie wyników badań, kolejne to podsumowanie, spis literatury, wykaz pozostałych osiągnięć naukowych, opis wkładu autorskiego oraz wkładu pozostałych współautorów.

Przedmiotem badań zaprezentowanych w **publikacji nr 4** było opracowanie najkorzystniejszej metody immobilizacji imidazoliowych trifloglinianowych ILs na powierzchni krzemionki w celu uzyskania stabilnego układu katalitycznego, który odznaczałby się dużym potencjałem aplikacyjnym. W badaniach wykorzystano krzemionkę o multimodalnej hierarchicznej strukturze porów. Natomiast syntezę układów typu SILLP z wykorzystaniem trifloglinianowych cieczy jonowych przeprowadzono za pomocą trzech różnych ścieżek.

Otrzymane materiały poddane zostały szerokiej analizie z wykorzystaniem takich metod jak: analiza termogravimetryczna, analiza atomowej spektrometrii emisyjnej, analiza adsorpcji – desorpcji metodami Barrett-Joyner-Halenda i Brunauer-Emmett-Tellera, jak również analiza skaningowej mikroskopii elektronowej sprzężonej z spektrometrią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego oraz analizą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ciała stałego krzemu. W dalszym etapie badań przeanalizowano wpływ wybranych parametrów na przebieg reakcji Dielsa-Aldera w obecności zsyntetyzowanych katalizatorów typu SILLP w układzie okresowym. Doktorantka wykazała, że kluczowe znaczenie ma kolejność wprowadzania fazy aktywnej na powierzchnię nośnika. Najbardziej stabilnym układem katalitycznym okazał się SILLP (1), który został otrzymany w następującej sekwencji reakcji: synteza trifloglinianowej cieczy jonowej, a następnie jej chemiczne związanie z powierzchnią krzemionki. Z katalizatorem tym Doktorantka przeprowadziła także reakcje cykloaddycji z zastosowaniem różnych dienów i dienofili, wykazując jego uniwersalność. Dokładna analiza syntezy trifloglinianowych materiałów SILLP pozwoliła na osiągnięcie zamierzonego celu, czyli opracowanie wysoce wydajnego i stabilnego katalizatora, który z kolei umożliwił opracowanie technologii syntezy cykloadduktów Dielsa-Aldera w systemie okresowym oraz ciągłym.

W **publikacji nr 5** badania dotyczyły opracowania aktywnego układu biokatalitycznego opartego o lipazę pochodzącą ze szczepu *Aspergillus oryzae* (LAO) i krzemionkowych materiałów SILLP do efektywnego rozdziału kinetycznego racematu ibuprofenu w systemie okresowym. Pierwszy etap badań prowadzony był w obecności natywnej lipazy. Następnie Doktorantka przeprowadziła próby immobilizacji enzymu na nośniku typu SILLP w celu umożliwienia łatwej separacji białka z mieszaniny poreakcyjnej oraz zwiększenie jego aktywności katalitycznej w badanym procesie. Pani mgr inż. Anna Wolny zsyntetyzowała i scharakteryzowano siedem układów biokatalitycznych opartych o lipazę i różne chemicznie modyfikowane materiały krzemionkowe. Zastosowanie natywnej lipazy umożliwiło osiągnięcie nadmiaru enancjomerycznego (ee) 99,9% (S)-(+)-estru ibuprofenu przy konwersji równej 34,8% po 24 h oraz odpowiednio ee 99,9% przy konwersji 45,2% po 48 h. Natomiast przy użyciu heterogenicznego biokatalizatora konwersja racematu ibuprofenu osiągnęła 35% po 7 dniach z 95% ee estru.

Natomiast w **publikacji nr 6** skupiono się na opracowaniu zrównoważonej metody estryfikacji alkoholu furfurylowego pochodzącego z biomasy z kwasami karboksylowymi C8-C18 w obecności immobilizowanej lipazy z *Aspergillus oryzae* na materiale krzemionkowym domieszkowanym tlenkiem magnezu i modyfikowanym grupami oktylowymi w systemie

okresowym oraz ciągłym. Dodatkowo zaproponowane przez Doktorantkę rozwiązanie zostało przeanalizowane także pod kątem zgodności z zasadami zielonej chemii.

Spośród zsyntetyzowanych biokatalizatorów, MgO-SiO₂-C8-LAO, wykazał najwyższą aktywność katalityczną w procesie estryfikacji alkoholu furfurylowego i kwasu oktanowego, dlatego też w dalszym etapie Doktorantka przeprowadziła analizę wpływu wybranych parametrów na przebieg reakcji estryfikacji alkoholu furfurylowego i kwasów tłuszczowych C8-C18 w systemie okresowym. Uzyskała wysokie wartości konwersji alkoholu furfurylowego w temperaturze 25 °C w czasie 45–90 min, gdzie wydajności wyizolowanych produktów mieściła się w zakresie 85–88%, a selektywność estryfikacji osiągnęła 100% dla każdego estru.

Rozprawa doktorska została przygotowana bardzo starannie w sposób uporządkowany (pojawiają się tylko nieliczne błędy edytorskie), czyta się ją z dużą przyjemnością. W mojej opinii korzystniej byłoby, gdyby napisana była ona w formie bezosobowej. Prace eksperymentalne zostały dobrze zaplanowane i zrealizowane, a bogaty dobór metod badawczych jest adekwatny do postawionego celu badawczego. Na szczególne podkreślenie zasługuje ogromna liczba przeprowadzonych eksperymentów.

Podsumowując, do najważniejszych osiągnięć rozprawy doktorskiej można zaliczyć:

- zaprojektowanie nowych układów katalitycznych, które charakteryzują się wysoką aktywnością oraz stabilnością, co jest niezmiernie ważne z punktu widzenia ich zastosowania w technologiach między innymi sektora lekkiej syntezy organicznej,
- szczegółowa charakterystyka nowo otrzymanych katalizatorów z wykorzystaniem zaawansowanych nowoczesnych metod badawczych oraz przeprowadzenie testów aktywności katalitycznej w wybranych modelowych reakcjach z sektora lekkiej syntezy organicznej w systemie okresowym,
- wykazanie, że w przypadku heterogenicznego katalizatora opartego o kwasową ciecz jonową typu Lewisa i krzemionkę o multimodalnej porowatości kluczowe znaczenie ma wprowadzenie fazy aktywnej na powierzchnie nośnika,
- zaprojektowanie heterogenicznego biokatalizatora opartego na nośniku SILLP oraz hybrydowych materiałach krzemionkowych, dzięki czemu uzyskano większą aktywność i stabilność białka oraz możliwość jego ponownego wykorzystania,

- wykazanie, że ważnym elementem w immobilizacji jest odpowiednie przygotowanie matrycy, które sprzyja efektywnej immobilizacji enzymu na nośniku oraz jego aktywne działanie w procesie.

Będące podstawą rozprawy prace zostały już poddane wnikliwej ocenie przez niezależnych ekspertów w procesie recenzji związanej z ich publikacją, jakkolwiek z obowiązku recenzenta pozwolę sobie na wskazanie kilku kwestii do dyskusji.

1. Jakie są możliwości zastosowania opracowanych przez Panią biokatalizatorów opartych na laktazie w przemyśle?
2. Ze względu na to, że każde ponowne użycie biokatalizatora wiąże się ze zmniejszeniem aktywności katalitycznej, jak również desorpcją z powierzchni nośnika, co można powiedzieć o ocenie ekonomicznej takiego procesu w stosunku procesów wykorzystujących inne katalizatory?
3. Składające się na rozprawę publikacje zamykają pewien etap badań. Na jakie obszary należałoby jeszcze zwrócić uwagę planując dalsze eksperymenty?

Przedstawione powyżej pytania i sugestie mają charakter dyskusyjny i nie obniżają mojej pozytywnej oceny pracy doktorskiej.

Założony cel badawczy przez Doktorantkę został osiągnięty, a recenzowana rozprawa doktorska zawiera oryginalny materiał badawczy, który stanowi istotny wkład do aktualnego stanu wiedzy na temat alternatywnych katalizatorów dla przemysłowych procesów chemicznych, które charakteryzują się niską toksycznością i są bezpieczne dla środowiska. Pani mgr inż. Anna Wolny wykazała się umiejętnością projektowania i prowadzenia prac badawczych dobierając we właściwy sposób metodykę badań, jak również w sposób poprawny potrafi interpretować uzyskane wyniki badań. Niewątpliwie wartość naukową pracy potwierdza ponadprzeciętny dorobek naukowy mgr inż. Anny Wolny. Doktorantka jest współautorką łącznie 15 publikacji (w tym 13 z listy filadelfijskiej), 1 patentu, dwóch zgłoszeń patentowych, które są bezpośrednio związane z realizowaną dysertacją, uczestniczyła w licznych projektach badawczych jako wykonawca, a rozprawa doktorska była realizowana w ramach projektu finansowanego z Narodowego Centrum Nauki kierowanego przez prof. Annę Chrobok. Bardzo istotnym osiągnięciem Doktorantki, co zasługuje na szczególne podkreślenie, jest kierowanie

projektem badawczym PRELUDIUM 22 finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki, którego tematyka związana jest z realizowaną dysertacją.

Doktorantka uczestniczyła także w dwóch stażach naukowych i dwóch szkołach letnich. Wyniki badań prezentowane były na dwunastu konferencjach, zarówno międzynarodowych, jak i krajowych, co świadczy o jej dużym zaangażowaniu w wymianę wiedzy i wyników badań.

Na podstawie oceny rozprawy doktorskiej nt. „**Projektowalne układy katalityczne dla sektora lekkiej syntezy organicznej**” autorstwa Pani mgr inż. Anny Wolny jednoznacznie stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim.

Wnioskuje do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczne Politechniki Śląskiej w Gliwicach o przyjęcie rozprawy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową przedłożonej do oceny dysertacji, aplikacyjność uzyskanych wyników badań, ponadprzeciętny, bogaty dorobek naukowy oraz udział w projektach badawczych wnioskuje o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

