



Paweł Wagner PhD, Msc, ChE.
Associate Professor/Principal Chemist
Australian Institute of Innovative Materials
Intelligent Polymer Research Institute
University of Wollongong
Wollongong, Australia
pawel@uow.edu.au

Wollongong, 28 listopada 2023 r.

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr inż. Moniki Heba pod tytułem „Badania nad katalityczną racemizacją w dynamicznym rozdziale kinetycznym”

Praca doktorska została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, a jej promotorem jest Pan prof. Nikodem Kuźnik. Praca liczy 179 stron, cytuje 199 pozycji literaturowych i jest podzielona na 5 części: wstęp, przegląd literaturowy, część dyskusyjną i opis procedur eksperymentalnych. Całość zamykają wnioski końcowe.

Przegląd literaturowy został przeprowadzony z zadowalającą starannością i obejmuje opis dynamicznego rozdziału (DKR) alkoholi i amin, zastosowanie kompleksów rutenu w systemie DKR, opis procesów enzymatycznych jak i streszczenie innych metod racemizacji. Wyżej wymienione zagadnienia pokrywają się z badaniami opisanymi w części badawczej.

Część badawcza obejmuje syntezę ligandów użytych później do syntezy kompleksów rutenu, osadzanie zsyntezowanych kompleksów na nośnikach węglowych i krzemionkowych, charakteryzację otrzymanych materiałów i zastosowanie ich w reakcji DKR. Należy dodać, że badania doktorantki zostały opublikowane w 3 publikacjach (w dwóch Pani mgr inż. Heba jest pierwszym autorem) i w jednym wniosku patentowych (również pierwszy autor).

Część eksperymentalna jest opisana prawićlowo i zawiera wyczerpujący opis zastosowanych metod i procedur. Wnioski końcowe ładnie zamykają całą pracę doktorską. Całość prezentuje się przejrzysto i starannie. Jedynym lekkim dysonansem jest brak jasnego określenia co dokładnie było celem przeprowadzonych badań.

Niemniej jednak mam kilka pytań i uwag co do badań opisanych w tym doktoracie:

1. W części literaturowej brakuje opisu kto i kiedy odkrył metodę DKR.
2. Nie jest jasne dlaczego użycie rozpuszczalników organicznych pozwoliło na połączenie biokatalizatorów z katalizatorami metalicznymi (strona 17).
3. Na wzorze chemicznym katalizatora 'Shvo' obecny jest dikowalentny wodór (rysunek 6, strona 22), co wymagałoby pewnego komentarza.
4. Przy opisie syntezy kompleksu Ru(5), doktorantka napisała: „Pierwszym z nich było utworzenie związku Grignarda z 2,3,4,5-tetrafenylo-2,4-cyklopentadienonu oraz wygenerowanego *in situ* bromku fenylomagnezowego.” (strona 73). Nie jest jasne jak cyklopentadienon może utworzyć związek Grignarda.
5. Przy opisie syntezy kompleksu Ru(0), stwierdzono: „...surowy kompleks poddałam krystalizacji na zimno...” (strona 80). Czy możnaby uzyskać wytłumaczenie co konkretnie zostało zrobione?
6. Wyniki wskazują, że kompleks Ru(13) jest bardziej aktywny dla naftyłowej pochodnej (większa zawada przestrzenna) niż fenyłowej, odwrotnie niż wszystkie inne katalizatory przebadane w tej pracy (strona 92). Niestety, fakt ten nie został obdarzony żadnym komentarzem. Hipoteza dlaczego tak się dzieje byłaby mile widziana.
7. Przy opisie syntezy/modyfikacji pianek MCF znalazło się nieco enigmatyczne stwierdzenie: „Miał on na celu usunięcie nadmiaru grup hydroksylowych i pozostawienie tylko pojedynczych przyłączonych do krzemu” (strona 95). Czy możnaby to wytłumaczyć?
8. Według opisu procesu osadzania kompleksu Ru(0) na CMBC-MCF, reakcja była monitorowana za pomocą TLC (strona 98). To wymaga komentarza. Krzemionka nie będzie mobilna na żelu krzemionkowym, a użycie dużego nadmiaru kompleksu uniemożliwia prowadzenia reakcji do zaniku substratu.
9. Przy opisie aktywności kompleksu Ru(5)-CMBC-am1-MCF racemizacja dla naftyłowej pochodnej została zatrzymana po 24 godzinach. Dlaczego?

10. W podrozdziale 6.8 omawiającym analizę ilości rutenu na nośnikach heterogenicznych, doktorantka słusznie wyciągnęła wniosek: „ Sugeruje to, że struktura nosnika ma duże znaczenie.” (strona 117). Bardziej dogłębna analiza tegoż faktu byłaby wysoce wskazana.
11. W podrozdziale 6.9 opisującym DKR z udziałem kompleksu Ru(10)-CMBC-am1-MCF doktorantka użyła szeregu zasad nieorganicznych w celu aktywowania racemizacji. Próby te zakończyły się niepowodzeniem, z uwagi na słabą rozpuszczalność tych związków w rozpuszczalnikach organicznych. Dlaczego nie zastosowano soli tetraalkiloamonowych?
12. Na stronie 121, autorka użyła terminu ‘pierścienie fenylowe’. Takowe pierścienie nie istnieją. Występują za to pierścienie benzenowe i grupy/podstawniki fenylowe.
13. Rozdział 7.2 traktuje o osadzaniu kompleksu rutenu na nanorurkach węglowych z udziałem cieczy jonowej, w tym wypadku pochodnej imidazolowej (BMIM). Dlaczego zdecydowano się na ten konkretny związek?
14. Podczas charakteryzacji powyżej wymienionego katalizatora, doktorantka prawidłowo zaobserwowała, że „... niewielka ilość cieczy jonowej prowadzi do zmniejszenia ilości przyłączonego kompleksu rutenu, jednak wpływa pozytywnie na właściwości recemizacyjne całego katalizatora.” Jest to dość istotny wynik i wymaga głębszej analizy oraz szerszej dyskusji.
15. Recenzent nie jest specjalistą w dziedzinie magnetycznego rezonansu jądrowego i nie jest na bieżąco z najnowszymi odkryciami w tej dziedzinie ale zwykle aparaty NMR nie są spektrofotometrami (strona 140).
16. Ostatnia uwaga. Może i recenzent jest staroświecki ale zamieszczanie widm NMR niedoczyszczonych czy niedosuszonych związków stanowi jednak pewną plamę na fartuchu chemika syntetyka. Przy okazji, wiele sygnałów w alifatycznej części widm przypomina, nie tyle pozostałości rozpuszczalników, co sygnały smaru silikonowego. Czy taki smar był używany podczas syntezy?

Podsumowując, pomimo tych kilku nieistotnych niedociągnięć, biorąc pod uwagę uzyskane wyniki, dorobek naukowy, ciekawą tematykę badań mogących znaleźć praktyczne zastosowanie w katalizie, doświadczenie badawcze i sprawne posługiwanie się nowoczesnymi technikami pomiarowymi, stwierdzam, że odpowiadają one wymaganiom

Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz późniejszych rozporządzeń Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 1 września 2011 r. i 19 stycznia 2018 r. Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne na Politechnice Śląskiej, o dopuszczenie Pani mgr inż. Moniki Heba do kolejnych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

Z poważaniem,

A handwritten signature in green ink, appearing to be 'Monika Heba', written in a cursive style.