



**Dr hab. inż. Jacek Grams, prof. PŁ**

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej  
Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej  
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116*



Łódź, dnia 25 lipca 2022 r.

## **RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej mgr Tomasza Berniaka pt.: „Aktywność katalityczna ugrupowań N-hydroksyftalimidowych immobilizowanych na nośnikach kopolimierowych i krzemionkowych w aerobowym utlenianiu węglowodorów alkiloaromatycznych”**

Zwiększające się zapotrzebowanie na produkty selektywnego utleniania węglowodorów w połączeniu z zaostrzającymi się normami środowiskowymi skutkują zastępowaniem aktualnie stosowanych technologii wykorzystujących typowe utleniacze (np.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) przez bardziej przyjazne dla środowiska rozwiązania polegające na wykorzystaniu tlenu molekularnego jako czynnika utleniającego. Okazuje się jednak, że utlenianie z użyciem  $\text{O}_2$  jest zazwyczaj mniej selektywne od metod angażujących powszechnie stosowane czynniki utleniające. Dlatego wyzwaniem jest opracowanie nowych katalizatorów umożliwiających efektywne utlenianie aerobowe węglowodorów w stosunkowo łagodnych warunkach. Doniesienia literaturowe wskazują, że jednym z najbardziej obiecujących rozwiązań wspomnianego problemu może być zastosowanie katalizatorów heterogenicznych, które oprócz aktywności w wielu następujących po sobie cyklach reakcyjnych charakteryzowałyby się również możliwością łatwego oddzielenia od mieszaniny reakcyjnej. Biorąc to pod uwagę Pan mgr Tomasz Berniak podczas realizacji swojej pracy doktorskiej podjął się opracowania efektywnych, heterogenicznych katalizatorów procesu aerobowego selektywnego utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych zawierających ugrupowania N-hydroksyftalimidowe

immobilizowane na nośnikach kopolimierowych i krzemionkowych. Aktywność wytworzonych katalizatorów została przetestowana w reakcji aerobowego utleniania p-metyloanizolu oraz izomerów ksylenu.

Rozprawa doktorska Pana mgr Tomasza Berniaka zawiera 230 stron i składa się z rozdziałów zawierających wstęp teoretyczny, cel pracy, metodykę badań, wyniki badań, podsumowanie i wnioski końcowe, bibliografię, materiały dodatkowe oraz spis dorobku naukowego Doktoranta.

W części teoretycznej Pan mgr Tomasz Berniak zawarł informacje na temat znaczenia oraz przebiegu procesów selektywnego utleniania związków organicznych; syntezy, właściwości i zastosowania N-hydroksyftalimidu, a także metod immobilizacji N-hydroksyftalimidu na nośnikach stałych. Lektura tej części pracy pozostawia bardzo pozytywne wrażenie. Doktorant zamieścił szczegółowy opis poruszanych zagadnień, który poparł licznymi schematami reakcji. Przedstawione rysunki są przejrzyste, zawierają bardzo przydatne informacje i zostały wykonane z niezwykłą starannością.

W części doświadczalnej Pan mgr Tomasz Berniak przedstawił szczegóły dotyczące syntezy katalizatorów przygotowanych podczas realizacji swojej pracy. Ich właściwości fizykochemiczne zostały scharakteryzowane przy użyciu takich metod jak: spektroskopia w podczerwieni (FTIR), spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), spektroskopia UV-vis-DR, dyfraktometria rentgenowska (XRD), niskotemperaturowa adsorpcja azotu, analiza termogravimetryczna (TG), analiza elementarna (EA), analiza stopnia pęcznienia oraz oznaczanie zawartości aktywnych grup N-hydroksyftalimidowych na drodze testowej reakcji hydroaminacji.

W pierwszym etapie badań Doktorant zdecydował się na wbudowanie prekursora N-hydroksyftalimidu w strukturę materiału kopolimerowego. W związku z tym monomer, ester diizopropylowy kwasu 4-winyloftalowego, został użyty w reakcji kopolimeryzacji ze styrenem i diwinylobenzenem, a następnie przekształcony w aktywną katalitycznie formę. Opracowana metoda pozwoliła trwale związać grupy N-hydroksyftalimidowe z łańcuchami węglowodorowymi przez wiązania C-C, tym samym eliminując problem nietrwałości ich połączenia z nośnikiem. Przeprowadzone testy aerobowego utleniania p-metyloanizolu (w obecności soli Co(II) jako współkatalizatora) wykazały, że najbardziej aktywne katalizatory zawarte są w grupie zsyntezowanych kopolimerów o specyficznym składzie tworzącym przekątną w macierzy badanych materiałów rozciągającą się od stosunkowo niewielkich zawartości grup N-hydroksyftalimidowych (30 % mol.) i dużego stopnia

usieciowania (9 % mol. diwinylobenzenu) do większych zawartości grup N-hydroksyftalimidowych (60 % mol.) z mniejszym stopniem usieciowania (5 % mol. diwinylobenzenu).

Analiza stabilności pracy wspomnianych katalizatorów wykazała, że wraz z przebiegiem reakcji materiały kopolimerowe ulegają stopniowej dezaktywacji w wyniku rozkładu grup diwinylobenzenu. Wyniki uzyskane za pomocą FTIR sugerują, że główną przyczyną tego negatywnego efektu jest otwarcie pierścienia imidowego prowadzące do powstania grup karboksylowych i hydroksyloaminy. Okazało się jednak, że aktywność katalizatora można przywrócić podczas procesu regeneracji, powtarzając dwa ostatnie etapy formowania grup N-hydroksyftalimidowych.

Kolejna część badań została poświęcona zastosowaniu jako nośnika katalizatorów krzemionki SBA-15. Katalizatory te Doktorant otrzymał wprowadzając etoksylanowe pochodne prekursora N-hydroksyftalimidu na powierzchnię SBA-15 (*grafting onto*) lub halogenkowe pochodne prekursora N-hydroksyftalimidu na SBA-15 modyfikowany winylotrimetoksylanem (*grafting from*) stosując reakcję sprzęgania Hecka. Dodatkowo, stosowane modyfikatory przekształcono do aktywnej postaci N-hydroksyftalimidu i zabezpieczono grupą benzylową, a następnie immobilizowano na krzemionce i odbezpieczano w jednoetapowym procesie (*grafting onto-Bn* i *grafting from-Bn*). Wykazana aktywność katalityczna w reakcji aerobowego utleniania p-metyloanizolu oraz izomerów ksyleny potwierdziła trwałość depozycji ugrupowań N-hydroksyftalimidowych na powierzchni nośnika SBA-15 w każdej z opracowanych metod. Największe aktywności odnotowano dla katalizatorów uzyskanych metodami *grafting onto* i *grafting from*.

Alternatywnym podejściem w syntezie katalizatorów opartych na ugrupowaniach N-hydroksyftalimidowych immobilizowanych na powierzchni SBA-15 była depozycja na drodze dwuetapowej reakcji szczepienia grup (4-chlorodimetylosililo)ftalowych i ich aktywacja do postaci N-hydroksyftalimidu. Dodatkowo Pan mgr Tomasz Berniak podjął próbę określenia wpływu porowatości nośnika krzemionkowego (SBA-15, MCM-41, MCM-48, SiO<sub>2</sub>) na przebieg depozycji grup N-hydroksyftalimidu. Przeprowadzone testy wykazały, że największą aktywnością katalityczną w testowej reakcji utleniania p-ksylenu odznaczał się katalizator naniesiony na MCM-41.

Oceniając rozprawę doktorską Pana mgr Tomasza Berniaka należy zauważyć, że została ona przygotowana bardzo starannie. Tabele i wykresy są czytelne oraz estetyczne wykonane. Praca zawiera jedynie niewielką liczbę drobnych błędów edytorskich (np. oznaczenia w tekście zamieszczone na 125 str. nie zgadzają się w pełni z oznaczeniami przedstawionymi

na rysunku 7-17). Rozprawę przeczytałem z dużym zainteresowaniem. Jest to związane m.in. z tym, że Doktorant potrafi we właściwy sposób zaplanować eksperymenty badawcze i przedstawić je w logicznej kolejności. Zamieszczony materiał badawczy jest bardzo bogaty. Pan mgr Tomasz Berniak zsyntezował szeroką grupę materiałów i dokonał szczegółowej charakterystyki ich właściwości fizykochemicznych oraz aktywności katalitycznej. Praca dotyczy aktualnej i ważnej tematyki związanej z opracowaniem innowacyjnych katalizatorów heterogenicznych procesu aerobowego utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych. Jej realizacja umożliwiła opracowanie efektywnych katalizatorów heterogenicznych zawierających grupy N-hydroksyftalimidowe trwale związane z nośnikiem, co uważam za znaczne osiągnięcie. Kierowany ciekawością, podczas publicznej obrony pracy, proszę Pana mgr Tomasza Berniaka o wyrażenie opinii na temat możliwości zastosowania wytworzonych katalizatorów w warunkach przemysłowych oraz komentarz dotyczący dalszych działań, które powinny zostać wykonane w celu zwiększenia skali prowadzonych reakcji. Jakie trudności należałoby wtedy pokonać?

Podsumowując, należy zauważyć, że Pan mgr Tomasz Berniak włożył bardzo dużo wysiłku w przygotowanie swojej rozprawy doktorskiej (mam tu na myśli zarówno pracę laboratoryjną jak i przygotowanie manuskryptu). Jej wysoka jakość świadczy również o dojrzałości naukowej Doktoranta. Biorąc to pod uwagę uważam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgr Tomasza Berniaka spełnia całkowicie wymagania określone w Ustawie – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.). W związku z tym, zwracam się do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego z wnioskiem o dopuszczenie Pana mgr Tomasza Berniaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.