

Prof. dr hab. inż. Jacek Lubczak
Wydział Chemiczny PRz
Al. Powstańców Warszawy 6
35-959 Rzeszów

Rzeszów, 1.10.2020 r.

Recenzja

pracy doktorskiej mgr Karoliny Fili pt.

SYNTEZA, STRUKTURA I POLIMERYZACJA NOWYCH METAKRYLOWYCH ESTRÓW TIOLOWYCH POCHODNYCH NAFTALENU

Polimery z atomami siarki stanowią zróżnicowaną pod względem budowy grupę związków wielkocząsteczkowych i stają się przedmiotem coraz większego zainteresowania ze względu na ich niektóre właściwości fizyczne jak elastyczność, duża przejrzystość optyczna, właściwości adhezyjne. Wśród tych połączeń na szczególną uwagę zasługują monomery tioakrylanowe służące jako związki wyjściowe do otrzymywania politioestrów o różnych korzystnych właściwościach użytkowych. Zrealizowana praca wpisuje się w nurt tych badań i stanowi pozytywne ich wzbogacenie. Celem pracy było otrzymanie nowych tioestrów pochodnych naftalenu opartych na reakcjach naftalenotioili z chlorkiem metakryloilu, ich kopolimeryzacja z metakrylanem metylu i styrenem, zbadanie właściwości fizykochemicznych i wskazanie kierunków ich zastosowania.

Praca jest obszerna; liczy 228 stron maszynopisu, 175 rysunków i 30 tabel oraz aż 449 pozycji literaturowych. Podzielona jest tradycyjnie na 3 główne części, WPROWADZENIE obejmujące część literaturową pracy, METODYKĘ BADAŃ I OPIS SYNTEZ, które można traktować jako część eksperymentalną i WYNIKI BADAŃ stanowiące dyskusję o uzyskanych wynikach. Ponadto praca zawiera rozdziały CEL PRACY, i LITERATURA oraz zakończona jest WNIOSKAMI wynikającymi z przeprowadzonych badań.

Moją ocenę pracy doktorskiej podzieliłem na części obejmujące tradycyjnie analizę danych literaturowych, badania eksperymentalne oraz omówienie wyników i wnioski.

W części literaturowej Pani Karolina Fila charakteryzuje szeroko tiole i polimery zawierające ugrupowania tioestrowe, zagadnienia bezpośrednio związane z realizowaną tematyką. Omawia ich strukturę, właściwości, metody otrzymywania i zastosowanie. Analiza danych literaturowych przeprowadzona została profesjonalnie, zawiera ogromną ilość cytowanej literatury i dobrze przygotowuje czytelnika do zrozumienia celu oraz zakresu badań podjętych i opisanych w dalszej części pracy.

Analiza części METODYKA BADAŃ I SYNTEZA wskazuje na bardzo obszerny zakres prowadzonych badań i wyczerpująco je charakteryzuje. Autorka wykonała i opisała bardzo wiele syntez tioli i substancji pośrednich do ich syntezy, a także odpowiednich tioestrów i ich kopolimeryzację. W rozdziale tym precyzyjnie opisuje wszystkie eksperymenty realizowane w niniejszej pracy. Następnie Autorka bardzo wnikliwie analizuje uzyskane wyniki. Dla potwierdzenia struktury wykonała widma IR, ^1H - i ^{13}C -NMR i analizę elementarną wszystkich otrzymanych związków małowcząsteczkowych i kopolimerów. Przeprowadziła oznaczenia masy molowej metodą chromatografii żelowej, a także analizę termiczną otrzymanych kopolimerów, testy twardości i pęcznienia usieciowanych kopolimerów. Wskazała możliwości ich zastosowania. Należy podkreślić, że wszystkie badania zostały zrobione z dużą starannością, szczegółowo przeanalizowane i wyczerpująco opisane. Na zakończenie Autorka zamieszcza rozdział WNIOSKI, który powinien nazywać się raczej PODSUMOWANIE I WNIOSKI, bowiem więcej tam jest treści podsumowującej a mniej wniosków.

Przy czytaniu pracy nasunęły mi się następujące pytania:

1. Na str.112 czytamy, że uzyskano wysoką wydajność polimeryzacji w zakresie 95-99%. Proszę wyjaśnić, jak obliczano wydajność polimeryzacji.
2. Str. 99. Jak wyjaśnić, że pasmo od grupy tiolowej ma tym większą wartość liczby falowej, im ta grupa znajduje się bliżej pierścienia aromatycznego?
3. Autorka analizując termogramy pisze na str.130, że na krzywej DSC występują trzy piki endotermiczne; drugiemu i trzeciemu przypisuje konkretne rozkłady termiczne, przy czym pisze, że pik drugi jest prawdopodobnie spowodowany przez depolimeryzację nienasyconych części łańcucha. Proszę wyjaśnić, skąd w kopolimerze obecność wiązań podwójnych i od czego pochodzi pierwszy pik endotermiczny w temperaturze 178°C .
4. Str.150. Autorka zbadała, że oba zastosowane tiometakrylany zmniejszają wartości średnich mas molowych w przypadku kopolimerów styrenu, a zwiększają w odniesieniu do kopolimerów metakrylanu metylu. Jak to wyjaśnić?
5. Str.163. Na rys. 156 pokazano reakcje wymiany, które doprowadziły do otrzymania tioestrów S-fenyłowych z tioestrów S-naftyłowych. Dlaczego potrzebna była podwójna wymiana? Czy nie można było przeprowadzić bezpośredniej reakcji tioestru S-naftyłowego z tiofenolem?

W pracy nie doszukałem się istotnych błędów merytorycznych z wyjątkiem drobnych uchybień, które wymienię obecnie, natomiast błędy i uchybienia edytorskie, które przedstawię, nie wymagają komentarza Doktorantki. Należy ich nie popełniać przy pisaniu następnych prac.

Uchybienia merytoryczne:

1. Niektóre nazwy związków organicznych zostały podane niezgodnie z wytycznymi dotyczącymi nomenklatury, np. izopropylan indu(III) (str.18, w.5d), fenyloizocyjanian (str.35, w.2g), 2-metylo-1-propanotiol (str.37, w.2d), 3,5-dihydroksyfenylometanotiol (str.49, w.13g; grupa hydroksylowa jest „starsza” i od niej wywodzi się nazwę), 1-butanol (str.42, w.16g) 2-merkaptobenzimidazol (str.44 w.1d i dalej na str.45 i 46) alkilotiole (str. 48, w.4g), 1-propanotiol i 1-butanotiol i dalej na str.48 w tabeli 2, nazwy tioakrylanów na str. 66, 1-bromo-2-[(etylotio)karbonylo]propan (str.66 w. 4d) naftaleno-2-ylo-metanotiol (str. 89).
2. Na str.9 czytamy: *Najbardziej rozpowszechnioną formą tioli ...są biologicznie aktywne tioestry*. Czy tioestry są formą tioli, czy to są zupełnie inne związki?
3. Str.58 w.9-12g. *...zastosowanie wolnych tioli w reakcjach polimeryzacji wymaga zabezpieczonych tioli z względu na ich niską stabilność i wysoką reaktywność w porównaniu do estrów, które można nazwać ich odpowiednikami hydroksylowymi*. Od kiedy estry są odpowiednikami hydroksylowymi tioli?
4. Str. 65, w.6g jest: *Wytwarzanie tioakrylanów przeprowadzono przez kondensację acetylenu i tioli*. To nie jest kondensacja, ale addycja!
5. Str. 97 w.10-11. Napisano: *drżanie rozciągające grupy -CH₂ pochodzące od pierścienia naftalenu..* W naftalenie nie ma grup -CH₂!
6. Autorka używa słów *sygnały lub piki* odnośnie pasm w widmie w podczerwieni (str. 97) Sygnały tradycyjnie przypisuje się widmom NMR. Z kolei słowo *piki* używane jest w analizie chromatograficznej. Ponadto na str. 97 Autorka pisze o długościach fal podając jako jednostkę cm⁻¹. To nie jest jednostka długości fali, a to, co analizuje Autorka nie jest długością fali!
7. Str. 54 w14g. - Co to jest *natywna ligacja chemiczna*?

Przedstawione tu uwagi nie umniejszają jakości wykonanej pracy. Autorka włożyła w wykonanie pracy wiele wysiłku. Zapoznała się z zagadnieniami specyfiki syntezy związków siarki, z wieloma technikami analitycznymi i instrumentalnymi badania struktury i właściwości otrzymywanych produktów. Wykazała się umiejętnością poprawnej interpretacji wyników i osiągnęła znaczące wyniki w syntezie politioestrów metakrylanowych i ich kopolimeryzacji nie tylko w zakresie badań podstawowych ale i aplikacyjnych. Zgromadzenie tak dużego materiału doświadczalnego wymagało cierpliwości, dokładności i wielu umiejętności.

Podsumowując, uważam, że Pani mgr Karolina Fila zaprezentowała interesującą pracę, stanowiącą wartościowy przyczynek do chemii tiopolimerów. W ten sposób udowodniła

swoje kwalifikacje i przygotowanie do samodzielnej pracy naukowo-badawczej. Jej dorobek naukowy nie budzi wątpliwości. Wyniki swoich badań przedstawiała na wielu konferencjach naukowych krajowych i zagranicznych oraz publikowała w czasopiśmie o randze międzynarodowej. Brała również udział w dwóch projektach badawczych.

Moim zdaniem praca doktorska Pani mgr Karoliny Fili w pełni odpowiada wymogom ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym. Postuluję więc przyjęcie omawianej rozprawy i dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Błędy językowe, których należy w przyszłości nie robić:

1. W pracy Autorka pisze o połączeniach disiarczkowych (np. str. 9) i dipodstawionych pochodnych (str. 33, w.6d). Wg poprawnej polszczyzny powinno być: pochodne dwusiarczkowe i dwupodstawione. Nomenklatura chemiczna podaje zasady tworzenia nazw **konkretnych** związków chemicznych z użyciem liczebników di- tri- itp. Nie należy przenosić tych zasad do nazw potocznych od lat przyjętych w języku polskim; a więc mamy np. związki dwufunkcyjne a nie difunkcyjne, itp.
2. Autorka bardzo szanuje tabelki i rysunki zamieszczone w pracy, bo pisze je zawsze z dużej litery.
3. W pracy Autorka często pisze, że związek, substancja itp. *posiada*. Czasownik *posiadać* oznacza *mieć coś na własność* i dotyczy osób, zatem związki chemiczne, cząsteczki itp. nie mogą posiadać ale mogą mieć, charakteryzować się lub wykazywać.
4. Po tytułach (tabel i rysunków) nie daje się kropek.
5. Autorka często używa przymiotników wysoki, niski do opisanie jakiejś właściwości, która powinna być mała albo duża, np. wysoce restrykcyjne warunki, wysoka wydajność (str. 34), niższe szybkości (str. 35), niska stabilność, wysoka reaktywność (str.58) itp.
6. Na str. 10 Autorka pisze, że *polimery zawierające siarkę są* interesujące ze względu na ich *niespotykane właściwości*, ale nie pisze, jakie to są właściwości.
7. Na str.14 zamieszczono kolorowe zdjęcia warzyw, w których występują alifatyczne tiole, aby przypomnieć czytelnikom jak wygląda kiszona kapusta, jajka, cebula itp. Zupełnie niepotrzebnie, my to jeszcze pamiętamy!
8. Str. 15 w 2g napisano nieprecyzyjne zdanie: *Grupę tiolową –SH można opisać jako siarkowy analog alkoholu*; powinno być: tiol, a nie grupę –SH można opisać jako siarkowy analog alkoholu
9. Str.20 w.3g – jest : *rozszczepienie jomu wodorkowego* , powinno być: odszczepienie

10.Str.30 w.2g. *Kannan i wsp. zastosowali zmodyfikowane glinki bentonitowe do katalizowania reakcji tioli z chlorkami benzylu. Ile jest chlorków benzylu?*

Nieprecyzyjne lub niefortunne sformułowania:

- str. 20 w.7-8d: *Homolizę wiązania –S-H w tiolach można przeprowadzić za pomocą efektu fotochemicznego....*
- str.39 w.10-11 g. *Inny sposób powstawania grupy tiolowej przy użyciu H₂S polega na jego dodaniu do wiązań wielokrotnych C=O, C=S i C=C.*
- str. 52 w.8g i 12g. *Napisano: rodnik umiejscowiony na atomie węgla; powinno być: niesparowany elektron na atomie węgla i dalej: ten rodnik nie jest w stanie się rozmnażać!*
Całe szczęście, wystarczy nam COVID!
- str.53 w.12g. *..polimery tiol-en cieszą się dużym zainteresowaniem*
- str.55 w. 1-3g *...sklasyfikowali politioestry jako nową klasę dynamicznych, kowalencyjnych polimerów, potencjalnie przydatnych w wielu zastosowaniach, w tym naśladujących bioma-kromolekuł oraz w tworzeniu iniekcyjnych organozoli lub hydrożeli.*
- str.56 w.14-16d - *...biomagnetyty ..mają szybka kinetykę sorpcji i można uzyskać większą niż 90% szybkość usuwania jonów*
- str.58 w.3-4 g *Materiały.. doprowadziły do różnych zastosowań*
- str.58 w.14d. *W ciągu ostatnich kilku lat różnorodność tioestrow stała się szeroko dostępna*
- str.63w.3g. *Liczne badania opracowały reaktywność tioestrów w porównaniu do oksoestrów*
- str.68 jest: *MgBr*
- str.69 w.23 g. *Co to znaczy, że „wprowadzenie tioestrów lub grup tiolowych (do polime-rów) zapewnia makromolekułom wyjątkowe funkcje?*

