

Prof. dr hab. Zbigniew Szewczuk
Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel.: +48-71-3757212
e-mail: zbigniew.szewczuk@chem.uni.wroc.pl

Wrocław, 2020-10-11

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Mohammeda Al-sharafiego
zatytułowanej „Kinetics and product's yield of mono and sesquiterpenes
secondary organic aerosol (SOA) components in the aqueous phase
reactions with ozone and OH radicals”**

Dokładne poznanie składu i przemian chemicznych zachodzących we wtórnym aerozolu atmosferycznym jest niezbędne dla zrozumienia oddziaływania poszczególnych jego składowych na ekosystem. Dlatego w wielu ośrodkach badawczych na świecie intensywnie rozwijane są badania nad fizykochemią tworzenia wtórnego aerozolu atmosferycznego. Pan mgr Mohammed Al-sharafi włączył się w nurt tych badań i pod kierunkiem prof. dr hab. Tomasza Gierczaka wykonał pracę doktorską poświęconą badaniu kinetyki oraz mechanizmu utleniania wybranych terpenowych składników wtórnego aerozolu organicznego powstającego w wyniku utlenienia limonenu i β -kariofilenu. Tematyka badawcza przedstawiona w recenzowanej pracy doktorskiej jest więc aktualna i ważna z naukowego punktu widzenia.

Praca doktorska mgr. Mohammeda Al-sharafiego została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Napisana jest w języku angielskim, zawiera 214 stron i składa się z następujących rozdziałów: streszczenia pracy w języku polskim i angielskim (*Abstract*, po jednej stronie), celu badań (*Aim of this study*, jedna strona), wstępu (*Introduction*, 72 strony), części eksperymentalnej (*Experimental*, 31 stron), wyników i dyskusji (*Results and discussion*, 73 strony) oraz podsumowania i wnioski

(*Summary and conclusion*, 4 strony). Rozprawę kończy lista skrótów, lista publikacji i prezentacji konferencyjnych Autora (*Conferences and publications*) oraz spis cytowanej literatury (*References*, 276 pozycji). W pracy zachowana jest właściwa proporcja między częścią literaturową i częścią badawczą. Układ rozprawy doktorskiej mgr. Mohammeda Al-sharafiego i struktury podziału jej treści należy uznać za prawidłowe. Odpowiadają one wymogom formalnym stawianym rozprawom doktorskim z chemii.

We wstępie Rozprawy Autor przedstawił podstawowe informacje na temat chemii atmosfery i aerozolu atmosferycznego, ze szczególnym uwzględnieniem chemii wtórnego aerozolu. Następnie omówił występowanie ozonu i jego reaktywność oraz zachodzące w atmosferze reakcje utleniania z udziałem ozonu i rodników hydroksylowych, i tworzenie wtórnego aerozolu atmosferycznego. Rozdział ten zawiera wiele starannie dobranych informacji naukowych, co świadczy o dużej wiedzy Autora na temat chemii aerozolu atmosferycznego i metod jego badania oraz reakcji ozonolizy i innych reakcji utleniania związków organicznych. Informacje przedstawione we wstępie Rozprawy są poparte 199 cytowaniami prac naukowych. Niewątpliwie Pan mgr. Mohammed Al-sharafi wykazał się umiejętnością prawidłowego korzystania ze źródeł literaturowych. Wprowadzając w tekście tego rozdziału doszukałem się wielu drobnych błędów literowych, lecz został on napisany językiem zrozumiałym, przez co będzie przystępny dla szerokiego grona czytelników. Rozdział ten zawiera wszystkie informacje niezbędne do wyjaśnienia celu pracy. Dlatego pozytywnie oceniam część literaturową rozprawy doktorskiej mgr. Mohammeda Al-sharafiego.

Celem recenzowanej pracy doktorskiej było zbadanie kinetyki i mechanizmu utlenienia składników wtórnego aerozolu organicznego powstających z limonenu i β -kariofilenu, za pomocą ozonu oraz rodników hydroksylowych, a ponadto określenie wydajności molowej powstałych produktów. Cel badawczy został poprawnie sformułowany i dotyczy oryginalnego tematu badawczego, który nie był wcześniej opisany w literaturze naukowej.

Dla osiągnięcia tak szeroko zakreślonego celu pracy Doktorant wykazać się musiał znajomością i dobrą umiejętnością stosowania wielu metod badawczych, w tym:

syntezy organicznej i oczyszczania produktów, różnorodnych technik chromatograficznych, spektrometrii mas i spektroskopii NMR. Niezbędne też okazało się skonstruowanie i wykorzystanie specjalistycznej aparatury do badań, w tym przepływowego wodnofazowego fotoreaktora.

Z kolejnych rozdziałów wynika, że badania zostały prawidłowo przeprowadzone i opisane. Doktorant bardzo szczegółowo opisał przeprowadzone doświadczenia. Wynika z nich, że zsyntetyzował kwas β -kariofilenowy w reakcji ozonolizy w fazie ciekłej z β -kariofilenu a kwas limonenowy z limonenu. Ponadto kwas limonenowy Autor otrzymał dodatkowo w wyniku fotolizy kwasu cis-pinonowego. Pewnym standardem w pracach dyplomowych z chemii jest podawanie schematów przeprowadzonych syntez organicznych. Niestety, brakuje ich w recenzowanej Rozprawie. Dlatego oczekuję, że Autor przedstawi je podczas obrony swojej pracy doktorskiej. W mojej opinii metody badawcze zostały przez Autora trafnie dobrane. Jedyne wątpliwości może budzić wybór wody, jako rozpuszczalnika do ekstrakcji hydrofobowych produktów ozonolizy.

Zsyntezowane przez Doktoranta związki chemiczne posłużyły do zbadania ich reaktywności z ozonem i rodnikami hydroksylowymi. Badania prowadzone były w fazie wodnej i w powietrzu. Dla uzyskanych głównych produktów utlenienia (w tym: kwasu keto-limononowego, keto-kariofilenowego, ozonków wtórnych oraz α -acyloksyhydroperoksyaldehidów) Doktorant wyznaczył stałe szybkości badanych przemian zarówno w środowisku kwaśnym jak i zasadowym. Uzyskane wyniki tych badań uważam za bardzo cenne, gdyż pozwolą oszacować trwałość badanych związków w atmosferze.

Doktorant wykorzystując zaawansowane techniki spektrometrii mas sprzężonej z chromatografią przeprowadził analizę składu aerozolu, powstałego w wyniku ozonolizy limonenu w reaktorze przepływowym oraz produkty utleniania kwasu β -kariofilenowego w reakcji z rodnikami OH w fazie wodnej. Zidentyfikował i przedstawił wiele związków chemicznych, które były produktami kolejnych generacji utlenienia. Ponadto zbadał wydajności molowe reakcji ozonolizy w fazie wodnej β -kariofilenu i limonenu. Z dużym uznaniem odnoszę się do tych odkryć mgr. Mohammeda Al-sharafiego.

Autor przedstawił uzyskane wyniki badań w tabelach oraz na wykresach, w tym chromatogramach i widmach MS. Prawidłowo je zinterpretował i wyciągnął właściwe wnioski. W mojej opinii, cel pracy recenzowanej Rozprawy został osiągnięty. Uzyskane przez Doktoranta wyniki badań są wartościowe i oryginalne.

Osiągnięcie tych wyników wymagało od Doktoranta przeprowadzenia wielu eksperymentów. Należy zwrócić uwagę na znużoną, ale skrupulatną optymalizację warunków procesów analizy MRM i LC-HR/MS opisaną w Rozprawie. Doprowadziło to do uzyskania wiarygodnych wyników badań. Nie mam istotnych uwag krytycznych do przedstawionej w Rozprawie interpretacji otrzymanych wyników. Uważam, że uzyskanie tak wielu wartościowych naukowo wyników było możliwe dzięki wyjątkowej pracowitości Doktoranta i Jego wysokim kwalifikacjom badawczym. Nie bez znaczenia jest też fakt, że Promotor Rozprawy, prof. dr hab. Tomasz Gierczak, jest wybitnym specjalistą i uznanym na świecie autorytetem w zakresie chemii atmosferycznej. Umożliwiło to Doktorantowi pracę w zespole naukowym posiadającym duże doświadczenie badawcze i dostęp do nowoczesnej infrastruktury badawczej, a przede wszystkim zagwarantowało wysoki poziom przeprowadzonych badań. Należy podkreślić, że część z wyników prac wchodzących w zakres rozprawy doktorskiej mgr. Mohammeda Al-sharafia została już przedstawiona w trzech bardzo dobrych pracach naukowych, opublikowanych w prestiżowych czasopismach: *Environmental science & technology* i *Atmospheric Environment*. W publikacjach tych Doktorant jest drugim autorem.

Recenzowana rozprawa została napisana na ogół poprawnym językiem angielskim. Na pochwałę zasługuje jej estetyczny wygląd. W tekście recenzowanej Rozprawy występuje sporo błędów literowych, nawet na stronie tytułowej. Niestety, niektóre z błędów utrudniają czytanie tekstu rozprawy. Z obowiązku recenzenta przedstawiam poniżej niektóre z nich:

- *Str. 31.* Wzór α -cedrenu jest niepoprawny. Ponadto podane konfiguracje wiązań podwójnych w niektórych wzorach są nieprawidłowe. Uważam też, że przedstawione wzory terpenów i seskwiterpenów powinny uwzględniać ich budowy przestrzenne.

- *Str. 66-67.* Wzory niektórych związków przedstawionych w tabeli 1.9 nie są poprawne.
- *Str. 81.* Kolejny błąd we wzorze chemicznym.
- *Str. 111.* Podpis pod rysunkiem jest niekompletny.
- *References.* Niektóre odnośniki literaturowe (np. 20 i 206) są niepoprawnie przytoczone.

Powyższe błędy nie podważają wartości merytorycznej rozprawy i nie wpływają na moją pozytywną ocenę tej pracy. W mojej ocenie mgr Mohammed Al-sharafi dał się poznać, jako kompetentny naukowiec mający dużą wiedzę i umiejętności w zakresie chemii organicznej, analitycznej i fizycznej.

Biorąc pod uwagę dużą liczbę przeprowadzonych przez Doktoranta eksperymentów, dobre opanowanie warsztatu pracy oraz prawidłową interpretację wyników badań, recenzowaną pracę doktorską oceniam wysoko. Uzyskane przez Doktoranta wyniki badań wnoszą duży wkład w rozwój chemii atmosfery. W moim przekonaniu rozprawa doktorska mgr. Mohammeda Al-sharafiego zatytułowana „Kinetics and product's yield of mono and sesquiterpenes secondary organic aerosol (SOA) components in the aqueous phase reactions with ozone and OH radicals” stanowi cenny wkład naukowy w rozwój nauk chemicznych i spełnia wszystkie wymagania określone w Ustawie o stopniach i tytule naukowym. Dlatego stawiam wniosek do Rady Dyscypliny Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie mgr. Mohammeda Al-sharafiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

2. hucari