



Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów
Polimerowych

70-322 Szczecin, ul. Pułaskiego 10
tel. (0-91) 449-4584, 449-4220

Szczecin 15.12.2024 r.

dr hab. inż. Ewa Janus, prof. ZUT

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Więclawik
pt. „Badania nad syntezą i zastosowaniem wysoce aktywnych oraz selektywnych katalizatorów
kwasowych”

wykonanej w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Politechniki Śląskiej pod
kierunkiem prof. dr hab. inż. Anny Chrobok

Badania przedstawione w recenzowanej rozprawie wychodzą naprzeciw obecnym trendom rozwoju produkcji chemicznej oraz regulacjom i wytycznym wprowadzonym m.in. przez Europejski Zielony Ład. Regulacje te skłaniają nie tylko do ochrony środowiska poprzez utylizację emitowanych zanieczyszczeń, ale także poprzez wdrażanie nowych, nisko- i bezodpadowych rozwiązań technologicznych w produkcji chemicznej, ograniczających ilość odpadów i zużytych surowców w przeliczeniu na wytworzony produkt. Istotnymi elementami nowych rozwiązań są procesy katalityczne gwarantujące maksymalną wydajność atomową jak również alternatywne, bezpieczniejsze od dotychczas stosowanych, rozpuszczalniki. Zasoby surowców i ekonomika procesu są jednak także kluczowymi czynnikami mającymi wpływ na powodzenie wdrożenia nowych rozwiązań do produkcji przemysłowej.

Dogłębna analiza tych istotnych przesłanek dla innowacyjnych rozwiązań, w pełni uzasadnia skierowanie zainteresowania na ciecze jonowe o charakterze kwasów Lewisa i kwasów Bronsteda, jako katalizatorów w syntezie związków z grupy produktów małotonazowych. Kataliza kwasowa jest powszechnie wykorzystywana w wieloetapowych ścieżkach syntezy wysokowartościowych chemikaliów a opracowanie efektywnych kwasowych katalizatorów, możliwych do zawrotu jest w nich nadal dużym wyzwaniem. W pierwszej grupie cieczy jonowych, Doktorantka trafnie wybrała triflany glinu i galu(III) w połączeniu z eterem dimetylowym polietylenoglikolu, w drugiej - protyczne ciecze jonowe oparte o kwas siarkowy(VI) oraz di- i triaminy. Doktorantka wytypowała kilka ważnych reakcji, takie jak cykloaddycja [4+2] i [3+3], jako kluczowe etapy w syntezie związków o aktywności biologicznej czy estryfikacja, prowadząca do specjalistycznych estrów o zastosowaniach w przemyśle paliwowym, kosmetycznym a także jako alternatywne rozpuszczalniki. Zbadała aktywność uzyskanych katalizatorów i możliwość zawrotu wybranych, najbardziej aktywnych układów w tych procesach chemicznych.

Uważam, że podjęta tematyka badawcza jest aktualna w świetle obecnych trendów rozwoju produkcji chemicznej i wprowadzanych regulacji a proponowane rozwiązania nowatorskie.

Ocena układu treści i formalnej strony rozprawy

Praca ma typową konstrukcję eksperymentalnych prac doktorskich. Liczy 178 stron. Na początku znajdujemy spis treści, wykaz stosowanych skrótów i akronimów oraz wstęp i cel pracy. Głównie

rozdziały rozprawy to rozdział 2 - „Część literaturowa” liczący 40 stron, rozdział 3 – „Omówienie wyników”, w którym na ponad 70 stronach przedstawiono wyniki badań i ich dyskusję a także rozdział 4 – „Podsumowanie i wnioski”. W kolejnym rozdziale 5 – „Część eksperymentalna” opisano metody i techniki analityczne stosowane w badaniach, metodykę syntezy cieczy jonowych, oraz metodyki prowadzenia reakcji z ich udziałem. W pracy wykorzystano bardzo liczną bibliografię, która liczy aż 477 pozycji. Na końcu rozprawy można zapoznać się z wykazem dorobku naukowego Doktorantki.

Do układu treści pracy nie mam zastrzeżeń, jest przejrzysty. Na uznanie zasługuje zwarty i logiczny sposób przedstawienia i opracowania wyników obszernych badań.

Doktorantka zebrała wyniki badań przede wszystkim w tabelach i zobrazowała na rysunkach. Treść pracy dopełniają liczne schematy, głównie z równaniami reakcji.

Praca pod względem edytorskim została przygotowana bardzo starannie. Zauważyłam tylko nieliczne błędy literowe i stylistyczne. Użyta terminologia, nazewnictwo, zapisy wzorów chemicznych i równań reakcji, odwołania są prawidłowe. Drobne uchybienia, które zauważyłam, a które nie umniejszają merytorycznej wartości pracy, wymieniam poniżej.

- Podawanie wartościowości glinu w nazwie jego związków nie jest potrzebne, gdyż glin jest wyłącznie trójwartościowy;

- Prawidłowa nazwa triaminy HMTA to bis(heksametyleno)triamina;

- Str. 20, w podpisie tabeli 2.2.4.2 użyto nazwę „...chloroaluminium(III) ...” zamiast „...chloroglinianowych ...”

- Str. 72, Schemat 3.1.4.3. - zarówno substrat jak i produkt jest estrem dimetylowym a nie dietylowym, jak wynika z podpisu i treści;

- Str. 114 – błędne sformułowanie określające kwas cytrynowy, jako wielowodorotlenowy zamiast polikarboksylowy;

Ocena merytoryczna rozprawy

Zasadniczym celem badań Autorki, było opracowanie nowych kwasowych cieczy jonowych jako katalizatorów, pozwalających na uzyskanie produktów wybranych reakcji z wysoką wydajnością, selektywnością i możliwych do wielokrotnego zawrotu.

W części literaturowej znajdujemy zarówno podstawowe informacje dotyczące katalizy kwasowej, cieczy jonowych, ich właściwości i metod syntezy, ale także ciekawe porównawcze oceny procesów, z udziałem cieczy jonowych, zgodnie z modelem 10Rframework. Doktorantka dokonała szerokiego przeglądu kwasowych cieczy jonowych, zarówno opartych o kwasy Lewisa jak i protocznych, opartych o kwas siarkowy(VI). Wnikliwie przeanalizowała informacje na temat sposobów wyznaczania kwasowości i licznych aplikacji tych cieczy, które są udziałem przede wszystkim Zespołu prof. Anny Chrobok. Przytoczone zostały interesujące dane dotyczące kosztów produkcji i oceny cyklu życia kwasowych protocznych cieczy jonowych, opartych o kwas siarkowy(VI). W części literaturowej Doktorantka obszernie i wieloaspektowo przeanalizowała także źródła dotyczące tzw. solwatacyjnych cieczy jonowych, odnosząc się do ich struktury, właściwości i zastosowań w roli elektrolitów, mediów reakcyjnych i katalizatorów a także dodatków modyfikujących właściwości kompozytów polimerowych i włókien.

Uważam, że Doktorantka właściwie wyważyła proporcje w doborze materiału do części literaturowej swojej pracy. Przegląd źródeł i dotychczasowych osiągnięć w podjętej przez Doktorantkę tematyce uważam za wykonany dogłębnie i kompleksowo, z niezbędnymi detalami umożliwiającymi zaplanowanie badań własnych oraz interpretację i dyskusję wyników w dalszej części rozprawy. Jestem pod wrażeniem aż 477 pozycji literaturowych, na których Autorka oparła przegląd literatury. Zarówno ta ilość źródeł jak i usystematyzowany a zarazem krytyczny sposób przedstawienia dotychczasowych osiągnięć w tematyce dysertacji, świadczą o pracowitości Doktorantki oraz umiejętności analizy i wykorzystania dostępnych informacji i wyciągania wniosków.

W badaniach własnych największym wyzwaniem Doktorantki było uzyskanie katalizatorów charakteryzujących się wysoką aktywnością i selektywnością a jednocześnie możliwych do zawrotu. W

pracy wyróżniają się dwa kierunki badań, związane z różnym charakterem kwasowym syntezowanych katalizatorów. Pierwszy dotyczy cieczy jonowych zaliczanych do tzw. solwacyjnych cieczy jonowych (SIL). Doktorantka oparła je o triflan glinu i triflan galu(III) oraz eter dimetylowy glikolu trietylenowego (G3), uzupełniając tym samym lukę w syntezie, charakterystyce i zastosowaniu tego typu połączeń w elektrochemii oraz katalizie. Z literatury znane były bowiem układy oparte przede wszystkim o chlorek glinu, który jak wiadomo charakteryzuje się mniejszą stabilnością hydrolytyczną i aktywnością od triflanu glinu, a jego aplikacje dotyczyły elektrochemii, natomiast doniesienia o zastosowaniu w katalizie były szczątkowe. Doktorantka w ramach badań otrzymała szereg połączeń o różnym udziale molowym triflanu Al i Ga(III), od 0,09 do 0,5 i większość z nich (z wyjątkiem tych najbardziej lepkich) poddała wnikliwej analizie strukturalnej za pomocą spektroskopii NMR i spektroskopii w podczerwieni FTIR. Ustaliła także ich kwasowość, wyznaczając wartości liczb akceptorowych Gutmanna. Wykazała powstawanie kompleksów heteroleptycznych i zaproponowała strukturę powstających indywiduów w zależności od udziału związku metalu, wskazując na dynamiczną wymianę ligandów zachodzącą w badanych układach. Badania te zrealizowała częściowo w ramach stażu naukowego w Queen's University Ionic Liquid Laboratories Research Centre w Belfascie. Autorka wykazała, że kwasowość Al-SILs była wyższa niż wcześniej opisanych cieczy trifloglinianowych z kationem imidazoliowym ale niższa niż dla chlorku glinu. Z kolei kwasowość solwacyjnych ILs opartych na triflanie galu(III) była wyższa zarówno od tych opartych na związkach glinu jak i cieczy opartych o chlorek galu(III) i chlorek imidazoliowy. Dane te wskazywały na potencjał katalityczny otrzymanych SILs na bazie triflanów glinu i galu(III), co Doktorantka zweryfikowała w dalszych badaniach, przeprowadzając z ich udziałem reakcje cykloaddycji [4+2] cyklopentadienu z maleinianem dietylu oraz cykloaddycji [3+3] dimetylofenolu z izoprenem. Należy podkreślić, że Autorka sprawdziła wpływ szeregu parametrów na przebieg badanych reakcji, dążąc do uzyskania jak najwyższych konwersji substratów i selektywności produktów. Przeanalizowała wpływ ilości katalizatora, zawartości w nim soli metalu, a także czasu i temperatury reakcji. Ustaliła, że SIL oparta na triflanie glinu ($x=0,33$) gwarantuje najlepsze rezultaty w modelowej reakcji cykloaddycji [4+2], natomiast oparta na triflanie galu(III) - w reakcji cykloaddycji [3+3]. Autorka skutecznie przeprowadziła także kilkukrotny zawrót wytypowanych katalizatorów w tych reakcjach.

Doktorantka, oprócz właściwości katalitycznych, wykazała także możliwość zastosowania SIL opartych na triflanie glinu, jako elektrolitów, z myślą o wykorzystaniu w bateriach, w miejsce soli litu. W świetle ograniczonych zasobów litu, przy jednocześnie rosnącym zapotrzebowaniu na urządzenia magazynujące energię jest to nowatorskie podejście, o strategicznym znaczeniu, za którym przemawiają także względy bezpieczeństwa. Badania te wykonano wspólnie z zespołem prof. MacFarlana z Uniwersytetu Monash w Australii a uzyskane wyniki jasno wskazywały na duży potencjał zaprojektowanych Al-SIL w obszarze elektrochemii.

Drugi zakres badań Doktorantki obejmował protyczne cieczy jonowe oparte o kwas siarkowy(VI) i wybrane di- oraz triaminy, takie jak 3-dimetyloamino-1-propyloamina (DMAPA), 1-(3-aminopropyl)imidazol (API), dietylenotriamina (DETA) i bis(heksametyleno)triamina (HMTA). Autorka wykazała, że charakteryzują się one wyższą kwasowością od kwasu trifluorooctowego i można je zaliczyć do superkwasów. Zastosowanie protycznych cieczy jonowych o wysokim udziale kwasu siarkowego(VI) (stosunek molowy kwas : amina od 6:1 do 9:1) okazało się szczególnie korzystne w reakcjach estryfikacji kwasów tłuszczowych i kwasu cytrynowego wybranymi alkoholami, głównie metanolem i *n*-butanolem. Doktorantka zmierzała do ustalenia najbardziej korzystnych warunków tych reakcji, w tym dokładnego wyselekcjonowania przydatności określonego układu katalitycznego do badanych procesów, ze szczególnym uwzględnieniem możliwości jego wielokrotnego zawrotu, co wymagało wielu eksperymentów i precyzji wykonania. Autorka osiągnęła wysokie wydajności i selektywności w krótkim czasie i niskiej temperaturze nie tylko ze względu na działanie katalityczne opracowanych cieczy jonowych opartych o kwas siarkowy(VI) i di- oraz triaminy, ale także dwufazowy układ reakcyjny, w którym ciecz jonowa stanowiła odrębną fazę niż produkt i pełniła rolę

rozpuszczalnika wychwytyjącego wodę, przesuwając równowagę reakcji w stronę tworzenia produktu i zwiększając szybkość i selektywność procesu.

W badaniach mgr inż. Justyna Więclawik wykorzystwała szereg metod analitycznych. Charakterystykę strukturalną otrzymanych cieczy jonowych przeprowadziła z użyciem metod instrumentalnych, które obejmowały spektroskopię NMR jąder ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{27}Al , ^{71}Ga i spektroskopię w podczerwieni FTIR. Do wyznaczenia liczby akceptorowej Gutmanna AN wykorzystwała natomiast ^{31}P NMR. Ponadto scharakteryzowała stabilność termiczną solwatacyjnych cieczy jonowych wykonując analizę termogravimetryczną. Postęp reakcji katalitycznych z udziałem cieczy jonowych monitorowała stosując metodę chromatografii gazowej. Wszystkie przedstawione metody nie budzą wątpliwości. Uważam, że metody analityczne zostały trafnie dobrane i są wystarczające do pełnej charakterystyki otrzymanych cieczy jonowych jak i kontroli procesów katalitycznych.

Recenzowana rozprawa pokazuje, że mgr inż. Justyna Więclawik rzetelnie wykonała pracę doświadczalną, wnikliwie zanalizowała i zinterpretowała uzyskane wyniki, porównując je z dostępnymi wynikami z literatury oraz formułując prawidłowo własne wnioski. Doktorantka udowodniła swoją pracę, że potrafi wprawnie i precyzyjnie prowadzić procesy, wymagające zachowania warunków bezwodnych i inertej atmosfery, zarówno podczas syntezy cieczy jonowych jak i ich aplikacji. Doskonale radzi sobie z różnymi technikami analitycznymi, niezbędnymi do charakterystyki otrzymanych katalizatorów i do kontroli badanych reakcji chemicznych.

Podczas czytania pracy nasunęły mi się pewne kwestie do wyjaśnienia, które mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na moją pozytywną ocenę całości pracy.:

1. Czy znane są Doktorantce lepkości otrzymanych i stosowanych w ramach pracy solwatacyjnych cieczy jonowych opartych o triflan glinu i triflan galu(III) i protycznych cieczy jonowych opartych o kwas siarkowy(VI)? Jakiego rzędu są to wielkości?
2. Na stronie 77 w badaniach dotyczących odzysku i ponownego wykorzystania cieczy jonowej Al-SIL ($x\text{Al}(\text{OTf})_3 = 0,33$) w reakcji cykloaddycji [4+2], Doktorantka pisze: „Katalizator ekstrahowano po każdym cyklu reakcyjnym bezwodnym toluenem, dwukrotnie przemywano, rozpuszczalnik usuwano za pomocą destylacji...”. Czy ekstrahowano katalizator toluenem czy produkty ekstrahowano toluenem? Jak dobrano rodzaj i ilość rozpuszczalnika do ekstrakcji? Jakie były straty ilości katalizatora w kolejnych cyklach? Czy wraz z produktem głównym oddzielany od katalizatora był produkt uboczny tej reakcji?
3. Czy %mol katalizatora w stosunku do substratu przeliczony był w przypadku SILs, wyłącznie na związek metalu a w protycznych ILs na kwas siarkowy(VI), czy też SILs i PILs były traktowane jako indywiduala których masa molowa była wypadkową udziałów molowych i mas molowych składników, z których je otrzymywano?
4. W jaki sposób Doktorantka zidentyfikowała uboczne produkty cykloaddycji [3+3] przedstawione na Schemacie 3.1.5.2.? Czy piki tych produktów były stwierdzane na chromatogramach mieszanin poreakcyjnych?
5. Którą z protycznych cieczy jonowych, gwarantujących ilościową wydajność estru tributyloвого kwasu cytrynowego, Doktorantka wskazywałaby jako najbardziej pożądaną z ekonomicznego i surowcowego (dostępność aminy) punktu widzenia?

Za najważniejsze osiągnięcie pracy doktorskiej mgr inż. Justyny Więclawik uważam opracowanie kwasowych katalizatorów o wysokiej aktywności i selektywności oraz możliwości zwracania dla poszczególnych rodzajów reakcji, w tym:

- opracowanie nowatorskich solwatacyjnych cieczy jonowych opartych na triflanie glinu i galu(III) oraz eterze dimetylowym glikolu trietylenowego, wraz z ich charakterystyką strukturalną;
- opracowanie warunków zapewniających najwyższą konwersję substratów i selektywność produktów w reakcji cykloaddycji [4+2] oraz [3+3] z udziałem solwatacyjnych cieczy jonowych i wykazanie możliwości zawrotu wytypowanych najaktywniejszych SILs w kilku cyklach katalitycznych;

- opracowanie warunków estryfikacji kwasów tłuszczowych i kwasu cytrynowego w układzie dwufazowym ciecz-ciecz z udziałem protycznych cieczy jonowych opartych na kwasie siarkowym(VI) oraz di- i triaminach, gwarantujących wysoką ilościową wydajność estru w kilkunastu cyklach reakcyjnych.

Rozprawa stanowi jednolite opracowanie naukowe o bogatym i wartościowym materiale doświadczalnym w zakresie nowoczesnej katalizy z udziałem kwasowych cieczy jonowych.

Wniosek końcowy

Wartość naukową pracy oceniam bardzo wysoko. Przedstawione w rozprawie badania pozwalają stwierdzić, że mgr inż. Justyna Więclawik w pełni osiągnęła nakreślone cele badawcze. Tworząc innowacyjną grupę solwatacyjnych i protycznych cieczy jonowych, otrzymała wysoce aktywne, selektywne katalizatory. Kompleksowo zbadała ich strukturę, określiła właściwości i aktywność katalityczną. Autorka wykazała się nie tylko umiejętnościami syntezy, ale także znajomością metod analitycznych i technik badawczych. Wyniki podbudowała solidną interpretacją. Rozprawa zawiera szereg ważnych elementów nowości naukowej.

Biorąc pod uwagę wartość naukową zaprezentowanej przez Panią mgr inż. Justynę Więclawik rozprawy doktorskiej nt. *„Badania nad syntezą i zastosowaniem wysoce aktywnych oraz selektywnych katalizatorów kwasowych”*, stwierdzam, że spełnia ona prawne wymogi stawiane pracom doktorskim zgodnie z przepisami art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity Dz. U. z 2017 r., poz.1798), jak również stosowne zapisy ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668). Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Justyny Więclawik do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Stwierdzam ponadto, że rozprawa mgr inż. Justyny Więclawik zasługuje na wyróżnienie. Doktorantka ma bowiem nieprzeciętny dorobek naukowy, zarówno związany z rozprawą, jak i uzyskany w innych badaniach.

*Podpisano odręcznie przez
autora*

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej

mgr inż. Justyny Więclawik

pt. „*Badania nad syntezą i zastosowaniem wysoce aktywnych oraz selektywnych katalizatorów kwasowych*”

wykonanej w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Politechniki Śląskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Anny Chrobok

Występuję z wnioskiem o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Justyny Więclawik. Rozprawa zawiera bogaty materiał doświadczalny, o dużej wartości naukowej. Ponadto mgr inż. Justyna Więclawik posiada nieprzeciętny dorobek naukowy związany z rozprawą. Dorobek ten obejmuje 5 publikacji w czasopismach z listy JCR (*Chem. Asian J., Molecules, Green. Chem., Przem. Chem. Dalton Transactions*) o łącznym IF tych publikacji wynoszącym 20,8. W czterech z tych publikacji mgr inż. Justyna Więclawik jest pierwszym autorem. Ponadto Doktorantka jest współautorem 2 patentów polskich i 3 zgłoszeń patentowych – jednego do UPRP i dwóch zgłoszeń do Europejskiego UP. Mgr inż. Justyna Więclawik posiada także w swoim dorobku rozdziały w monografiach i udział w konferencjach zarówno krajowych jak i międzynarodowych a także uczestnictwo jako stypendysta w projekcie OPUS. Godne podkreślenia są odbyte przez Doktorantkę dwa staże naukowe w QUILL Research Centre w Wielkiej Brytanii, związane z realizacją pracy doktorskiej.

*Podpisano odręcznie przez
autora*