



Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny  
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

prof. dr hab. inż. Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Więclawik zatytułowanej „Badania nad syntezą i zastosowaniem wysoce aktywnych oraz selektywnych katalizatorów kwasowych” wykonanej w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Promotorem pracy doktorskiej jest pani prof. dr hab. inż. Anna Chrobok.

Recenzja została opracowana na zlecenie Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynierii Chemicznej, dr hab. inż. Agaty Jakóbiak-Kolon, prof. PŚ, zgodnie z uchwałą Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej.

## WSTĘP

Podjęta tematyka w przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej mgr inż. Justyny Więclawik jest wysoce uzasadniona i lokuje się w tematach priorytetowych, gdyż poświęcona jest badaniu i syntezie nowoczesnych materiałów z wykorzystaniem alternatywnych systemów w postaci cieczy jonowych o projektowalnych właściwościach katalitycznych odpowiadających podstawowym typom kwasów o charakterze Lewisa i Brønsteda.

Celem badań było zastosowanie kwasowych cieczy jonowych do opracowania katalizatorów o wysokiej aktywności i selektywności, które jednocześnie będą stabilne i możliwe do regeneracji oraz wielokrotnego użycia.

Przedmiot pracy jest więc ważny i potrzebny, gdyż dotyczy poszukiwania innowacyjnych materiałów katalitycznych do zastosowania w procesach z sektora *fine chemicals*, a także przeprowadzenia oceny ich potencjału do ponownego wykorzystania. W kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym jest to dzisiaj ogromne wyzwanie, które kreuje ekologiczne podejście i przyczynia się do wdrażania bardziej efektywnych procesów chemicznych. Praca ta jest zgodna

z celami Europejskiego Zielonego Ładu oraz Agendy 2030 ONZ, które promują zrównoważoną produkcję i konsumpcję.

Zagadnienia poruszone w pracy doktorskiej są domeną naukową Zespołu Badawczego pani prof. dr hab. inż. Anny Chrobok, wybitnej specjalistki w obszarze technologii chemicznej, w tym m.in. w katalizie i wykorzystaniu cieczy jonowych w syntezie organicznej.

## **STRUKTURA ORAZ CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

Rozprawa doktorska mgr inż. Justyny Więclawik liczy 178 stron i składa się z wykazu skrótów i akronimów, wstępu i celu pracy, części literaturowej, omówienia wyników, podsumowania i wniosków, części eksperymentalnej, obszernej bibliografii (477 pozycji) oraz wykazu działalności naukowej Doktorantki. Badania przedstawione w rozprawie doktorskiej zrealizowano częściowo w ramach projektu OPUS20 Narodowego Centrum Nauki w latach 2021-2023.

Część literaturowa pracy jest bardzo dobrym wprowadzeniem do tematyki rozprawy, przedstawia aktualny stan wiedzy dotyczący katalizy kwasowej i zawiera opis:

- cieczy jonowych (ILs), metod ich otrzymywania, właściwości oraz obszary zastosowania;
- protycznych cieczy jonowych (PILs) oraz protycznych cieczy jonowych opartych o kwas siarkowy (VI);
- solwatacyjnych cieczy jonowych (SILs) i ich zastosowanie, m. in. jako elektrolity, media reakcyjne i katalizatory.

Układ dysertacji generalnie jest prawidłowy, jedyna uwaga dotyczy kolejności rozdziałów i nasuwa się pytanie - dlaczego część eksperymentalna jest po przedstawieniu podsumowania wyników badań i wniosków wynikających z pracy? Poza tym, chciałabym podkreślić, że wszystkie części recenzowanej dysertacji są przygotowane bardzo starannie, tak pod względem językowym, jak i graficznym. Zauważone usterki redakcyjne są nieliczne i nie mają wpływu na moją bardzo pozytywną ocenę recenzowanej pracy doktorskiej.

Postawiona przez Doktorantkę hipoteza badawcza pracy dotyczyła opracowania i zastosowania nowych kwasowych cieczy jonowych pełniących rolę katalizatorów, o wysokiej aktywności i selektywności, unikalnych właściwościach i dużym potencjale użytkowym w wybranych procesach chemicznych. Badania zaplanowane w ramach ocenianej rozprawy doktorskiej zostały ciekawie przedstawione na ideowym diagramie

zakresu pracy doktorskiej (1.1). Aby zrealizować postawiony cel, badania zostały podzielone na dwa główne etapy:

1. Opracowanie i syntezę nowych kwasowych cieczy jonowych o charakterze kwasów Lewisa, wraz z ich charakterystyką spektroskopową oraz zastosowaniem jako katalizatory w reakcjach cykloaddycji;
2. Syntezę wodorosiarczanowych cieczy jonowych reprezentujących kwasy typu Brønsteda oraz ich wykorzystanie w reakcji estryfikacji w podwójnej roli, katalizatorów i rozpuszczalników równocześnie.

W pracy zastosowano szereg metod badawczych, takich jak: Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR), Spektroskopię w podczerwieni (IR), Analizę termogravimetryczną (TGA), Chromatografię gazową (GC). Wykonano oznaczenie liczb akceptorowych Gutmanna (AN) oraz oznaczanie zawartości wody metodą Karla Fischera. Wszystkie syntezy solwatacyjnych cieczy jonowych wykonano w komorze rękawicowej (*glovebox*) wypełnionej argonem. Dodatkowo, kluczowym elementem pracy było, aby zaprojektowane układy katalityczne wyróżniały się stabilnością, co umożliwił ich odzysk z mieszaniny poreakcyjnej oraz wielokrotne wykorzystanie do zastosowań przemysłowych.

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano efektywne metody syntezy związków z grupy *fine chemicals*, takich jak cykloaddukty, estry kwasów tłuszczowych oraz estry kwasu cytrynowego.

## **OCENA MERYTORYCZNA PRACY**

Praca mgr inż. Justyny Więclawek koncentruje się na syntezie i zastosowaniu nowych kwasowych cieczy jonowych jako katalizatorów. Badania pokazują duży potencjał aplikacyjny w przemyśle chemicznym z sektora *fine chemicals* opracowanych katalizatorów charakteryzujących się wysoką aktywnością, selektywnością w wybranych procesach chemicznych oraz możliwością regeneracji. Najważniejsze aspekty pracy dotyczą: syntezy i charakterystyki właściwości nowych kwasowych cieczy jonowych, wysokiej efektywności katalitycznej w procesach takich jak estryfikacja i cykloaddycja, stabilności termicznej i chemicznej katalizatorów, co pozwala na ich wielokrotne użycie i regenerację po zakończeniu reakcji.

Oceniając merytorycznie wyniki i dyskusję rozprawy za najbardziej wartościowe w przedstawionej pracy uznaję:

- opracowanie wysoce aktywnych i selektywnych katalizatorów w postaci nowych kwasowych cieczy jonowych o charakterze kwasów Lewisa oraz o właściwościach kwasów Brønsteda,
- przeprowadzenie syntezy wysoko selektywnych i stabilnych układów Al-SILs i Ga-SILs w oparciu o koncept solwatacyjnych cieczy jonowych na bazie eteru dimetylowego glikolu trietylenowego z triflanem glinu(III) i triflanem galu(III) o różnych kompozycjach,
- przeprowadzenie syntezy protycznych cieczy jonowych na bazie kwasów Brønsteda w oparciu o kwas siarkowy(VI),
- wykonanie szczegółowej analizy strukturalnej otrzymanych cieczy jonowych za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{71}\text{Ga}$  NMR) oraz spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR),
- wyznaczenie wartości liczb akceptorowych Gutmanna, reprezentujących kwasowość otrzymanych układów,
- otrzymanie cieczy jonowych (Al-SILs i Ga-SILs) charakteryzujących się wysoką kwasowością, dorównującą mocą chlorkowi glinu(III),
- potwierdzenie wysokiej aktywności katalitycznej układów opartych na triflanie glinu(III) oraz triflanie galu(III) w reakcjach cykloaddycji, takich jak reakcja Dielsa-Aldera [4+2] oraz cykloaddycji [3+3] 2,4-dimetylofenolu z izoprenem,
- stwierdzenie, że triflany metali w postaci ciekłych kompleksów umożliwiają odzysk katalizatora i przeprowadzenie większej liczby cykli reakcyjnych opartych na tym samym układzie katalitycznym,
- otrzymanie protycznych cieczy jonowych o parametrach super kwasów,
- opracowanie metody syntezy specjalistycznych estrów z użyciem silnie kwasowych wodorosiarczanowych cieczy jonowych i uzyskanie wysokiej wydajności i selektywności procesu w krótszym czasie i bardziej łagodnych warunkach,
- potwierdzenie korzystnego wpływu dwufazowego układu reakcyjnego ciecz-ciecz na równowagę reakcji estryfikacji,
- wykorzystanie w reakcji estryfikacji cieczy jonowych reprezentujących kwasy typu Brønsteda w podwójnej roli, katalizatorów i rozpuszczalników równocześnie,
- przeprowadzenie eksperymentalnego doboru warunków dla reakcji cykloaddycji [4+2], [3+3] oraz estryfikacji kwasu oleinowego, kaprylowego i cytrynowego, a także wytypowanie najbardziej aktywnego katalizatora i określenie odpowiedniej ilości katalizatora dla optymalnych warunków reakcji,

- przeprowadzenie weryfikacji stabilności testowanych układów poprzez przeprowadzanie odzysku, regeneracji i wielokrotnego zawrotu katalizatorów w celu potwierdzenia ich potencjału w wybranych aplikacjach, co jest istotne z punktu widzenia gospodarki o obiegu zamkniętym.

## **PYTANIA**

1. Jakie korzyści wynikają z zastosowania cieczy jonowych jako katalizatorów w porównaniu z tradycyjnymi katalizatorami w przemyśle chemicznym? Czy są jakieś ograniczenia, które należy uwzględnić?
2. Czy zasady Zielonej Chemii były stosowane podczas syntezy i zastosowania nowych cieczy jonowych?
3. Co wyróżnia opracowane ciecze jonowe na tle innych katalizatorów kwasowych?
4. Jakie potencjalne zastosowania przemysłowe przewiduje się dla nowo opracowanych układów katalitycznych? Czy przeprowadzono jakieś wstępne badania lub testy, które potwierdzają ich przydatność w skali przemysłowej?
5. Jaka jest opinia Doktorantki dotycząca kierunku kontynuacji i rozszerzania badań prowadzonych w ramach dysertacji?

## **PODSUMOWANIE RECENZJI**

Recenzowana rozprawa mgr inż. mgr inż. Justyny Więclawek jest spójna tematycznie, dotyczy ważnej tematyki i wnosi istotny wkład w rozwój zrównoważonych technologii chemicznych, proponując innowacyjne rozwiązania w zakresie katalizy kwasowej. Wpływ przeprowadzonych badań może obejmować zarówno poprawę efektywności procesów chemicznych, jak i redukcję negatywnego wpływu na środowisko. Uzyskane wyniki mają potencjał aplikacyjny do wykorzystania w przemyśle chemicznym i do osiągnięcia celów zrównoważonego rozwoju.

Stwierdzam, że cel rozprawy doktorskiej i zakres badań zostały właściwie sformułowane i osiągnięte. Sposób prowadzenia badań, forma omówienia wyników i ich analiza, świadczą o dojrzałości naukowo-badawczej Autorki rozprawy, a uzyskane wyniki są o istotnym znaczeniu dla rozwoju dyscypliny inżynieria chemiczna.

Doktorantka posiada znaczny dorobek naukowy. Jest współautorką 6 prac opublikowanych w czasopismach z listy JCR o łącznej wartości współczynnika wpływu  $IF = 24,3$ ; 5 patentów i 2 zgłoszenia patentowe, 11 wystąpień konferencyjnych. Z pracą doktorską związanych jest 5 artykułów o łącznej wartości współczynnika wpływu  $IF = 20,8$ ; 3 patenty i 2 zgłoszenia patentowe; 2 rozdziały w monografiach oraz 7 wystąpień

konferencyjnych (3 ustne i 4 posterowe). Doktorantka odbyła staże w 2019 i 2022 r. w *Queen's University Belfast* w Wielkiej Brytanii. Uzyskała nagrody i stypendia, w tym m.in.: dla najlepszych doktorantów w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza w roku akademickim: 2019/2020, 2020/2021 oraz 2021/2022; Grant w programie projakościowym za publikację wydaną w czasopiśmie TOP10 - *Green Chemistry* - w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza w 2021 r. Brała udział w trzech projektach naukowych. Dodatkowo, pełniła funkcję Członka Rady Dziekańskiej jako reprezentantka doktorantów na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w kadencjach: 2020/2021, 2021/2022, 2022/2023. Prowadziła pokazy i zajęcia edukacyjne popularyzujące naukę oraz sprawowała opiekę nad studentami w ramach Studenckiego Koła Naukowego Chemików.

## WNIOSEK KOŃCOWY

Wyrażam przekonanie, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Justyny Więclawek zatytułowanej „**Badania nad syntezą i zastosowaniem wysoce aktywnych oraz selektywnych katalizatorów kwasowych**” spełnia całkowicie wymogi stawiane pracom doktorskim (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce; tekst jednolity: DZ.U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.) i wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o Jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wysoki poziom pracy i dużą aktywność naukową Doktorantki stawiam wniosek o wyróżnienie opiniowanej pracy doktorskiej.

## WNIOSEK O WYRÓŻNIENIE

Biorąc pod uwagę zakres, poziom oraz istotne znaczenie wykonanych badań, które spełniają wymagania stawiane bardzo dobrym pracom doktorskim oraz dużą aktywność naukową Doktorantki stawiam wniosek o wyróżnienie opiniowanej pracy doktorskiej.

Praca zasługuje na wyróżnienie gdyż:

1. Dotyczy wysoce aktualnych badań w obszarze kwasowych cieczy jonowych oraz wnosi elementy nowości w zakresie omawianej tematyki o istotnym znaczeniu dla rozwoju dyscypliny inżynieria chemiczna.
2. Zawiera obszerny i oryginalny materiał doświadczalny oparty na rzetelnych wynikach uzyskanych przy wykorzystaniu wielu technik badawczych.

3. Opracowano efektywne metody syntezy związków, takich jak cykloaddukty, estry kwasów tłuszczowych oraz estry kwasu cytrynowego.
4. Uzyskane wyniki badań i otrzymane materiały katalityczne oparte na ciecicach jonowych mają duży potencjał aplikacyjny, szczególnie w obszarze zastosowania w procesach, które wymagają wysokiej selektywności i aktywności katalitycznej, np. z sektora *fine chemicals* czy materiałów farmaceutycznych.
5. Badania zostały prawidłowo zaplanowane i wykonane, a realizacja tak szerokiego i ambitnego celu wymagała ogromnego zaangażowania i wkładu pracy Doktorantki.
6. Doktorantka posiada bardzo dobry dorobek naukowy, jest współautorką 6. artykułów; w ramach doktoratu 5. artykułów opublikowanych w cenionych czasopismach z listy JCR o łącznej wartości współczynnika wpływu tych prac  $IF = 20,8$ , 2. rozdziałów w monografiach, 3. patentów i 2. zgłoszeń patentowych, 3. wystąpień ustnych i 4. wystąpień posterowych na konferencjach naukowych.



prof. dr hab. inż. Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik