

**RECENZJA****Rozprawy doktorskiej mgr inż. Natalii Barteczko****pt.: „Badania nad zastosowaniem alternatywnych układów katalitycznych  
w metatezie olefinowej”*****Podstawowe informacje o Kandydatce***

Pani Natalia Barteczko, zwana dalej Kandydatką, po uzyskaniu tytułu zawodowego magistra realizowała badania stanowiące przedmiot rozprawy na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, pod opieką naukową prof. dr hab. inż. Anny Chrobok. Promotorem pomocniczym rozprawy była dr inż. Mirosława Grymel. Kandydatka, o ile mi wiadomo, nie ubiegała się uprzednio o nadanie stopnia naukowego doktora. Przedmiot rozprawy związany jest ściśle z doświadczeniem Pani promotor w zakresie wykorzystania cieczy jonowych w syntezie organicznej.

Kandydatka jest współtwórczynią czterech patentów oraz dwóch zgłoszeń patentowych. Jej dorobek naukowy obejmuje 11 publikacji, w tym monotematyczny cykl czterech publikacji (*Przem. Chem.*, **2020**, 99(6), 927; *Catal. Commun.*, **2023**, 177,106662; *Appl. Catal. A-Gen.*, **2023**, 661, 119226; *J. Mol. Liq.*, **2023**, 386, 122484), który wraz z patentem i zgłoszeniem patentowym stanowią podstawę przedłożonej rozprawy doktorskiej. Ponadto, Kandydatka jest autorką czterech rozdziałów w monografiach oraz uczestniczyła aktywnie w konferencjach naukowych. Kandydatka odbyła związany z pracą dokorską staż zagraniczny w Queen's University Ionic Liquid Laboratories (QUILL) Research Centre, Belfast, Wielka Brytania (14.07 – 11.08.2019 r.) jak również była wykonawcą projektu Narodowego Centrum Nauki LIDER.

***Ocena rozprawy doktorskiej***

Recenzowana rozprawa obejmuje: Wykaz skrótów i akronimów, Wprowadzenie i cel pracy (który nieco wyprzedza przegląd literatury dotyczącej tematu rozprawy), Przegląd literaturowy, Omówienie wyników, Podsumowanie i wnioski, Część eksperymentalną, Bibliografię zawierającą 265 cytowań, Stosowane odczynniki oraz Wykaz dorobku naukowego.

Rozprawa nie zawiera streszczenia w języku polskim i angielskim. Zostały jednak zachowane właściwe proporcje pomiędzy przeglądem literaturowym a pozostałymi elementami rozprawy.

Wprowadzenie w zwięzły sposób ujmuje znaczenie metatezy olefinowej jako przemysłowo istotnej reakcji chemicznej, zwłaszcza w produkcji polimerów i produktów chemicznych. Zatem tematyka rozprawy wpisuje się bardzo dobrze w zagadnienia związane z dyscypliną Inżynieria Chemiczna.

Cel przeprowadzonych badań został sprecyzowany poprawnie i dotyczył zaprojektowania układu katalitycznego z wykorzystaniem komercyjnie dostępnego katalizatora metatezy Hoveydy-Grubbsa II generacji (HG2) oraz cieczy jonowych (ILs), jak również ustalenia warunków reakcji metatezy, zapewniających efektywny odzysk katalizatora oraz otrzymywanie produktu finalnego z niewielką zawartością rutenu.

Przegląd literaturowy dotyczący przedmiotu rozprawy obejmuje cztery podrozdziały, a w szczególności:

- wprowadzenie do metatezy olefin,
- ciecze jonowe w metatezie olefin,
- metateza olefin w i „na” wodzie,
- kataliza heterogeniczna w metatezie olefin.

Krytyczne omówienie stanu wiedzy w powyższym zakresie napisane jest bardzo dobrze i odzwierciedla również wyniki ostatnio przeprowadzonych badań.

Omówienie wyników przeprowadzonych badań przedstawia rezultaty uzyskane w trzech obszarach:

- badania nad zastosowaniem cieczy jonowych jako rozpuszczalników w metatezie olefin,
- badania nad zastosowaniem cieczy jonowych jako surfaktantów w metatezie olefin „na wodzie”,
- badania nad zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych w metatezie olefin.

Zakres przeprowadzonych badań obejmował: wprowadzenie surowców odnawialnych jako komponentów cieczy jonowych (Bio-ILs) i rozpuszczalników głęboko eutektycznych (DES), zastosowanie Bio-ILs oraz DES w roli alternatywnych zielonych rozpuszczalników w modelowych reakcjach metatezy olefin, określenie wpływu Bio-ILs na aktywność i możliwość zawrotu homogenicznego katalizatora metatezy oraz na przebieg modelowej reakcji metatezy i czystość

finalnych produktów, zastosowanie alternatywnych surfaktantów na bazie Bio-ILs w reakcjach metatezy prowadzonej w wodzie, immobilizację katalizatora metatezy (HG2) na nośniku nanowęglowym (MWCNT) oraz nośnikach nanowęglowych modyfikowanych ILs (SILP, SILLP) w celu utworzenia matrycy unieruchamiającej fazę aktywną, a także określenie wpływu nowych heterogenicznych katalizatorów na przebieg modelowej reakcji metatezy, czystość produktów końcowych oraz możliwość odzysku katalizatora.

Podsumowanie uzyskanych wyników doprowadziło Kandydatkę do następujących wniosków:

- zastosowanie cieczy jonowych jako rozpuszczalników w metatezie olefin wykazało, że ciecze jonowe oraz ich pochodne mogą być alternatywą dla rozpuszczalników organicznych. Ich zastosowanie pozwala na osiągnięcie wysokiej konwersji substratów, zmniejszenie zawartości Ru w produkcie oraz ograniczony odzysk katalizatora do kolejnego cyklu.
- badania cieczy jonowych jako surfaktantów w metatezie olefin doprowadziły do opracowania metody prowadzenia metatezy przy użyciu środków powierzchniowo czynnych zawierających D-glukozę połączoną z łańcuchami alkilowymi o różnych długościach (C 1 - C 16 ). Proces przebiegał w środowisku wodnym w łagodnych warunkach (25°C) i stanowi bardziej ekologiczną alternatywę dla metod wykorzystujących chlorowane lub aromatyczne rozpuszczalniki.
- zbadane heterogeniczne układy katalityczne okazały się skutecznym rozwiązaniem w reakcji metatezy pozwalającym na uzyskanie produktu z wysoką wydajnością (99%) przy jednocześnie dużo niższej zawartości Ru (85 ppm), eliminując tym samym wady prowadzenia metatezy olefin w tradycyjnych układach homogenicznych.

Jakkolwiek oceniana rozprawa spełnia wymogi badań podstawowych tym niemniej zawiera również elementy o potencjalnym znaczeniu aplikacyjnym.

Podsumowując uważam, że oceniana rozprawa doktorska napisana jest dobrze, a ilość błędów redakcyjnych i nieścisłości jest niewielka i nie odbiega od średniej w tego typu pracach. I tak na przykład, Wykaz Skrótów i Akronimów nie zawiera skrótu: rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (DES). Ponadto, dyskusyjnym jest użycie określenia „biokompatybilne ciecze jonowe (Bio-ILs)” w stosunku do materiałów (str. 6). W opinii Prof. Davida Williamsa nie ma

czegoś takiego jak materiał biokompatybilny, jest to właściwość układu typu gość – gospodarz (<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.08.035>).

### **Konkluzja**

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Natalii Barteczko stanowi interesujące opracowanie dotyczące zastosowania alternatywnych układów katalitycznych w metatezie olefinowej. Autorka wykazała się umiejętnością prowadzenia interdyscyplinarnej pracy badawczej na wysokim poziomie. Oceniając pozytywnie recenzowaną rozprawę stwierdzam, że spełnia ona wymogi stawiane pracom doktorskim określone w artykule 13-tym Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2013 r., z późniejszymi zmianami i wnoszę do Wysokiej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Natalii Barteczko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

  
Marek Kowalczyk

Zabrze, 24 października 2023 roku.