



Prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak

Poznań, 10.11.2023

R E C E N Z J A

rozprawy doktorskiej mgr inż. Natalii Barteczko

pt. *Badania nad zastosowaniem alternatywnych układów katalitycznych w metatezie olefinowej*

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Natalii Barteczko powstała w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, pod promotorstwem prof. dr hab. inż. Anny Chrobok oraz promotorstwem pomocniczym dr inż. Mirosławy Grymel. Opiniowana praca doktorska jest integralnie związana z uprawianą tematyką naukową prof. Anny Chrobok.

Doktorantka postawiła sobie za cel rozprawy doktorskiej badanie reakcji metatezy olefin w alternatywnych układach katalitycznych. Zaplanowała poszukiwanie reakcji charakteryzujących się wysoką wydajnością i selektywnością oraz niskim zanieczyszczeniem produktu katalizatorem. Modyfikacja wybranego katalizatora miała umożliwić łatwy jego odzysk z mieszaniny poreakcyjnej i zapewnić ponowne użycie w reakcji metatezy. W trakcie realizacji tego celu uwzględniała zasady zielonej chemii oraz aspekty ekonomiczne badanego procesu.

Cel pracy był realizowany w trzech sposobach prowadzenia reakcji metatezy olefin: pierwszy w obecności cieczy jonowych jako rozpuszczalników, drugi „na” wodzie w obecności cieczy jonowych jako surfaktantów, a trzeci w obecności katalizatora heterogenicznego zawierającego ciecz jonową jako matrycę wiążącą fazy aktywne.

Ostatecznym celem miało być ustalenie skutecznego układu katalitycznego zawierającego dostępny katalizator reakcji metatezy oraz ciecz jonową.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską stwierdzam, że postawiony cel został osiągnięty.

Mgr Barteczko zawarła treść swoich badań w rozprawie doktorskiej liczącej 184 stron. Rozprawa składa się z następujących części: wprowadzenia i celu pracy, przeglądu literaturowego, omówienia wyników, podsumowania i wniosków, części eksperymentalnej oraz literaturowej. Jest również zamieszczony wykaz dorobku naukowego. Na początku monografii Doktorantka zamieściła wykaz skrótów i akronimów, a na końcu stosowane odczynniki.

Doktorantka w części literaturowej dokonała wprowadzenia do metatezy olefin, omówiła ciecze jonowe w metatezie olefin, metatezę olefin oraz katalizę heterogeniczną w metatezie olefin. Ta część pracy zajmuje 60 stron, co stanowi prawie 33% całej objętości monografii. Poruszane zagadnienia zapoznają czytelnika z tematyką rozprawy doktorskiej. Dla mnie szczególnie cenne okazały się informacje odnośnie cieczy jonowych, które zostały prawidłowo zidentyfikowane i wnikliwie omówione.

Kolejnym dużym rozdziałem monografii, zajmującym 30%, jest omówienie wyników. Zakres wykonanych badań obejmował:

- otrzymanie cieczy jonowych i rozpuszczalników głęboko eutektycznych z surowców odnawialnych jako zielonych rozpuszczalników oraz zastosowanie ich w modelowych reakcjach metatezy olefin,
- określenie wpływu syntezowanych cieczy jonowych na aktywność katalizatora i ustalenie możliwości zawrotu homogenicznego katalizatora metatezy,
- ustalenie roli cieczy jonowej na przebieg modelowej reakcji metatezy oraz ustalenie czystości finalnego produktu,
- użycie surfaktantów, prekursorów syntezowanych cieczy jonowych, w reakcji metatezy prowadzonej w wodzie,

- przeprowadzenie immobilizacji katalizatora reakcji metatezy na nośnikach nanowęglowym oraz modyfikowanych cieczami jonowymi w celu utworzenia matrycy unieruchamiającej fazę aktywną.

Ostatnim etapem było zbadanie nowych heterogenicznych katalizatorów w modelowej reakcji metatezy z ustaleniem czystości produktów i możliwości zawrotu katalizatora.

Doktorantka wykonała wiele eksperymentów uzyskując bogaty materiał, który został szczegółowo opisany. Wykazała, że ciecze jonowe w reakcji metatezy zamykania pierścienia powodują znaczne zwiększenie aktywności katalizatora, poprawę wydajności i selektywności reakcji przy zmniejszeniu zawartości rutenu w produkcie oraz łatwą jego izolację i zawrót do kolejnego cyklu. Udowodniła, że ciecze jonowe, jak i ich pochodne stanowią bardzo dobrą alternatywę dla znanych rozpuszczalników organicznych.

W pracy użyto handlowych cieczy jonowych, jak i syntezowanych we własnym zakresie. Wybór cieczy jonowych był przemyślany, co wskazuje na dobre rozeznanie tej olbrzymiej grupy związków chemicznych. Zaplanowane syntezy zostały prawidłowo wykonane, a produkty dobrze zidentyfikowane. Wykorzystanie wodorotlenków amoniowych w reakcji wymiany halogenku na anion organiczny jest dobrym rozwiązaniem. Zastanawiające jest, dlaczego produkt pośredni, wodorotlenek amoniowy, nie był użyty jako ciecz jonowa w wykonanych badaniach.

Mgr Barteczko syntezowała dużą grupę związków organicznych. W recenzowanej pracy zabrakło informacji, które związki są nowe oraz nie podano temperatur topnienia otrzymanych stałych związków. Zachęcam Doktorantkę do rozszerzenia warsztatu badawczego o pomiar temperatury topnienia.

Wyjaśnienia wymaga treść zdania ze strony 78 (4 wiersz od dołu strony): *Zobojętnianie wodorotlenku odpowiednim aminokwasem prowadzono w etanolu przez 12-48 h aż do uzyskania ciemnobrązowego osadu, tworzącego się po dodaniu $AgNO_3$.*

Prezentowane wyniki są zestawione w tabelach, w których oprócz identyfikacji eksperymentu są wymienione warunki reakcji, stopień konwersji oraz zawartość rutenu w produkcie. Jest to przemyślany i czytelny sposób przedstawiania danych eksperymentalnych.

Doktoranta podczas stażu w ośrodku badawczym Queen's University Ionic Laboratories w Belfaście syntezowała i scharakteryzowała naturalne rozpuszczalniki głęboko eutektyczne zawierające kwas cytrynowy. Wykorzystanie ich w metatezie olefin jest pierwszym doniesieniem literaturowym, co należy uznać za nowość naukową.

Podjęte badania mechanizmu katalizy micelarnej z wykorzystaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego pozwoliły zaproponować mechanizm, który został opublikowany w *Journal of Molecular Liquids*. Jest to kolejne ważne osiągnięcie naukowe Doktorantki.

Ostatnim z celów badań było unieruchomienie handlowego katalizatora zawierającego ruten na stałym nośniku modyfikowanym cieczą jonową oraz ustalenie sposobu jego prostego izolowania z mieszaniny poreakcyjnej. Przed przystąpieniem do badań wykonano modelowanie katalizatora heterogenicznego we współpracy z pracownikami z University College London oraz z Aachen University. Uzyskane wyniki stały się podstawą do opracowania heterogenicznego katalizatora reakcji metatezy. Przygotowane katalizatory zawierały imidazoliowe ciecze jonowe. Ciecze z anionem dicyjanoamidowym nie były wcześniej używane w metatezie olefin.

Otrzymane katalizatory, prawidłowo scharakteryzowane, zostały sprawdzone w modelowej reakcji, co pozwoliło wybrać z nich najaktywniejszy. Ostateczne Doktoranta w podrozdziale 3.3.6 opisała aktywność otrzymanych katalizatorów w reakcjach realizowanych w skali przemysłowej. Uzyskane wyniki są obiecujące, jest to duży sukces Doktorantki.

Mgr Barteczko w części eksperymentalnej, zajmującej 24 strony, wymienia stosowane metody i techniki analityczne, opisy syntez cieczy jonowych oraz rozpuszczalników głęboko eutektycznych, procedury prowadzonych reakcji metatezy oraz opracowaną procedurę oczyszczania produktów przeprowadzonych reakcji metatezy. Jest to bardzo dobrze opisana część monografii.

Zamieszczone opisy pozwalają na odtworzenie wykonanych badań, a wybrane techniki analityczne są poprawne, na dobrym światowym poziomie.

Cytowane piśmiennictwo zostało zestawione w oddzielnym rozdziale zatytułowanym *Literatura*. Łącznie cytowane są 265 pozycje w sposób profesjonalny. Wybór publikacji jest uzasadniony. Zauważyłem przesunięcia cytowanej literatury. Na stronie 26 cytowana pozycja 97 odpowiada faktycznie pozycji 98 w spisie literatury. Podczas szczegółowego sprawdzania literatury natrafiłem na pozycję 127 z roku 1893. Czy Doktorantka miała dostęp do tej publikacji?

Użyte w monografii nazewnictwo związków chemicznych jest zgodne z obowiązującymi kryteriami, jedynie pojawił się dwutlenek węgla zamiast ditlenku węgla, na stronie 100 ten sam podstawnik jest raz nazwany dodecyloyowym, a za chwilę lauryloyowym. W tabeli 3.7. amoniowym cieczom jonowym przypisany został skrót [mim] stosowany dla imidazoliowych cieczy jonowych. Zauważyłem również podwójne oznaczanie czasu – raz jest h, a raz godzina.

Doktorantka udowodniła, że potrafi planować eksperymenty, budować stanowiska badawcze i współpracować ze specjalistami z różnych dziedzin, a więc samodzielnie prowadzić prace naukowe.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska jest oryginalnym osiągnięciem badawczym, o znaczeniu zarówno podstawowym, jak i technologicznym. Rozprawa spełnia wymagania ustawy w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych, wobec czego przedstawiam Radzie Dyscypliny Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej wniosek o dopuszczenie mgr inż. Natalii Barteczko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.





Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Natalii Barteczko

Biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny recenzowanej pracy oraz skuteczne zaprojektowanie i wykonanie obszernych badań, wnioskuję o jej wyróżnienie.

Oryginalności naukowe, które wychwyciłem w recenzowanej pracy to:

1. Wykorzystanie syntezowanych naturalnych rozpuszczalników głęboko eutektycznych w metatezie olefin.
2. Opracowanie mechanizmu katalizy micelarnej w reakcji metatezy zamykania pierścienia diallilomalonianu dietylu.
3. Opracowanie heterogenicznego katalizatora zawierającego ciecz jonową z anionem dicyjanoamidowym i sprawdzenie go w reakcji metatezy.

Ponadto za dużego sukces technologiczny Doktorantki uważam opracowanie heterogenicznego katalizatora aktywnego w reakcjach metatezy realizowanych w skali przemysłowej.