



Wrocław, 19.04.2017

prof. dr hab. Anna Trzeciak

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Karoliny Matuszek pt. „Badania właściwości katalitycznych kwasowych cieczy jonowych w modelowych procesach chemicznych”

Mgr inż. Karolina Matuszek wykonała pracę doktorską pod opieką promotorską dr hab. Anny Chrobok, prof. Pol. Śl., na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Część badań eksperymentalnych była zrealizowana przy współpracy z zespołem kierowanym przez prof. K. Seddona w centrum QUILL w Belfaście, gdzie doktorantka przebywała na miesięcznym stażu. Współpraca była kontynuowana także później, co znajduje odzwierciedlenie we wspólnych publikacjach.

Praca doktorska oparta jest na monotematycznym cyklu złożonym z pięciu publikacji, z których cztery ukazały się w bardzo prestiżowych czasopismach o wysokich współczynnikach wpływu, Green Chemistry i Catalysis Science & Technology. Te publikacje zawierają oryginalne wyniki badawcze. We wszystkich pracach mgr inż. K. Matuszek jest pierwszym autorem, co wskazuje na jej znaczący udział w ich powstaniu. Załączone oświadczenia dodatkowo wzmacniają to stwierdzenie, nie pozostawiając żadnych wątpliwości co do zasadności wyboru publikacji do pracy doktorskiej. Piąta publikacja, w języku polskim, ukazała się z czasopiśmie Przemysł Chemiczny i ma charakter pracy przeglądowej. W tej pracy, napisanej przez doktorantkę wspólnie z panią promotor, przedstawiono technologiczne zastosowania kwasowych cieczy jonowych w syntezie organicznej. Artykuł jest równocześnie bardzo dobrą prezentacją uzyskanych w pracy doktorskiej wyników na tle danych literaturowych. Należy podkreślić, że wyniki te przedstawiają się w tym kontekście bardzo dobrze i wnoszą istotne elementy nowości naukowej. Ponadto, protonowe ciecze jonowe otrzymane w tej pracy są już przedmiotem współpracy z firmami przemysłowymi, co najlepiej potwierdza ich wysoki potencjał aplikacyjny.

Wytworzenie cieczy jonowych i ich stosowanie wiąże się ciągle z dość wysokimi kosztami. Dlatego pozytywnie oceniam fakt, że doktorantka przeanalizowała aspekty ekonomiczne związane z ewentualnymi aplikacjami badanych przez siebie związków stawiając sobie za cel otrzymanie niedrogich cieczy jonowych o kwasowych właściwościach.

W kolejnych rozdziałach przedstawiono obszernie streszczenia publikacji stanowiących rozprawę doktorską. Same publikacje zostały już ocenione przez specjalistów i wydane w czasopismach o bardzo wysokiej randze, co potwierdza ich wysoki poziom naukowy. Opracowane przez doktorantkę wprowadzenie umożliwia całościową ocenę wyników uzyskanych podczas realizacji doktoratu. Widać, że wybór tematu był bardzo dobrze przemyślany, a skupienie uwagi na kwasowych cieczach jonowych było jak najbardziej uzasadnione możliwością ich praktycznego zastosowania w przemyśle. Doktorantka w sposób przekonujący przedstawiła zalety kwasowych cieczy jonowych jako katalizatorów w syntezie organicznej w porównaniu z klasycznymi kwasami. W tym kontekście ważnym etapem badań była, w mojej ocenie, immobilizacja cieczy jonowych na nośniku krzemionkowym o strukturze hierarchicznej. W ten sposób uzyskano materiał, który można łatwo odzyskać po użyciu i zastosować ponownie jako katalizator w reakcji Dielsa-Aldera. Wprawdzie aktywność katalityczna obniżała się po czwartym cyklu, co uzasadniono stratami chlorku galu, ale w sumie wykonaną próbę można uznać za udaną. Doktorantka zauważyła także, że w systemie przepływowym katalizator mógłby działać dłużej, chociaż takich prób na razie nie wykonała. Nasuwa się pytanie, jakie ewentualnie modyfikacje nośnika lub cieczy jonowej mogłyby zwiększyć trwałość katalizatora bez straty jego aktywności w badanej reakcji.

Wśród nowych związków otrzymanych przez doktorantkę zwróciły moją uwagę boreniowe ciecze jonowe, zawierające boreniowy kation i chlorometaliczne aniony. To bardzo interesujące związki, w których właściwości kwasu Lewisa wykazuje zarówno kation jak i anion. Stosując te związki w modelowej reakcji Dielsa-Aldera uzyskano wyraźną zależność aktywności katalitycznej od liczby akceptorowej (AN). Zależność ma nieliniowy charakter, a najsłabszymi katalizatorami okazały się 3 ciecze jonowe o $AN \leq 125$. W odpowiedniej publikacji stwierdzono, że to kation boreniowy ma decydujący wpływ na efektywność reakcji, niezależnie od anionu. Szkoda, że ta myśl nie została rozwinięta w opracowaniu zamieszczonym w pracy doktorskiej. Intrygująca jest na przykład znaczna różnica aktywności związków 7 i 8, które mają takie same kationy.

Parametry strukturalne wszystkich otrzymanych związków zostały starannie wyznaczone przy zastosowaniu metody pomiaru przesunięć chemicznych adduktów z OP(OEt)_3 w widmach ^{31}P NMR. Uzyskanie tych danych stanowi istotny wkład do dziedziny wiedzy o cieczach jonowych. Przedstawione przez mgr inż. K. Matuszek charakterystyki cieczy jonowych będą służyły także innym autorom w planowaniu ich zastosowań. Na bardzo pozytywną ocenę zasługuje ułożenie szeregu cieczy jonowych według wartości liczb akceptorowych AN. Szereg ten jest bardzo przydatny, ponieważ umożliwia szybką ocenę właściwości nowych związków na tle danych literaturowych.

Ciekawą i wartościową propozycją jest wprowadzenie ciekłych kompleksów metali na bazie GaCl_3 jako katalizatorów reakcji alkiłowania Friedla-Craftsa. W pracy wykazano, że związki te mogą skutecznie zastąpić stosowane w przemyśle katalizatory fluorowane. W modelowej reakcji alkiłowania wartości TOF uzyskane dla ciekłych kompleksów i GaCl_3 okazały się podobne i równocześnie wyższe niż dla cieczy jonowych. Zebrane dane pokazują wpływ różnych parametrów reakcji na przebieg reakcji alkiłowania, w tym na przykład zależność między czasem potrzebnym do uzyskania pełnej konwersji a rodzajem liganda w kompleksach chlorogallanowych. Ponadto zaobserwowano wpływ parametrów reakcji na jej selektywność. Zgadzam się z wnioskiem opartym na danych przedstawionych w Tabeli 8, że ciekłe kompleksy galu są atrakcyjnymi katalizatorami reakcji alkiłowania Friedla-Craftsa, szczególnie w porównaniu ze znanymi katalizatorami przemysłowymi. W Tabeli 8 do porównania wykorzystano dwa parametry opisujące warunki reakcji, czyli temperaturę i stosunek molowy benzen-olefina oraz selektywność do 2-fenylalkilobenzenów. Nasuwa się pytanie w jaki sposób uwzględnienie większej liczby danych dotyczących aktywności i kinetyki reakcji wpłynęłoby na przedstawione porównanie.

W konkluzji, rozdział pracy pt. "Omówienie wyników" oceniam jako bardzo dobrze przygotowany. Pozwala on zapoznać się z najistotniejszymi wynikami zebranymi w trakcie badań a także ocenić ich znaczenie naukowe i praktyczne. Zasadny jest także podział tego rozdziału na cztery części i oparcie każdej z nich na odpowiedniej publikacji. Fragmenty tego rozdziału są w wielu miejscach mocno zbieżne z tekstami publikacji co można zrozumieć, ponieważ publikacje zostały dobrze przemyślane i przygotowane z wielką starannością.

Pracę doktorską mgr inż. Karoliny Matuszek oceniam jako wyróżniającą ze względu na wysoki poziom naukowy, który jest udokumentowany znakomitymi publikacjami. Doktorantka zrealizowała bardzo obszerny program badawczy, wykazując przy tym wysokie kompetencje zarówno w zakresie planowania eksperymentu jak i opracowania wyników i

formułowania wniosków. Ponadto, całkowity dorobek publikacyjny, aktywność konferencyjna i udział w projektach badawczych są imponujące na tak wczesnym etapie kariery.

Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska spełnia wszystkie wymogi stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 (Dz.U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami i wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Gliwickiej o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Matuszek do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Wnioskuję także o wyróżnienie tej pracy.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'A. W. W.' or similar, located in the lower right quadrant of the page.