



Prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
INSTYTUT TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel.(61) 665 3682 fax (61) 665 3649
e-mail : juliusz.pernak@put.poznan.pl



Poznań, 19.04.2017

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Matuszek

pt. *Badania właściwości katalitycznych kwasowych cieczy jonowych w modelowych procesach chemicznych*

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Matuszek powstała na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej, pod promotorstwem dr hab. inż. Anny Chrobok, prof. Pol. Śl.. Wykonana praca doktorska jest integralnie związana z uprawianą tematyką naukową Pani Profesor i wpisuje się w zakres badań naukowych prowadzonych w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii.

Doktorantka postawiła sobie ambitny cel, polegający na opracowaniu wysoce aktywnych katalizatorów w postaci kwasowych cieczy jonowych i ciekłych kompleksów metali LCCs (ang. *liquid coordination complexes*) dla procesów estryfikacji, cykloaddycji i alkirowania.

Jako modelowe reakcje wybrała: estryfikację Fischera, cykloaddycję Dielsa-Aldera i alkirowanie Friedla-Craftsa. Wykorzystanie cieczy jonowych jako katalizatora oraz medium reakcji uważam za uzasadnione, wpisuje się w trendy badań nad nowymi technologiami.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską stwierdzam, że postawiony cel został osiągnięty na wysokim światowym poziomie naukowym.

Mgr Karolina Matuszek zawarła treść swoich badań w monografii, będącej zbiorem publikacji, związanych tematycznie z rozprawą doktorską. Jest to nowa jakość pracy doktorskiej, zgodna z obowiązującymi przepisami, którą gorąco popieram.

W monografii, oprócz załączonych pięciu publikacji zawarte są trzy główne rozdziały:

- I. Wprowadzenie i cel pracy
- II. Omówienie wyników
- III. Podsumowanie i wnioski.

Dodatkowo zamieszczone zostały: wkład autorki, wykaz pozostałych publikacji, zestawienie patentów i zgłoszeń patentowych, komunikatów ustnych, posterów, projektów, stypendiów i staży oraz alfabetyczny spis skrótów.

Publikacje stanowiące rozprawę doktorską zostały opublikowane w następujących czasopismach: po dwie w *Green Chemistry* i *Catalysis Science and Technology* oraz jedna praca przeglądowa w *Przemśle Chemicznym*. Ranga naukowa dwóch pierwszych czasopism jest bardzo wysoka. Prace w nich zgłoszone do opublikowania są szczegółowo analizowane przez wybitnych naukowców.

W tej sytuacji moja rola jako recenzenta ogranicza się do wyszczególnienia istotnych osiągnięć naukowych.

Za najważniejsze elementy naukowe recenzowanej pracy uważam:

1. Prace nad amoniowymi cieczami jonowymi zawierającymi aniony wodorosiarczanowe. Użycie w syntezie cieczy jonowych nadmiaru kwasu siarkowego(VI) może wydawać się oczywiste, jednak określenie struktury powstałych cieczy jonowych w formie klastrów połączonych wiązaniami wodorowymi jest istotnym osiągnięciem naukowym. Opublikowana w 2014 r. w *Green Chemistry* praca zespołu Pani Promotor z prof. K. Seddon, uznawanym za twórcę cieczy jonowych, była mi znana przed

otrzymaniem pracy doktorskiej do recenzji. Treści zawarte w tej publikacji wyjaśniły moje wątpliwości dotyczące protonowych siarczanowych cieczy jonowych, ukierunkowanych na elektrolity.

Z uznaniem doceniam osiągnięcia Doktorantki w tym zakresie. Syntezowane stabilne termicznie, ciekłe w temperaturze pokojowej cieczy jonowe charakteryzowały się wysoką kwasowością. Istotnym rozwiązaniem technologicznym było ustalenie korelacji między ich właściwościami kwasowymi a aktywnością katalityczną w badanym procesie estryfikacji Fischera.

2. Otrzymanie immobilizowanych chlorometalicznych cieczy jonowych i zastosowanie ich jako katalizatorów reakcji Dielsa-Aldera. Uzyskane bardzo wartościowe wyniki zostały opublikowane w 2016 r. w *Catalysis Science and Technology*. W literaturze jest tylko jedna wcześniejsza publikacja, z 2007 r., o zastosowaniu w reakcji Dielsa-Aldera immobilizowanych chlorometalicznych cieczy jonowych.

Na ostateczny sukces miał wpływ wybór przez Doktorantkę materiału krzemionkowego o odpowiedniej powierzchni właściwej i objętości porów, otrzymanego w grupie naukowej prof. Andrzeja Jarzębskiego. Wykorzystanie dwóch chlorków: $AlCl_3$ i $GaCl_3$ jako substratu w syntezie chlorometalicznych cieczy jonowych jest dużym wyzwaniem dla chemika syntetyka. Podziwiam, jak skutecznie Doktorantka prowadziła badania z cieczami jonowymi wyjątkowo wrażliwymi na kontakt z wodą, o wysokiej lepkości i zróżnicowanej kwasowości. Uzyskane wyniki są wiarygodne i otwierają nowe możliwości w procesach technologicznych.

3. Synteza boreniowych cieczy jonowych, dopiero co odkrywanych jako superkwasów. Jest to efekt współpracy z Queen's University Ionic Liquid Laboratories (QUILL) w Belfaście. Dużym wyzwaniem badawczym było ustalenie rzeczywistych struktur

boreniowych cieczy jonowych. Wykonane badania z udziałem Doktorantki wpisują się w chemię reakcji Dielsa-Aldera, znanej od 1928 r., jednoznacznie wskazując na nowe możliwości technologiczne.

4. Synteza ciekłych kompleksów metali - LCCs. To nowa grupa kwasowych układów typu Lewisa zaprojektowanych w QUILL w Belfaście. Otrzymane zostały w wyniku zmieszania chlorków metali z ligandami. Jest to mieszanina związków jonowych z niejonowymi o kontrolowanym stosunku molowym. Przez dobór liganda można sterować rozpuszczalnością w mieszaninie reakcyjnej. Doktorantka wykazała, że ta nowa grupa katalizatorów wykazuje wysoką aktywność w procesie alkilowania Friedla-Craftsa. Bezpieczeństwo prowadzenia reakcji i możliwość opracowania technologii przyjaznej dla środowiska naturalnego zadecydowało, że praca ta została opublikowana w *Green Chemistry*.

Uzyskane wyniki przez mgr Karolinę Matuszek są oryginalnością naukową w technologii chemicznej i nowościami w obszarze cieczy jonowych.

Podczas czytania pracy szukałem odpowiedzi na dwie kwestie i prosiłbym Doktorantkę o wyjaśnienie ich podczas obrony:

1. Dlaczego pominięta została w rozważaniach gęstość i lepkość wodorosiarczanowych cieczy jonowych?
2. Jaka jest stabilność chemiczna i termiczna syntezowanych ciekłych kompleksów metali?

Praca doktorska mgr Karoliny Matuszek jest bardzo wartościową pracą naukową i technologiczną. Może służyć za inspirację nowych wartościowych prac z technologii chemicznej i cieczy jonowych. Pokazuje, jak można realizować pracę doktorską od pomysłu

do aplikacji. Mocną stroną Doktorantki jest współpraca z ośrodkiem naukowym Queen's University Ionic Liquid Laboratories (QUILL) w Belfaście.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska spełnia wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. Nr 65, poz.595 z 16 kwietnia 2003) „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” i wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Karoliny Matuszek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uzasadnienie wyróżnienia rozprawy doktorskiej

Po zapoznaniu się z uchwałą Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej Nr 185/2015 z dnia 21 października 2015 r. stwierdzam, co następuje:

Za najważniejsze elementy naukowe recenzowanej pracy uważam:

1. Syntezę, identyfikację i wykazanie wysokiej skuteczności katalitycznej wodorosiarczanowych amoniowych cieczy jonowych w reakcji estryfikacji Fischera.
2. Otrzymanie immobilizowanych chlorometalicznych cieczy jonowych i zastosowanie ich jako skutecznego katalizatora reakcji Dielsa-Aldera.
3. Syntezę boreniowych cieczy jonowych jako superkwasów i ich katalityczne działanie w cykloadycji Dielsa-Aldera.
4. Otrzymanie, charakterystykę i zastosowanie w procesie alkilowania Friedla-Craftsa ciekłych kompleksów metali.

Są to nowości technologiczne i oryginalności naukowe w obszarze cieczy jonowych.

Doktorantka posiada już liczący się dorobek naukowy, na który składa się 13 publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej, z czego 10 prac zostało opublikowanych w czasopismach o współczynniku oddziaływania powyżej trzech. Wyniki swoich badań prezentowała na

konferencjach krajowych i zagranicznych. Jedynie część tego dorobku jest włączona do pracy doktorskiej.

Analiza cytowań prac mgr Karoliny Matuszek (baza Scopus, 3.04.2017) wskazuje, że prace te są dobrze cytowane, osiągając 48 cytowań. Doktorantka ma już indeks Hirscha równy 4. Jest również współautorem jednego patentu i czterech zgłoszeń patentowych.

Na szczególną uwagę zasługuje udział w projektach badawczych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki i pracach na rzecz przemysłu Grupy Azoty spółek z Kędzierzyna-Koźła oraz Puław. Była kierownikiem dwóch grantów NCN z konkursu Preludium i Etiuda.

Przedstawione uzasadnienie upoważnia mnie do przedłożenia wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Matuszek.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Jolanta Kowalska', is written in a cursive style.