



Politechnika Wroclawska

Dr hab. Joanna Feder-Kubis, Prof. PWR  
Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Wroclawska  
ul. C. Norwida 4/6; 50-373 Wrocław  
e-mail: joanna.feder-kubis@pwr.edu.pl  
Tel. kontaktowy. 0-501-438-168

Wrocław, 29.08.2021

**Recenzja dotycząca rozprawy doktorskiej  
Pani mgr Anny Pawłowskiej-Zygarowicz  
w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora**

**Strona formalna**

Podstawą wykonania oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr Anny Pawłowskiej-Zygarowicz było pismo (165/JT/2021 z dn. 24.05.2021) Pana prof. dr hab. Macieja Kubickiego, Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w związku z uchwałą Rady Naukowej o powołanie mnie na recenzenta w postępowaniu o nadaniu stopnia doktora w dziedzinie nauk chemicznych w dyscyplinie chemia. Opinię wykonałam zgodnie z obowiązującymi aktami prawnymi (art. 13 ust. 1 *Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki*) na podstawie dostarczonej rozprawy doktorskiej.

Praca doktorska Pani mgr Anny Pawłowskiej-Zygarowicz zatytułowana „Zastosowanie reaktorów przepływowych do prowadzenia i optymalizacji procesów syntezy związków organicznych” została wykonana w Zakładzie Chemii i Technologii Związków Krzemu pod kierunkiem dr hab. inż. Marcina Śmigłaka.

Dysertacja konkretyzuje się na opisie i optymalizacji procesów chemicznych (hydrosililowania, wymiany jonowej oraz acylowania) z wykorzystaniem różnych rodzajów reaktorów przepływowych (mikroreaktor, szklana kolumna z wypełnieniem, oscylacyjny reaktor przepływowy z przegrodami oraz reaktor przepływowy z idealnym mieszaniem).

**Ocena rozprawy doktorskiej**

*Ocena poprawności struktury rozprawy doktorskiej.* Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy 218 stron, ma układ typowy dla prac eksperymentalnych i nie budzi żadnych zastrzeżeń względem poprawności struktury. Dysertacja rozpoczyna się streszczeniami w języku polskim i angielskim, po nich występuje rozdział *Wstęp* (5 stron), kolejno *Cel i Hipoteza Pracy* (2 strony) oraz *Część Teoretyczna* licząca 66 stron, która wprowadza

czytelnika w zakres badań opisanych w rozprawie. W następnym rozdziale pt. *Metodyka Pracy* Doktorantka zamieściła opis materiałów i metod (29 stron), kolejno znajdują się *Wyniki Badań i Dyskusja* (80 stron), *Podsumowanie i Wnioski* (15 stron) oraz *Literatura* (318 pozycji). Do pracy zostały dołączone dane obrazujące *Wykaz Osiągnięć Naukowych* Doktorantki. Ważną i bardzo przydatną rzeczą jest spis stosowanych oznaczeń (*Wykaz Skrótów*) oraz *Spis Ilustracji* (48), *Spis Tabel* (42), *Spis Schematów* (18), które zostały zamieszczone na początku pracy.

*Dobór tematu.* Motywację do podjęcia tematyki Autorka opisuje w pierwszej części pracy (*Część Teoretyczna*) na podstawie trafnie dobranej literatury oraz aktualnego stanu wiedzy dotyczącego reaktorów i ich zalet oraz optymalizacji procesów z wykorzystaniem reaktorów przepływowych. Kolejno Doktorantka przedstawia trzy wybrane procesy, w tym hydrosililowania, wymiany jonowej w kontekście otrzymywania cieczy jonowych oraz acylowania na podstawie reakcji Friedla-Craftsa. Część teoretyczną pracy poprzedza rozdział *Cel i Hipoteza Pracy*, w którym Pani mgr A. Pawłowska-Zygarowicz przedstawia cele pracy w sposób bardzo czytelny i komplementarny z częścią literaturową. Doktorantka zwraca uwagę na fakt, iż optymalizacja parametrów procesowych w reaktorach przepływowych jest wysoce uzasadniona (m.in. jest łatwiejsza w porównaniu z optymalizacją w reaktorach okresowych), a co najważniejsze pozwala na uzyskanie dużych ilości danych w stosunkowo krótkim czasie.

*Oryginalność hipotezy naukowej rozprawy.* Bazując na własnej wiedzy oraz korzystając z zebranych danych literaturowych Doktorantka ukuła następującą hipotezę badawczą: **Istnieje pozytywny wpływ stosowania różnego rodzaju reaktorów przepływowych na możliwość optymalizacji i intensyfikacji wybranych procesów chemicznych, takich jak: (i) hydrosililowania, (ii) wymiany jonowej oraz (iii) acylowania metodą Friedla-Craftsa.** W celu jej potwierdzenia zbadany został przede wszystkim wpływ użycia reaktorów przepływowych w miejsce typowo wykorzystywanych reaktorów okresowych na wydajności i selektywności wyżej wymienionych procesów. Doktorantka dobrała odpowiednie metody empiryczne, które umożliwiły udowodnienie postawionej hipotezy naukowej. W tym miejscu chciałabym podkreślić, iż temat i zakres badań związanych ze stosowaniem reaktorów przepływowych w celu optymalizacji procesów technologicznych jest bardzo istotny, nowoczesny oraz zgodny z obecnymi trendami zrównoważonego rozwoju. Hipoteza badawcza została sformułowana prawidłowo i świadczy o wielowątkowym podejściu do problematyki, gdyż wybrane do analizy procesy są bardzo zróżnicowane pod względem technologicznym oraz zagadnień związanych z chemią organiczną.

*Zakres i cel pracy.* W opisywanych badaniach Doktorantka wykorzystuje różnego typu reaktory przepływowe (mikroreaktor, szklana kolumna z wypełnieniem, oscylacyjny reaktor przepływowy z przegrodami oraz reaktor przepływowy z idealnym mieszaniem) do nowoczesnych metod prowadzenia reakcji i ich optymalizacji. Mając wybrane do badań układy Doktorantka konkretyzuje trzy cele pracy, a mianowicie: (I) Optymalizacja i intensyfikacja procesu hydrosililowania z wykorzystaniem mikroreaktorów wykonanych ze szkła;

(2) Przeprowadzenie wymiany jonowej w przepływie ciągłym jako usprawnionej i wydajnej metody syntezy cieczy jonowych oraz (3) Optymalizacja procesu acylowania reakcji Friedela-Craftsa z wykorzystaniem cieczy jonowych o właściwościach magnetycznych lub pełniących funkcję wydajnego nośnika halogenku metalu. W kolejnych częściach dysertacji Doktorantka omawia metody badawcze oraz uzyskane wyniki w odniesieniu do postawionej hipotezy badawczej i zgodnie z ustalonymi celami pracy.

W pierwszej części swoich badań Doktorantka z sukcesem przeprowadza proces hydrosililowania w skróconym czasie w warunkach przepływowych, w porównaniu do tego prowadzonego w warunkach okresowych. Autorka pracy słusznie konkluduje, iż intensywność mieszania ma tu kluczowe znaczenie i pozwoliła na osiągnięcie maksymalnej konwersji wiązania Si-H. Prosiłoby się w tym miejscu o obliczanie podstawowego kryterium opisującego hydrodynamikę układów poprzez wyznaczenie liczby Reynoldsa.

Jestem pod wrażeniem wyników uzyskanych w ramach syntezy organofunkcyjnych siloksanów, albowiem Autorka udowadnia, że reaktor przepływowy stanowi 'złoty środek' na zwiększenie szybkości reakcji i uzyskanie konwersji reagentów na poziomie 99% po kilku minutach trwania procesu, obniżając przy tym znacząco stężenie katalizatora i temperaturę procesu. Produkty wychodzące z reaktora jednak nadal zawierają niewielkie ilości Pt ( $10^{-4}$  do  $10^{-6}$  mol Pt / mol Si-H). Nasuwa się zatem pytanie czy Autorka rozważała możliwość podjęcia badań związanych z możliwością recyklingu katalizatora? Na walory poznawcze przeprowadzonych procesów znacząco wpłynęłoby wyznaczenie parametrów TON i TOF. Zwłaszcza parametr TOF byłby odpowiedni w celu określenia efektywności katalizatora w czasie i domnimam, że mógłby być najbardziej racjonalnym parametrem jeśli chodzi o określenie aktywności katalizatora. W pracy zabrakło opisu dotychczasowych sukcesów w procesie optymalizacji reakcji hydrosililowania. Wartościowe byłoby chociażby podanie informacji odnośnie immobilizacji katalizatorów na nośnikach stałych czy też w cieczach jonowych, które przecież stanowią bezpośrednie zainteresowania naukowe Doktorantki. Takie elementy byłyby wspaniałym wprowadzeniem do planowanych badań własnych i stanowiłyby motywację wyboru tego typu reakcji.

Kolejno Doktorantka wykonuje szereg badań w celu optymalizacji procesu wymiany jonowej w kierunku uzyskania usprawnionej i wydajnej metody syntezy cieczy jonowych. W szczególności praca konkretyzuje się w tej części pracy na opisie logicznie następujących kroków badawczych: (i) optymalizacji procesu czwartorzędowania; (ii) procesie wymiany jonowej w reaktorze okresowym; (iii) procesie wymiany jonowej w reaktorze przepływowym z wypełnieniem usypowym oraz z wypełnieniem w formie ciała stałego. Procesy prowadzone w skonstruowanym przez Doktorantkę systemie przepływu ciągłego wykazały pozytywne rezultaty wydajnościowe w szczególności dla bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowych oraz heksafluorofosforanowych cieczy jonowych. Badania procesu wymiany jonowej w systemie przepływu ciągłego są niezwykle interesujące technologicznie, ale niestety niezmiernie rzadko

opisywane w literaturze. Konstatacja tych elementów pozwala na wyrażenie bardzo pozytywnej mojej opinii podjęcia się przez Doktorantkę tego rodzaju badań.

Trzeci cel dysertacji, optymalizacja procesu acylowania metodą Friedla-Craftsa, Doktorantka realizuje poprzez otrzymanie dwóch grup cieczy jonowych (będących nośnikami halogenku metalu oraz o właściwościach magnetycznych). Kolejno proces acylowania Autorka przeprowadza w reaktorze okresowym i w reaktorach przepływowych.

*Stopień wiedzy i umiejętności prowadzenia badań naukowych.* Doktorantka posiada dostateczną wiedzę oraz odpowiednie umiejętności do prowadzenia badań naukowych. Zastosowane techniki analityczne, zaprojektowane i przeprowadzone procesy w wybranych reaktorach zostały wykonane korzystając ze znanych, nowoczesnych technik i procedur, a następnie odpowiednio przeanalizowane. Pani mgr A. Pawłowskiej-Zygarowicz w sposób swobodny przedstawia wnioski w odniesieniu do wykonanych eksperymentów. Doktorantka uzasadnia technologiczny charakter pracy, w sposób prawidłowy definiuje obszary potencjalnych zastosowań oraz ważność wykonanych badań. Ponadto podkreśla ekonomiczny i środowiskowy aspekt przeprowadzonych eksperymentów. Takie podejście jest cenne, godne wyróżnienia i nader rzadko spotykane w rozprawach doktorskich. Uważam, że Pani mgr Anna Pawłowskiej-Zygarowicz wykonując badania i kolejno je interpretując udowodniła postawioną hipotezę naukową niniejszej pracy.

*Ocena zwięzłości i poziomu edytorskiego rozprawy doktorskiej.* Należy jednoznacznie podkreślić, że dysertacja jest nader obszerna. Mam nieodparte wrażenie czytając pracę, że Doktorantka usilnie starała się zawrzeć wszelkie informacje dotyczące własnych badań i zdobytej wiedzy nie dokonując selekcji materiału. Bardzo duża ilość danych opisywanych przez Doktorantkę rzutuje w niekorzystny sposób na poziom edytorski, a tym samym rozliczne drobne błędy językowe, stylistyczne i inne drobne uchybienia, których jednak, ze względu na marginalny wpływ na całość pracy, zdecydowałam nie opisywać w mojej recenzji. Ponadto w dysertacji pojawiają się powtórzenia wątków myślowych, zwłaszcza w częściach: *Wstęp*, *Część Teoretyczna* oraz *Podsumowanie i Wnioski*, co znacząco utrudniało czytanie i recenzję pracy.

Forma paragrafu *Podsumowanie i Wnioski* budzi moje zastrzeżenia. Po pierwsze występuje opis teoretyczny, który Doktoranta potraktowała jako uzasadnienie podjęcia tematyki badawczej i ważności wykonywanych badań. Jest on nieuzasadniony w części pracy dotyczącej jej wniosków. Dodatkowo stanowi ponowne przypomnienie aspektów takich jak: znaczenie reakcji acylowania Friedla-Craftsa, czy też wykorzystania reaktorów przepływowych w procesie wymiany jonowej. Kolejno następuje obszerne podsumowanie otrzymanych wyników, które stanowi powtórzenie z sekcji *Streszczenie* oraz *Wyniki Badań i Dyskusja*, opisanych w tych częściach pracy nader wyczerpująco. Powtarzanie tych samych informacji w końcowym rozdziale jest niepotrzebne. Jednakże największe obiekcje mam do sposobu zaprezentowania wniosków, które przedstawione są w sposób nieczytelny; jest to cały szereg wniosków, których opis sięga od kilku do kilkunastu linii. W znakomitej większości te opisy

powinny znaleźć się w podsumowaniach poszczególnych podrozdziałów sekcji *Wyniki Badań i Dyskusja*, gdyż ich forma odbiega od przyjętych zasad formułowania wniosków, te natomiast winny być treściwe i zwarte. Ostatecznie rozdział *Podsumowanie i Wnioski* to aż 15 stron. Reasumując, odpowiednia segregacja informacji naukowych oraz danych własnych w sensie ważności byłaby wysoce wskazana, a część mniej istotnych wyników można było zamieścić na przykład w suplementcie, którego zabrakło w dysertacji.

*Kwestie wymagające wyjaśnienia.* Autorka opisuje klasyczną reakcję Menshutkina pomiędzy aminą (lub fosfiną) i halogenkiem alkilowym przebiegającą zgodnie z mechanizmem substytucji nukleofilowej typu  $S_N2$ . Pojawia się niezgodność w rozumieniu tego procesu, gdyż z jednej strony Doktorantka uważa, że proces czwartorzędowania według tej reakcji przebiega w łagodnych warunkach, a kolejno informuje, że warunki termiczne w większości przypadków wymagają doprowadzenia mieszaniny reakcyjnej do temperatury nieco poniżej wrzenia substratów; te dwa podejścia są często w zaprzeczeniu. Nadmienię, że ze względu na czystość produktów czwartorzędowania (nie wspomnę o aspektach zrównoważonego rozwoju) dąży się do całkowitej eliminacji stosowania podwyższonych temperatur w procesie ich otrzymywania. Natomiast reakcja Menshutkina typu  $S_N2$  jest wielokrotnie przedstawiana w literaturze jako przykład procesu czwartorzędowania przebiegającego właśnie w niekorzystnych warunkach. Ponadto reakcja Menshutkina typu  $S_N1$  jest niejednokrotnie podawana jako konkurencyjna procesowo w stosunku do tej przebiegającej z mechanizmem  $S_N2$ , również w wielu aspektach zrównoważonego rozwoju. Kolejno Doktorantka opisuje, że często proces czwartorzędowania w reakcji Menshutkina prowadzony jest bez rozpuszczalnika, a powstający produkt jest najczęściej nierozpuszczalny w pozostałościach nieprzereagowanych substratów i tworzy osobną fazę. Wszystkie te informacje są bardzo uogólnione i unikałabym takich skrótów myślowych, gdyż prowadzą do błędnego rozumienia omawianego procesu i charakterystyki otrzymywanych związków. Zwłaszcza, że w najnowszej literaturze (ostatnie 10 lat) podanych jest wiele przykładów potwierdzających nieprawidłowość takiej interpretacji. Natomiast Autorka powołuje się w tym aspekcie na prace z lat 2000-2010. Czy Doktorantka mogłaby ustosunkować się do niniejszych spostrzeżeń?

Reakcje 1-oktenu, eteru alilowo-glicydyłowego czy też 3-allyloksy-1,2-propanodiolu z 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem (HMTS), które zostały wybrane przez Doktorantkę do optymalizacji procesowych są typowymi, modelowymi reakcjami hydrosililowania. Czy stosując bardzo efektywny katalizator Karstedta oraz podwyższoną temperaturę nie należy założyć, już na etapie projektowania procesu, uzyskania wysokiej konwersji reagentów, niezależnie czy zastosuje się reaktor okresowy czy też przepływowy? Nasuwa się tym samym sugestia, by Autorka podjęła próby hydrosililowania bardziej wymagających reagentów, które nie byłyby tak oczywistym wyborem jak te, które zostały wykorzystane i są od lat eksploatowane w każdej możliwej konfiguracji. Mam tu na myśli takie próby hydrosililowania, których reaktywność w układach okresowych jest naprawdę ograniczona. Czy może Doktorantka wykonywała takie eksperymenty?

Nawiązując do tematu pracy związanego z optymalizacją procesów chemicznych ewidentnym niedociągnięciem jest brak zastosowania aparatu matematycznego, który wydaje się być naturalnie narzucony przy tak sformułowanym temacie dysertacji, hipotezie badawczej i celach. W pracy powinny zostać jasno określone równania modelowe, liczby kryterialne oraz funkcje celu, które pozwoliłyby na poszukiwanie optymalnych warunków prowadzenia reakcji w danym zakresie parametrów procesowych. Minimalnym wymaganiem byłoby wyznaczenie liczby Reynoldsa przynajmniej dla układów homogenicznych prowadzonych procesów, zwłaszcza, że Doktorantka akcentuje istotne znaczenie intensywności mieszania na efektywność procesów. Pozwolę sobie w tym miejscu na uwagę, iż „intensywności mieszania” poprzez podawanie liczby obrotów ma tylko i wyłącznie zastosowanie dla danej konfiguracji reaktora. Przechodząc do efektu mieszania (punkt 5.1.4. w części pracy dotyczącej *Optymalizacji reakcji hydrosililowania*) Autorka pisze „(...) zwiększając objętość całkowitą reaktora przepływowego i jednocześnie zwiększając prędkości przepływu (aby czas przebywania reagentów w reaktorze pozostał bez zmian), nie zaobserwowano zwiększenia konwersji, co jak już wcześniej wspomniano, wskazuje na wyeliminowanie efektów dyfuzji.” Taka argumentacja wskazuje, że uzyskano te same lub zbliżone warunki hydrodynamiczne, gdyż można uznać, że stosunek objętościowego natężenia przepływu do objętości reaktora był taki sam. W takim przypadku zwiększenie konwersji byłoby co najmniej zaskakującym zdarzeniem. Oczekiwać by można nawet spadku konwersji, ze względu na efekt skali oraz gorszą dyssypację energii.

Doktorantka przeprowadziła szereg reakcji otrzymywania cieczy jonowych, które wymagają wyjaśnień. (1) W procesie oczyszczania halogenkowych czwartorzędowych soli amoniowych Doktorantka podaje, iż wykonywała rekrytalizację. Czy mogę prosić o dokładniejsze wyjaśnienie niniejszej kwestii? W szczególności interesuje mnie czy Doktorantka zmieniała układ zastosowanych rozpuszczalników i jak ponowne krystalizacje wpłynęły na poziom czystości otrzymanych soli (rozumiem, że takie analizy były wykonane stosując chromatografię jonową)? (2) Bardzo proszę o sprecyzowanie przebiegu procesu wymiany jonowej wraz z oczyszczaniem produktu w reaktorze okresowym. Doktorantka podaje, iż proces przeprowadzała w rozdzielaczu w układzie dichlorometan/woda. Po 5 minutach wytrząsania i rozdzieleniu faz warstwę organiczną przemywano wodą, a kolejno wodą z 5% dodatkiem odpowiedniej soli zastosowanej do wymiany jonowej. Nasuwają się zatem pytania czy gdyby proces w reaktorze okresowym prowadzić dłużej (np. wytrząsanie mechaniczne przez 2-3 godziny) to wyniki wydajności procesu wymiany nie byłyby bardziej zadawalające, a nawet zbliżone do tych otrzymanych w reaktorach przepływowych? Zastanawiający jest też brak przemywania warstwy organicznej wodą po fazie przemywania wodą z 5% udziałem soli; (3) Ponadto bardzo proszę o wyjaśnienie dlaczego otrzymywanie układów katalitycznych, w których ciecz jonowa jest nośnikiem halogenku metalu zostało przeprowadzone w stosunku molowym 1:0,7 (ciecz jonowa:halogenek metalu). Niestety nie znalazłam wyjaśnienia na jakiej podstawie Doktorantka wyznaczyła ten skład we wszystkich

układach katalitycznych. Czy inne stosunki zostały również sprawdzone w kwestii struktury i czystości otrzymanego układu oraz kolejno efektywności w dalszym procesie katalitycznym? W części teoretycznej dysertacji jest wzmianka o pionierskich badaniach tego typu, w których Jeffrey Boon i współpracownicy opisują układ [EMIM]Cl-AlCl<sub>3</sub> z odpowiednim ułamkiem molowym chlorku glinu (AlCl<sub>3</sub>=0,67) i kolejno identyfikują katalizator za pomocą *in situ* spektroskopii IR. Czy to doniesienie było dla Doktorantki przewodnikiem wyznaczenia składu we własnych układach katalitycznych? (4) W przeprowadzonych procesach wymiany jonowej Autorka podaje wartość procentową wymiany anionu (metoda chromatografii jonowej IC). Kolejno Doktorantka porównuje w ten sposób kolejne metody prowadzenia tego procesu przy zastosowaniu innych reaktorów. Uważam, że istotne jest podanie rodzaju zanieczyszczeń, a przecież wykorzystywana w dysertacji metoda IC do tego właśnie celu jest wykorzystywana. Zapewne przy różnych podejściach procesowych Doktorantka otrzymała konkretne ciecze jonowe z innymi profilami zanieczyszczeń; ze względów technologicznych jest to niezwykle istotny element, umożliwiający dopracowanie procesu wytwarzania związków o zadanej czystości, który w pracy został całkowicie pominięty.

Doktorantka przedstawia profile RTD uzyskane dla reaktora przepływowego (Rysunek 44) oparte na danych obliczonych w programie MathLab. W pracy nie znalazłam stosownych równań matematycznych do zaprezentowanych wyników. Czy mogę prosić o wyjaśnienia niniejszej kwestii?

W pracy pojawiła się pewna ilość nieścisłości i błędów merytorycznych, m.in. (i) anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy należy do anionów organicznych, a znalazł się wśród nieorganicznych (str. 40, Rys. 15); (ii) związek pośredni reakcji acylowania Friedela-Craftsa to kation acyliowy [RCO] błędnie opisany w pracy jako kation acetylowy (str. 64); (iii) w tabelach 20-23, 25-26 oraz 28-29 nie powinno się wprowadzać określenia „prędkości pompowania” lecz objętościowe natężenie przepływu. Wyniki przedstawione w tychże tabelach są zaskakujące i mogą świadczyć o tym, że zachodziły niekorzystne zjawiska związane z hydrodynamiką przepływu, np. kanalikowanie przepływu przez złożę, efekt ściany, *etc.*; (iv) pojawiają się dwa inne zapisy skrótów tych samych cieczy jonowych np. [C<sub>2</sub>MIM][Cl] oraz [EMIM][Cl]; (v) Doktorantka zamiennie traktuje wyrażenia proces i reakcja w obrębie całej dysertacji, a tym samym w wielu miejscach pojawia się nieprawidłowe użycie wyrazu reakcja, np. warunki prowadzenia reakcji, a przecież Doktorantka podaje warunki procesowe. Taka zamiennność powyższych znaczeń nie jest stosowna biorąc pod uwagę tematykę realizowanego doktoratu.

W pracy brakuje podsumowania nowo powstałych cieczy jonowych oraz tych znanych w literaturze, co przy tak obszernej i wielowątkowej pracy bardzo utrudnia czytelnikowi jednoznaczną identyfikację. Ponadto chlorkowa czwartorzędowa sól pirolidyniowa jest opisywana jako związek z łańcuchem butylowym w metodyce, a później jako związek z podstawnikiem heksylowym ([C<sub>6</sub>MPyr][Cl]) w części dotyczącej wyników. Bardzo proszę o wskazanie źródła pochodzenia halogenkowych prekursorów użytych do syntezy układów

katalitycznych stosowanych następnie w reakcji Friedla-Craftsa (chlorku tetrabutylfosfonowego, triheksyloctetradecylfosfonowego, 1-etylo-3-metyloimidazoliowego oraz 1-butylo-3-metyloimidazoliowego). Mam tu na myśli czy Doktorantka syntezowała te związki samodzielnie czy też zostały zakupione komercyjnie; w pracy nie znalazłam odpowiednich informacji na ten temat.

Ponadto w dysertacji stwierdzam brak pełnej dokumentacji strukturalnej dla otrzymywanych związków organicznych. Jedynie dla niektórych halogenkowych pochodnych (jeden chlorek pirolidyniowy, trzy piperidyniowe oraz jeden pirydyniowy) została przedstawiona analiza protonowego rezonansu jądrowego, natomiast brakuje jej pełnej interpretacji. Dla wszystkich pozostałych syntezowanych cieczy jonowych nie wykonano badań potwierdzających ich strukturę, w szczególności uważam za stosowane, w zależności od oczekiwanej struktury, wykonane widm spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR), masowych i/lub w podczerwieni.

### **Ocena końcowa**

Pani mgr Anna Pawłowska-Zygarowicz w swojej rozprawie doktorskiej pt. „Zastosowanie reaktorów przepływowych do prowadzenia i optymalizacji procesów syntezy związków organicznych” uzyskała oryginalne wyniki, które niewątpliwie otwierają dalsze perspektywy badawcze i aplikacyjne. Przedłożona praca doktorska potwierdza umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Pani mgr Anna Pawłowska-Zygarowicz wykonując pracę doktorską przyswoiła nowoczesny warsztat badawczy, opanowała sztukę prawidłowego interpretowania otrzymanych wyników oraz posiada określony zasób wiedzy chemicznej, głównie z obszaru chemii organicznej. Przedstawione przeze mnie uwagi i wątpliwości mają charakter polemiczny i nie umniejszają wartości naukowej rozprawy.

**Recenzowana praca doktorska Pani mgr Anny Pawłowskiej-Zygarowicz spełnia wymagania stawiane przez Ustawę o stopniach i tytule naukowym dla prac doktorskich i stawiam wniosek o dopuszczenie mgr Anny Pawłowskiej-Zygarowicz do dalszego toku doktorskiego.**



Joanna Feder-Kuś