

**WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ**dr hab. inż. **Katarzyna Materna**, prof. PP

ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3684, fax +48 61 665 2852

e-mail: katarzyna.materna@put.poznan.pl, www.fct.put.poznan.pl

Poznań, dnia 03.09.2021

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anny Pawłowskiej-Zygarowicz*pt. Zastosowanie reaktorów przepływowych do prowadzenia i optymalizacji procesów syntezy związków organicznych*

Promotor: dr hab. inż. Marcin Śmigłak

WSTĘP

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Anny Pawłowskiej-Zygarowicz została wykonana pod promotorską opieką dr. hab. inż. Marcina Śmigłaka, w Zespole Syntez Materiałowych w Poznańskim Parku Naukowo-Technologicznym Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Rozprawa była finansowana przez Narodowe Centrum Nauki: badania dotyczące optymalizacji reakcji wymiany jonowej w ramach projektu PRELUDIUM (UMO-2017/25/N/ST4/02573) „Wymiana jonowa w przepływie ciągłym jako usprawniona i wydajna metoda syntezy cieczy jonowych”, natomiast badania obejmujące optymalizację reakcji acylowania Friedela-Craftsa w ramach projektu ETIUDA (UMO-2019/32/T/ST4/00054) „Zastosowanie reaktorów przepływowych do prowadzenia i optymalizacji procesów syntezy związków organicznych”. Część badań, opisanych w pracy doktorskiej, zostało wykonanych w czasie stażu Doktorantki w grupie badawczej Profesora Klavsja Flemminga Jensena w Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology w Cambridge (Stany Zjednoczone).

Rozprawa doktorska ukierunkowana jest na nowoczesne metody prowadzenia reakcji chemicznych z wykorzystaniem reaktorów przepływowych. Doktorantka wybrała za przedmiot rozważań przebieg reakcji hydrosililowania, reakcji wymiany jonowej oraz reakcji acylowania Friedela-Craftsa. Zrealizowane badania można podzielić na trzy części, które łączą zastosowanie reaktorów przepływowych do prowadzenia reakcji.

Nowoczesna chemia to nie tylko poszukiwanie nowych związków chemicznych, ale również „udoskonalanie” znanych reakcji chemicznych pod kątem minimalizowania ilości odpadów, maksymalnego wykorzystania surowców, stosowania układów katalitycznych, a także prowadzenia procesu w temperaturach zbliżonych do temperatury otoczenia, jeśli tylko jest to możliwe. Interesującym obszarem poszukiwań optymalnych warunków prowadzenia reakcji wydają się być procesy chemiczne zachodzące w ciągłym, przepływającym strumieniu w strefie reaktora. Zastosowanie chemii przepływu (ang. flow chemistry) opiera się na koncepcji przeprowadzania określonych reakcji w przepływie, ciągłego dostarczania substratów (u wlotu reaktora) i jednoczesnego odbierania produktów (u wylotu). Najpowszechniejszymi typami reaktorów są reaktory z przepływem tłokowym i reaktory kolumnowe. W porównaniu z reaktorami okresowymi, reaktory przepływowe zapewniają m.in. większe bezpieczeństwo procesowe, a także możliwość uzyskania wyższej wydajności otrzymywania produktów reakcji.

Zakres pracy doktorskiej mgr Anny Pawłowskiej-Zygarowicz dokładnie wpisuje się w powyższy obszar badań i jest integralnie związany z tematyką badań, uprawianych z powodzeniem przez dr. hab. inż. Marcina Śmigłaka. Zgodnie z literaturą przedmiotu recenzowana praca doktorska zawiera nie tylko elementy nowości naukowej, ale i oryginalności. Efektem zaangażowania badawczego mgr Anna Pawłowska-Zygarowicz jest współautorstwo 6 artykułów w czasopismach z listy JCR (*RSC Advances*, *Carbohydrate Polymers*, *New Journal of Chemistry*, *Catalysts*, *Green Chemistry* i *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*), 2 patentów, a także wystąpień konferencyjnych: 9 komunikatów ustnych oraz 15 prezentacji posterowych. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka była kierownikiem dwóch grantów naukowych (projekty NCN: PRELUDIUM i ETIUDA) oraz uczestniczyła w trzech innych projektach naukowo-badawczych (projekty NCN: OPUS, SONATA i SONATA BIS). Doktorantka odbyła również staż w prestiżowym Massachusetts Institute of Technology w Cambridge (Stany Zjednoczone), w zespole prof. Jensena, uznanego specjalisty w zakresie flow chemistry (pobyt finansowany przez NCN w ramach grantu ETIUDA). Dodatkowo, mgr Anna Pawłowska-Zygarowicz odbyła miesięczny staż w University of Santiago de Compostela (Hiszpania) oraz uczestniczyła w szkoleniu w University of Porto (Portugalia), udziały te finansowane były odpowiednio w ramach akcji COST CM1206 oraz COST EXIL (tematyka cieczy jonowych).

OPINIA MERYTORYCZNA

Układ rozprawy doktorskiej jest tradycyjny, obejmuje 218 stron (plus 22 strony zawierające *Spis treści*, *Spis ilustracji*, *Spis tabel*, *Spis schematów*, *Wykaz skrótów* oraz *Streszczenie* w języku polskim i angielskim), składa się z 8 rozdziałów, praca została przygotowana z zachowaniem właściwej proporcji części opisującej badania własne w stosunku do całości. Bibliografia zawiera 318 pozycji światowej literatury, w większości anglojęzycznych. Źródła literaturowe stanowią merytorycznie uzasadnioną dokumentację działań naukowo-badawczych podjętych przez Doktorantkę. W części teoretycznej pracy Autorka w sposób kompetentny dokonała opisu zagadnień związanych zarówno z reaktorami przepływowymi, ich możliwościami zastosowania, jak i wyszczególniła ich cechy w kontekście porównania do reaktorów okresowych. Duży fragment przeglądu literaturowego traktuje o sposobach syntezy związków organicznych w wyniku przeprowadzenia reakcji hydrosililowania oraz reakcji acylowania Friedela-Craftsa. Istotnym fragmentem tej części rozprawy są także doniesienia dotyczące cieczy jonowych, zarówno w ujęciu historycznym, definicji, metod otrzymywania, jak i aktualnych zastosowań przemysłowych tej grupy związków. To ostatnie zagadnienie szczególnie zasługuje na pochwałę, gdyż Doktorantka nie ograniczyła się jedynie do potencjalnych zastosowań cieczy jonowych, ale wykazała ich aktualne zastosowanie w przemyśle.

W części badań własnych mgr Anna Pawłowska-Zygarowicz przeprowadziła szereg reakcji chemicznych, z wykorzystaniem różnych rodzajów reaktorów przepływowych (mikroreaktor, szklana kolumna z wypełnieniem, oscylacyjny reaktor przepływowy z przegrodami oraz reaktor przepływowy z idealnym mieszaniem). Podstawą badań własnych były reakcje hydrosililowania, wymiany jonowej oraz acylowania Friedela-Craftsa. Dla przedstawicieli poszczególnych grup Doktorantka przeprowadziła próby w celach porównawczych, z wykorzystaniem zarówno reaktora przepływowego, jak i okresowego. W moim przekonaniu bardzo obszerny zakres badań został zrealizowany zgodnie z założonymi planami badawczymi. Mgr Anna Pawłowska-Zygarowicz podjęła się dobrze zaplanowanych zadań wieloetapowych, zaawansowanych metodycznie i z opisu wyniku, że były one prowadzone z możliwie największą starannością.

Podsumowując, można wyróżnić następujące najważniejsze osiągnięcia recenzowanej rozprawy:

1. Doktorantka scharakteryzowała w sposób kompetentny i bardzo kompleksowy możliwości wykorzystania reaktorów przepływowych do otrzymywania

organofunkcyjnych siloksanów w reakcji hydrosililowania z wyższą (bądź równą) niż dotychczas uzyskiwaną wydajnością i selektywnością, przy równoczesnym obniżeniu temperatury procesu oraz stężenia katalizatora.

2. Opracowanie nowej, wydajnej metody syntezy cieczy jonowych prowadzonej w przepływie ciągłym poprzez wymianę jonową. Reakcje wymiany jonowej zostały scharakteryzowane pod kątem prędkości przepływu faz oraz doboru fazy zarówno stałej, jak i ciekłej.
3. Zastosowanie dwufunkcyjnych cieczy jonowych o właściwościach magnetycznych i kwasowych jako katalizatory w reakcji acylowania Friedela-Craftsa. Wykazano, że ciecze jonowe mogą spełniać podwójną rolę – rozpuszczalnika i katalizatora reakcji będącego kwasem Lewisa.
4. Opracowanie nowych układów katalitycznych na bazie cieczy jonowych oraz chlorku żelaza(III), a następnie wykorzystanie ich w reakcjach acylowania Friedela-Craftsa, w oparciu o analizę takich parametrów, jak: czas trwania reakcji, stosunek molowy prekursorów, stosunek molowy pomiędzy chlorkiem kwasowym a układem katalitycznym oraz temperatura prowadzenia reakcji.

Z obowiązku recenzenta pragnę zwrócić uwagę na pewne niejasności w pracy. Poniżej wykaz moich pytań, wobec których oczekuję ustosunkowania się przez Doktorantkę w trakcie obrony:

1. Jakie związki nazywamy cieczami jonowymi? Czy sól o temperaturze topnienia powyżej 100°C można zaliczyć do tej grupy związków?
2. Jakiej czystości powinny być ciecze jonowe i w jaki sposób można związki o takich parametrach uzyskać?
3. Jakich właściwości poszukuje się aktualnie wśród nowych struktur cieczy jonowych?

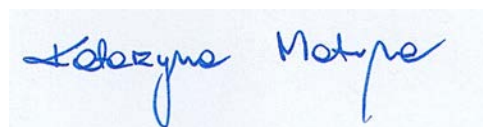
Rozprawa doktorska została przygotowana bardzo starannie, niemniej w obszernym tekście Doktorantka nie ustrzegła się pewnych usterek redakcyjnych. Przykładowo, Autorka używa w niektórych miejscach nazwy „chlerek żelaza”, zamiast poprawnej „chlerek żelaza(III)”. Traktuję to jako niedopatrzenie, gdyż w innych fragmentach pracy zapis jest prawidłowy. Na Rys. 9 opisy są zamieszczone w języku angielskim, przy opracowaniu własnym powinny być w języku polskim. Na str. 38 Autorka podaje, iż „ciecze jonowe (ILs) definiuje się jako stopione sole (...)”. Pozwolę sobie nie zgodzić się z tym stwierdzeniem.

Poza tym w tekście znalazły się również inne drobne błędy edytorskie, m.in. związane z zapisem jednostek. Materiał badawczy był bardzo obszerny i tego typu nieprawidłowości są trudne do uniknięcia, mimo widocznego bardzo dużego zaangażowania ze strony Autorki.

Recenzowana praca doktorska wymagała od mgr Anny Pawłowskiej-Zygarowicz nie tylko bardzo gruntownej wiedzy z zakresu chemii organicznej, chemii związków krzemu oraz technologii chemicznej, ale i zrealizowania szeregu rutynowych oraz precyzyjnych pomiarów. Pragnę podkreślić, że Doktorantka uzyskała w zadowalającym stopniu kompetencje i umiejętności umożliwiające prawidłowy dobór metod badawczych i narzędzi do analizy danych, przedstawienia wyników oraz ich krytycznej analizy i interpretacji na tle literatury przedmiotu.

WNIOSEK KOŃCOWY

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr Anny Pawłowskiej-Zygarowicz pt. *Zastosowanie reaktorów przepływowych do prowadzenia i optymalizacji procesów syntezy związków organicznych*, spełnia warunki określone w art. 13.1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65 poz. 595 z późn. zmianami) i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr Anny Pawłowskiej-Zygarowicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Katarzyna Motyka