

Prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak  
Wydział Technologii Chemicznej  
Politechnika Poznańska  
e-mail: juliusz.pernak@put.poznan.pl

Poznań, 8.04.2019

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Rafała Kukawki

pt. *Badania reakcji hydrosililowania prowadzonych w środowisku cieczy jonowych w procesie ciągłym*

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Rafała Kukawki powstała pod promotorstwem prof. dr. hab. inż. Hieronima Maciejewskiego i dr. hab. inż. Marcina Śmigłaka. Rozprawa była finansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu OPUS 2012/05/B/ST5/00375 o tytule *Systemy mikroreaktorowe do intensyfikacji procesów i syntezy organofunkcyjnych silanów oraz ich pochodnych w środowisku cieczy jonowych jako nowego, polarnego, rozpuszczalnika aprotycznego*. Opiniowana praca doktorska jest integralnie związana z uprawianą tematyką naukową prof. Hieronima Maciejewskiego.

Doktorant postawił sobie ambitny cel, polegający na wykorzystaniu cieczy jonowych i materiałów SILP (ang. *supported ionic liquids phase*) w katalitycznej reakcji hydrosililowania oraz adaptacji modułowego systemu mikroreaktorowego. Jest to ambitny cel mający aspekty oryginalności naukowej.

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

Mgr Rafał Kukawka zawarł treść swoich badań w rozprawie doktorskiej, której wyniki zostały opublikowane w cyklu pięciu publikacji w: *Molecules*, *RSC Advances*, *New Journal of Chemistry*, *Catalysis Communications* i *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. Są to bardzo dobre czasopisma naukowe, w których selekcja prac jest dokonywana przez wybitnych

specjalistów w obiegu międzynarodowym. Na wyróżnienie zasługuje publikacja w *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 7, 4699-4706 (2019), czasopisma o aktualnym współczynniku oddziaływania równym 7,05. Rozprawa składa się z przewodnika po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską, kopii pięciu publikacji, oświadczeń współautorów o udziale w publikacji podanych w procentach, ankiety dorobku naukowego, streszczeń w języku polskim i angielskim oraz wykazu używanych skrótów.

W przewodniku po publikacjach jest wydzielony wstęp teoretyczny, podany cel pracy, omówienie wyników, są wyciągnięte wnioski i ostatecznie wymieniona jest cytowana literatura. Poruszane zagadnienia zapoznają czytelnika z tematyką rozprawy doktorskiej i omawiają uzyskane ciekawe wyniki.

Doktorant szczegółowo omówił wyniki badań reakcji hydrosililowania w reaktorze zbiornikowym z użyciem katalizatorów rozpuszczonych w cieczach jonowych. Wybrał fosfoniowe, pirydyniowe, imidazoliowe i sulfoniowe ciecze jonowe z anionami bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym, ale także z tributylometylofosfoniowym i dietyloortofosforanowym(VI). Badał katalizatory platynowe i rodowe oraz katalizator Karstedta. Uzyskane wyniki okazały się istotne przy projektowaniu materiałów SILP.

Drugim nurtem badawczym była reakcja hydrosililowania z użyciem materiału SILP w reaktorze zbiornikowym. Otrzymane nowe materiały SILP przez immobilizację cieczy jonowej na powierzchni krzemionki zostały prawidłowo zidentyfikowane przez analizę widm IR i analizę SEM-EDS. Doktorant potwierdził aktywność katalityczną materiałów SILP na bazie rodu w reakcji hydrosililowania 1-oktanu. W porównaniu z reakcjami dwufazowymi opracowana metoda okazała się lepsza przez: zmniejszenie ilości katalizatora, skrócenie czasu reakcji, zwiększenie liczby cykli i prosty odzysk katalizatora. Uzyskane wyniki są oryginalne, otwierają nowe możliwości w katalizie metaloorganicznej.



Trzecim i ostatnim nurtem badawczym była reakcja katalityczna hydrosililowania w mikroreaktorach z udziałem cieczy jonowych. Systemy mikroreaktorowe stają się przedmiotem zainteresowania środowisk naukowych za sprawą możliwości zakupu gotowych zestawów.

Podjęcie badań nad optymalizowaniem systemu mikroreaktorów dla wybranej reakcji przez mgr. Kukawkę uważam za uzasadnione. Optymalizował takie parametry, jak: objętość reaktora, szybkość przepływu substratów i fazy ciecz jonowa/katalizator. Doktorant, podsumowując wyniki badań, wskazał na decydujący wpływ lepkości cieczy jonowej na wydajność reakcji. Wniosek ten jest poprawny, ale od razu nasuwa się pytanie o bilans energetyczny reakcji. Jaki jest efekt energetyczny wybranej reakcji hydrosililowania? Co będzie się działo, jeżeli podniesiemy temperaturę reakcji?

Doktorant udowodnił, że potrafi planować eksperymenty, budować stanowiska badawcze na dobrym poziomie i wnikliwie oceniać uzyskane wyniki, wyprowadzając poprawne wnioski. Jestem pod wrażeniem wykonanej pracy eksperymentalnej. Wiem, jak trudno pracuje się z cieczeniami jonowymi jako rozpuszczalnikami reakcji chemicznych.

Za najważniejsze elementy naukowe recenzowanej pracy uważam:

- Otrzymanie i zidentyfikowanie nowych materiałów SILP przez immobilizację cieczy jonowych na powierzchni krzemionki.
- Wykazanie, że otrzymane materiały SILP zawierające katalizatory rodowe są efektywne i korzystne w reakcji hydrosililowania.
- Zastosowanie układu mikroreaktorów do prowadzenia reakcji hydrosililowania i ustalenie podstawowych parametrów prowadzenia reakcji oraz dokonanie interpretacji uzyskanych wyników.

Proszę o udzielenie odpowiedzi podczas obrony na następujące pytania:

- Czy napięcie powierzchniowe cieczy jonowej może wpływać na przebieg reakcji?
- Czy mikroreaktor można porównywać z reaktorem przepływowym?
- W mikroreaktorach badano cykle, jak to się ma do prowadzenia reakcji w sposób ciągły?

Praca doktorska mgr. Rafała Kukawki jest bardzo wartościową pracą naukową. Może służyć za inspirację nowych prac naukowych z wykorzystaniem cieczy jonowych dla katalizatorów metaloorganicznych stosowanych w reakcji hydrosililowania. Jednocześnie pokazuje potencjał naukowy i aplikacyjny cieczy jonowych.

Doktorant zamieścił ankietę swojego dorobku naukowego. Wyszczególnił wszystkie publikacje naukowe i popularno-naukowe, uzyskane patenty, dokonane zgłoszenia patentowe, udział w konferencjach, włącznie z nagrodzonymi posterami, udział w projektach badawczych (raz jako kierownik czy stypendysta i trzy razy jako wykonawca), współorganizacje konferencji, staż międzynarodowy u Pani prof. K. Schröder, działalność na rzecz Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza oraz liczne uzyskane wartościowe nagrody. Ponadto podał liczbę cytowań swoich prac wynoszącą 64 i indeks Hirscha równy 5. Są to imponujące dokonania, niespotykane u doktorantów, dlatego w pełni akceptuję ich zamieszczenie w rozprawie doktorskiej.

**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 Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pana mgr. Rafała Kukawki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

