



Prof. dr hab. inż. Anna Chrobok

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii

Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska

---

Gliwice, 20. 03. 2019

## Recenzja

### rozprawy doktorskiej Pana mgr Rafała Kukawki

pt. „*Badania reakcji hydrosilylowania prowadzonych w środowisku cieczy jonowych w procesie ciągłym*”

Pan mgr Rafał Kukawka wykonał pracę doktorską pod opieką promotorską prof. dr hab. inż. Hieronima Maciejewskiego oraz promotora pomocniczego dr hab. inż. Marina Śmigłaka. Tematyka przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej wiąże zainteresowania badawcze Promotora oraz Opiekuna gdyż przedstawia korzyści stosowania cieczy jonowych w reakcji hydrosilylowania.

Głównym celem pracy było zastosowanie cieczy jonowych jako heterogenicznych katalizatorów w układach dwufazowych ciecz/ciecz oraz ciecz/ciało stałe w reakcji hydrosilylowania. Prace prowadzono w reaktorze okresowym z wykorzystaniem obydwu układów reakcyjnych oraz w przypadku układu ciecz/ciecz w reaktorze przepływowym.

Tematyka prowadzonych badań jest niezmiernie istotna, szczególnie dla rozwoju sektora lekkiej syntezy. Silany organofunkcyjne znajdują zastosowanie w przemyśle typu *fine chemicals* (przemysł kosmetyczny, polimerowy, spożywczy). Nowoczesne trendy rozwoju przemysłu chemicznego polegają na wprowadzaniu na rynek europejski i światowy technologii produkcji związków o wysokiej wartości dodanej, wśród nich głównie produktów z sektora lekkiej syntezy chemicznej. Skumulowany roczny wskaźnik wzrostu (CAGR) dla rynku lekkiej syntezy chemicznej jest przewidywany na poziomie 5.76% i ma osiągnąć wartość 201.57 mld USD w 2023 r. Drugim ważnym aspektem prowadzonych badań jest wykorzystanie mikroreaktorów pracujących w układach ciągłych (*lab-on-a-chip systems*). Tego typu technologie są ciągle w fazie rozwoju (wskaźnik CAGR jest przewidywany na poziomie 19.05%). Tak więc, badania prowadzone w ramach ocenianej pracy doktorskiej dobrze wpisują się w światowe trendy rozwoju.

Pan mgr Rafał Kukawka przedstawił pracę doktorską w postaci przewodnika po monotematycznym cyklu 5 publikacji, zawierającego krótki opis najważniejszych wyników uzyskanych przez Autora w trakcie realizacji pracy. Wyniki prac ukazały się w latach 2016-2019 w prestiżowych czasopismach z listy JCR (*Catal. Commun.*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, *Molecules*, *RSC Adv.*, *New. J. Chem.*) o sumarycznym IF=45. Na wyróżnienie zasługuje również fakt, że w 3 z nich Doktorant jest pierwszym autorem, a udziały procentowe Doktoranta w wykonanych pracach wieloautorskich (od 4 do 7 autorów) są wysokie i dobrze udokumentowane odpowiednimi oświadczeniami (kształtują się na poziomie 35-60%). Warto podkreślić, że we wszystkich pracach Doktorant bierze udział w konstruowaniu całej pracy, w badaniach zarówno nad syntezą i charakterystyką cieczy jonowych jak również ich zastosowaniem w reakcji hydrosililowania. Ranga czasopism, w których Doktorant umieszcza wyniki swoich prac jest wysoka. Prace zostały zrecenzowane, więc rola recenzenta przewodnika jest w tym przypadku znacznie ograniczona.

Ze względu na fakt, że w pracy umieszczono badania prowadzone zarówno w układzie okresowym jak i ciągłym wydaje się, że tytuł pracy mógłby brzmieć bardziej ogólnie, np.: *Badania reakcji hydrosililowania w układach dwufazowych z wykorzystaniem cieczy jonowych.*

Doktorant rozpoczyna przewodnik krótkim wstępem teoretycznym zwracając uwagę na istotę i innowacyjność prowadzonych badań. Wydaje się, że brakuje tu cytatu do nieco już starszej pracy, ale ciągle pokazującej zastosowanie cieczy jonowych i ich potencjał w zastosowaniach przemysłowych (N. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 123-50). Brakuje też odnośnika do cytatu 3. Można, dla większej jasności wprowadzić tu również podział na katalizę w układzie dwufazowym ciecz/ciecz i ciecz/ciało. Bo przecież wymieniane tu zalety mikroreaktorów dotyczą głównie układu ciecz/ciecz (str. 20).

Następnie Doktorant jasno definiuje cel pracy w trzech punktach:

- synteza i charakterystyka i dobór cieczy jonowych dedykowanych jako rozpuszczalniki dla katalizatorów metaloorganicznych w reakcji hydrosililowania (układ dwufazowy ciecz/ciecz, badania w reaktorze okresowym);
- otrzymywanie i charakterystyka układów SILP jako nośników katalizatorów w reakcji hydrosililowania (układ dwufazowy ciecz/ciało stałe, badania w reaktorze okresowym);
- syntezę i charakterystykę cieczy jonowych dedykowanych jako rozpuszczalniki dla katalizatorów metaloorganicznych w reakcji hydrosililowania (układ dwufazowy ciecz/ciecz reaktor ciągły).



W trakcie realizacji tematyki związanej z doktoratem Pan mgr Rafał Kukawka wykorzystał do badań 12 cieczy jonowych, w tym 6 zsyntezował osobiście, a 6 innych zakupił w firmie LoLiTec. Znajdowały się wśród nich ciecze o zróżnicowanych właściwościach, zarówno hydrofobowe i hydrofilowe, posiadające różne struktury anionów i kationów. Nie bardzo tylko rozumiem wybór cieczy jonowych z wiązaniem/wiązaniem podwójnymi. Czy był jakiś zamiar, hipoteza jak mogą wpływać na reakcję hydrosililowania? Jakim reakcjom ubocznym ulegały ciecze jonowe allilowe podczas reakcji hydrosililowania?

Pierwsza publikacja dotyczyła syntezy cieczy jonowych o właściwościach hydrofobowych oraz ich zastosowania do immobilizacji katalizatorów platynowych i rodowych. Tak skomponowana faza katalityczna była stosowana w reakcji hydrosililowania w układzie okresowym. Uzyskano satysfakcjonujące wyniki reakcji oraz zawrotu katalizatora, który był aktywny w 5 cyklach katalitycznych. Druga publikacja opisuje wykorzystanie cieczy jonowych o zróżnicowanych właściwościach oraz katalizatora Karsteda w reakcji otrzymywania siloksanów. Badania prowadzono w mikroreaktorach pracujących w układzie ciągłym. W trzeciej zaprezentowanej przez Doktoranta pracy skupiono się natomiast na możliwości odzysku katalizatora i zastosowania go w kolejnych cyklach reakcji w mikroreaktorze. Czwarty artykuł włączony w cykl rozprawy doktorskiej wraca do koncepcji pracy w układzie okresowym i katalizatora rodowego uwięzionego w fosfoniowych cieczach jonowych. Sukcesem tej pracy jest uzyskanie bardzo stabilnego układu katalitycznego, który można użyć w 20 cyklach reakcyjnych. Ostatnia praca przedstawia projektowanie katalizatorów SILP i ich zastosowanie jako stabilnych systemów katalitycznych w reaktorach okresowych.

Po lekturze Przewodnika i publikacji nasuwają się pytania dotyczące ogólnego mechanizmu działania cieczy jonowych w reakcji hydrosililowania. Jak działały zaprojektowane układy reakcyjne ciecz/ciecz czy ciecz/ciało stałe. Czy reagenty były mieszalne (choć częściowo) z cieczą jonową gdy była ona użyta w postaci rozpuszczalnika lub rozpuszczone w ciekłym filmie cieczy jonowej na powierzchni krzemionki? Czy heterogeniczny katalizator lub dwufazowy układ ciekły nie powodowały, że choć układ reakcyjny był heterogeniczny to reakcja zachodziła w jednej fazie (katalitycznej) czyli de facto homogenicznie, a powstające produkty migrowały do fazy organicznej? Czy wszystko odbywało się po prostu na granicy faz? Może właśnie dlatego niektóre ciecze jonowe były „nieaktywne” w tym procesie, szczególnie te o niższej lipofilowości gdyż było to związane z rozpuszczalnością reagentów?

Postuluje się, że liofilowość cieczy jonowej ma wpływ na stabilność katalizatora. Czy to oznacza, że w określonych cieczach jonowych zaobserwowano produkty jego rozpadu?

Znajdujemy też stwierdzenie dotyczące kwasowości cieczy jonowej na bazie anionu  $[\text{MeSO}_4]^-$ . Chyba na wyrost została ona opisana jako „silnie” kwasowa (notabene kwasowa jest ciecz jonowa a nie anion). Kwasowość wpływa na konwersję i stabilność w zawrocie katalizatora. Czy są jakieś przesłanki dla czego?

I ostatnie zagadnienie. Czy badano wpływ ilości katalizatora na przebieg reakcji? Jest to kluczowe gdy podejmujemy się zbadania jego zawrotu. Np. dla katalizatorów SILP zbadano, że jest możliwość wymywania fazy katalitycznej w ilościach mniej niż 5% w jednym cyklu reakcyjnym. Zatem użycie do reakcji katalizatora w ilości większej niż to niezbędne (czyli takiej kiedy jego dalszy dodatek do reakcji nie ma wpływu na jej szybkość) może powodować, że dopiero po kilku cyklach reakcyjnych nadmiarowa ilość katalizatora ulegnie wymyciu z powierzchni krzemionki. Dopiero wtedy będziemy obserwować właściwą szybkość reakcji i będziemy mogli stwierdzić czy katalizator jest stabilny. Proszę Doktoranta o krótką dyskusję nad powyższymi zagadnieniami.

Pan mgr Rafał Kukawka jest również współautorem 7 publikacji z listy JCR, 3 patentów i 4 zgłoszeń patentowych nie związanych z pracą doktorską. Doktorant aktywnie uczestniczył w konferencjach naukowych, będąc współautorem 60 wystąpień, w tym 11 wystąpień ustnych, które sam wygłosił oraz jest laureatem 4 nagodzonych posterów (między innymi przez RSC).

Na wyróżnienie zasługuje fakt, że w 2015 roku pozyskał grant badawczy finansowany przez NCN (Preludium, Kierownik) na realizację tematyki niezwiązanej z projektem. Dodatkowo uczestniczył w realizacji 3 innych grantów. Odbił miesięczny staż naukowy w bardzo dobrym ośrodku zajmującym się cieczami jonowymi (Politechnika Wiedeńska, prof. Katerina Schröder), którego efektem jest wspólna publikacja (ASC). Powyższe zaangażowanie w prowadzeniu dodatkowych badań świadczy o dużej dojrzałości naukowej doktoranta oraz jego pracowitości. Zdobyte doświadczenia z pewnością zaowocują dalszym rozwojem naukowym Pana mgr Rafała Kukawki.

Oceniana rozprawa doktorska to przykład solidnego i przemyślanego projektu badawczego, a jej rezultaty wnoszą istotną wartość do syntezy organicznej i katalizy w układach wielofazowych oraz są bazą dla przyszłych zastosowań. Należy podkreślić, że Doktorant w pracy doktorskiej przedstawiła szerszy kontekst swoich prac, zwracając uwagę na aspekty praktyczne i potencjalne możliwości wykorzystania uzyskanych wyników.



Przewodnik czyta się z przyjemnością, ładna jest szata graficzna. Wymienione powyżej drobne uwagi w niczym nie umniejszają mojej wysokiej oceny dysertacji, wynikają jedynie z zainteresowania tematem. W końcu warto również pochwalić bardzo staranną redakcję pracy, znalazłam tylko niewielką liczbę błędów edytorskich:

- w tytule pracy brak jednej literki!,
- str. 5 – brak dokończenia rozwinięcia skrótu SIL,
- str. 22 – u dołu strony znajdują się 2 zdania, które powinny być usunięte,
- str. 28 – brak pkt 3.1.1,
- str. 28 i 34 – tytuł rozdziału „Hydroksysililowanie 1-oktenu przez HMTS” – chyba należy usunąć słowo „przez”,
- str. 49 – pusta strona,
- str. 63 i kolejne – słowo recykling powinno być w języku polskim zastąpione słowem zawrót.

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa jest przykładem dobrej i rzetelnie wykonanej pracy. Doktorant wykazał się umiejętnością prowadzenia pracy badawczej, znajomością spektroskopowych metod analitycznych oraz w sposób poprawny formułował wnioski na podstawie obszernego i wartościowego materiału doświadczalnego.

W związku z powyższym pracę doktorską oceniam pozytywnie i stwierdzam, że spełnia ona wszystkie ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim. Wnoszę więc do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgra Rafała Kukawkę do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo pracę doktorską Pana mgra Rafała Kukawki oceniam jako wyróżniającą ze względu na wysoki poziom naukowy, który jest udokumentowany znakomitymi publikacjami. Doktorant zrealizował 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. Wszystko to pozwala mi postawić wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana mgra Rafała Kukawki.

