



Poznań, 7.09.2021 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Olgi Bartlewicz

zatytułowanej

„Kompleksy rodu i platyny z cieczami jonowymi jako efektywne katalizatory reakcji hydrosililowania”

opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
(pismo L.dz. WCH/232/JT/2021 z dnia 9.07.2021 r.)

Rozprawa doktorska mgr inż. Olgi Bartlewicz została zrealizowana w Zakładzie Chemii i Technologii Związków Krzemu, Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, we współpracy z Poznańskim Parkiem Naukowo-Technologicznym Fundacji UAM, pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Hieronima Maciejewskiego – uznanego specjalisty w dziedzinie technologii związków krzemooorganicznych, katalizy procesów hydrosililowania oraz projektowania szerokiej gamy materiałów hybrydowych i nanokompozytowych.

Oceniając przedłożoną pracę doktorską pod uwagę brano następujące kryteria: oryginalność i nowatorski charakter badań, trafność wyboru problemu badawczego, metodologię postępowania, dobór wykorzystanych metod oraz technik badawczych, jak również poprawność interpretacji uzyskanych wyników oraz dyskusji skorelowanej z aktualnym stanem wiedzy. Zweryfikowana została także skuteczność osiągnięcia założonego celu badań. Istotny, aczkolwiek dodatkowy aspekt oceny, stanowiły osiągnięcia naukowe Pani mgr inż. Olgi Bartlewicz.

Zakres pracy w ogólnym zarysie dotyczy projektowania oraz oceny aktywności katalitycznej nowej grupy kompleksów rodu i platyny z udziałem cieczy jonowych, z przeznaczeniem jako katalizatory reakcji hydrosililowania. Założeniem było znalezienie alternatywnego rozwiązania dla powszechnie stosowanych homogenicznych kompleksów rodu i platyny, które podczas stosowania przysparzają wiele problemów technologicznych czy ekologicznych.

Dynamiczny postęp technologiczny oraz rosnące wymagania w kierunku zmniejszania szkodliwości procesów produkcyjnych dla środowiska są katalizatorem prac badawczych nad nowymi rozwiązaniami spełniającymi oczekiwania zarówno producentów jak i konsumentów.

Wśród licznych koncepcji wymienić należy modyfikacje linii technologicznych, poszukiwanie alternatywnych surowców, rozpuszczalników czy katalizatorów przemian chemicznych. Nie bez znaczenia podczas tego typu rozważań są aspekty ekonomiczne, technologiczne czy ekologiczne, które muszą być uwzględnione decydując się na jakiegokolwiek modyfikacje procesu produkcyjnego. Pomimo dostępności wielu rozwiązań technologicznych, najbardziej trafnymi wydają się te zakładające stosowanie produkcji bezodpadowych, których jednym z założeń jest m.in. odzysk i ponowne wykorzystanie rozpuszczalników czy katalizatorów. Nowe możliwości w tym kierunku stwarza stosowanie cieczy jonowych, które można wykorzystać jako bezpieczne rozpuszczalniki czy komponenty heterogenicznych układów katalizatorów. Za sprawą ich budowy, ciecze jonowe wykazują szereg unikatowych właściwości, które w połączeniu z występowaniem w ciekłym stanie skupienia w szerokim zakresie temperatur, decydują o ich użyteczności w wielu gałęziach przemysłu.

W ten nurt badawczy wpisuje się tematyka dysertacji, która jest aktualna i istotna z naukowego punktu widzenia, a zagadnienia związane z projektowaniem aktywnych kompleksów rodu i platyny jako katalizatorów reakcji hydrosililowania, a zwłaszcza te obejmujące wykorzystanie cieczy jonowych jako jednego z komponentów układu, są przedmiotem badań wielu renomowanych ośrodków naukowych na całym świecie. Są one w głównej mierze ukierunkowane na połączenie zalet katalizatorów homogenicznych i heterogenicznych ze szczególnym uwzględnieniem separacji katalizatora z układu reakcyjnego, co w zdecydowany sposób usprawniłoby realizację wielu przemian chemicznych. Potwierdzeniem tego faktu jest ilość prac opublikowanych na przełomie ostatnich lat (dane z bazy SCOPUS z dnia 30.08.2021 r.). Analizując słowa kluczowe związane bezpośrednio z tematyką dysertacji stwierdzono, że dla hasła „*ionic liquids in catalysis*” opublikowano ponad 6 000 prac, „*ionic liquids based catalysts*” ponad 3 500 prac, a dla „*metal complexes with ionic liquids*” 2 100. Te dane statystyczne pośrednio informują o znaczeniu tematyki i uzasadniają konieczność badań nad opracowaniem wydajnych kompleksów rodu czy platyny z udziałem wybranej grupy cieczy jonowych. Obok wartości naukowej, wartym podkreślenia jest także aspekt praktycznego zastosowania projektowanych katalizatorów w reakcjach hydrosililowania olefin, co stanowi istotny element rozważań w przedłożonej do recenzji dysertacji doktorskiej. Porównanie aktywności katalitycznej nowej grupy kompleksów otrzymanych z udziałem cieczy jonowych, zdefiniowanie mechanizmów przemian chemicznych, a także dobór najbardziej korzystnych warunków implementacji reakcji hydrosililowania zachodzących z ich udziałem

w zdecydowany sposób może przełożyć się na wytypowanie najlepszych układów przeznaczonych do wykorzystania w skali przemysłowej.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Olgi Bartlewicz jest napisana w języku polskim. Dysertacja ma formę spójnego tematycznie zbioru 9 artykułów (oznaczonych jako I-IX), opublikowanych w czasopismach naukowych indeksowanych przez *Thomson Reuters Journal Citation Reports* (dwie z prac VIII i IX to prace przeglądowe). W sześciu z dziewięciu prac Doktorantka jest pierwszym Autorem. Sumaryczny *Impact Factor* prac z roku ich wydania wynosi 31,18; a ilość punktów MNISW osiąga wartość 610 zgodnie z obowiązującym wykazem czasopism. Rezultaty badań Doktorantka opublikowała w takich czasopismach jak: *RSC Advances*, *Catalysts*, *Journal of Catalysis* czy *Molecular Catalysis*. Na szczególną uwagę zasługuje udział Doktorantki w opracowaniu 2 zgłoszeń wynalazków, które zostały opatentowane. Wiodący wkład Doktorantki w zrealizowanie szerokiego zakresu badań potwierdzono stosowanymi oświadczeniami i opisem zrealizowanych prac badawczych. Zamieszczona dokumentacja nie budzi najmniejszych wątpliwości formalnych.

Układ dysertacji jest klasyczny, ale w odniesieniu do prac doktorskich przedstawionych jako zbiór artykułów ściśle powiązanych ze sobą tematycznie. Materiał zobrazowano na 46 stronach maszynopisu, z wyłączeniem załączonych oryginałów opublikowanych prac, jak i stosowanych oświadczeń współautorów. Warto podkreślić, że rozprawa została zredagowana bardzo poprawnie, a jej szata graficzna jest godna pochwały.

Pierwszy element pracy stanowi opis dysertacji uwzględniający wykaz stosowanych w pracy skrótów oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. Główną częścią opiniowanej pracy jest „przewodnik” po publikacjach stanowiących jej monotematyczny cykl, składający się z zarysu teoretycznego (Rozdział V), zdefiniowanego celu badań (Rozdział VI), omówienia wyników (Rozdział VII) oraz podsumowania i wniosków (Rozdział VIII). Kolejno zaprezentowano spis literatury obejmujący 78 aktualnych pozycji bibliograficznych (dominują prace z lat 2010-2020), oświadczenia współautorów (Rozdział X) oraz załączono oryginały publikacji (Rozdział XI).

Wstęp teoretyczny rozprawy bardzo dobrze wprowadza w tematykę prezentowanych zagadnień badawczych. W sposób zwięzły i przejrzysty traktuje o procesie hydrosililowania (jednym z wiodących rozwiązań w produkcji wyrobów silikonowych), który należy do reakcji katalitycznych zachodzących w obecności szerokiej gamy katalizatorów, ze szczególnym uwzględnieniem kompleksów metali przejściowych czy też metali osadzonych na nośnikach. Autorka wskazuje na zalety jak i wady stosowania różnych katalizatorów uwzględniając aspekty ekonomiczne i technologiczne procesu.

Zgodnie z tematyką dysertacji, w kolejnej części Autorka traktuje o układach dwufazowych ciecz-ciecz, otrzymywanych z udziałem cieczy jonowych. Bardzo istotne są rozważania nad możliwością immobilizacji kompleksu metalu w cieczy jonowej, co docelowo ma prowadzić do heterogenizacji homogenicznego kompleksu. Doktorantka dokonuje przeglądu literatury w zakresie wymogów jak i korzyści wynikających z użycia różnych rodzajów cieczy jonowych jako komponentów układów katalitycznych. Wskazuje ponadto, że to właśnie rodzaj użytej cieczy jonowej i jej budowa determinuje trwałość oraz skuteczność wytworzonego układu heterogenicznego. Kolejno poruszone zostają zagadnienia dotyczące wykorzystania cieczy jonowych jako ligandów w heterogenicznych układach katalitycznych. Jest to związane z możliwością modyfikacji właściwości np. imidazoliowych czy fosfoniowych cieczy jonowych na drodze funkcjonalizacji ligandami fosfinowymi czy też wprowadzenia w strukturę cieczy kompleksu metalu. Autorka wskazuje również wady wynikające ze stosowania opisanych heterogenicznych układów katalitycznych, wśród których wymienić należy problem z transportem masy pomiędzy fazami, możliwość adsorpcji zanieczyszczeń przez ciecz jonową czy wysoka jej gęstość, które mogą ograniczać aktywność katalityczną. W pewnym sensie odpowiedzią na to jest część wprowadzenia, w której Doktorantka opisuje możliwość projektowania heterogenicznych układów katalitycznych z użyciem, obok cieczy jonowych, wyselekcjonowanych nośników, których zadaniem jest zapewnienie unikalnych właściwości powierzchni wynikających z doboru czy modyfikacji nośnika, w stosunku do struktury użytej cieczy jonowej czy rodzaju katalizatora. Zaletą tego typu połączeń jest zmniejszenie ilości substancji aktywnej czy relatywnie drogich cieczy jonowych w stosunku do opisanych wcześniej układów dwufazowych, a także łatwa separacja z medium reakcyjnego i możliwość ponownego wykorzystania.

Wspomniany fragment pracy jednoznacznie uzasadnia podjętą tematykę badawczą, zwłaszcza w aspekcie projektowania nowej grupy heterogenicznych układów katalitycznych z udziałem kompleksów metali i cieczy jonowych, wykazujących zdefiniowaną aktywność katalityczną. Ten niezwykle ambitny aspekt, o którym mowa, jest bezpośrednim przedmiotem badań zaprezentowanych w ocenianej dysertacji doktorskiej.

Dokonany przegląd literatury pozwolił Doktorantce określić nieopisane do tej pory w literaturze problemy badawcze, które były inspiracją do nakreślenia podstawowych etapów prac eksperymentalnych.

Zaprezentowany cel badań uważam za dobrze zdefiniowany. Nadrzędnym celem rozprawy była analiza procesów hydrosililowania olefin katalizowanych nową generacją katalizatorów heterogenicznych opartych o kompleksy rodu i platyny, których składnikiem są ciecze jonowe.

Doktorantka wyznaczyła następujące, szczegółowe cele badawcze:

- ✓ porównanie aktywności katalitycznej kompleksów rodu i platyny z fosfinowymi ligandami funkcjonalizowanymi cieczą jonową, anionowych kompleksów zawierających kationy pochodzące od cieczy jonowej, platynowych i rodowych układów z cieczą jonową immobilizowaną na nośniku tlenkowym;
- ✓ dobór optymalnych warunków reakcji hydrosililowania z wykorzystaniem przygotowanych układów katalitycznych;
- ✓ określenie wpływu rodzaju olefin stosowanych w reakcjach hydrosililowania na przebieg procesu i aktywność badanych układów katalitycznych;
- ✓ wytworzenie nośników tlenkowych (również tych modyfikowanych ligniną) oraz ich wykorzystanie w immobilizacji cieczy jonowych i kompleksów rodu i platyny oraz ich testy aplikacyjne w reakcji hydrosililowania olefin.

Szczegółowy opis wyników badań poprzedzony jest krótkim wstępem, w którym Autorka przypisuje poszczególne etapy prac eksperymentalnych do konkretnych artykułów naukowych stanowiących podstawę ocenianej dysertacji. Uważam taki sposób prezentacji za bardzo trafny i przejrzysty – ułatwia zorientowanie się w idei i kolejności realizowanych badań. Kolejno Autorka wydzieliła podrozdziały 1-3, w których przytacza uzyskane rezultaty prac eksperymentalnych.

W pierwszym etapie badań Doktorantka skoncentrowała uwagę na połączeniu rodowych i platynowych kompleksach z ligandami fosfinowymi funkcjonalizowanymi cieczami jonowymi. W tym celu przeprowadziła syntezę nowych platynowych i rodowych katalizatorów heterogenicznych, w których imidazoliowa (oraz bromopochodna imidazoliowa) ciecz jonowa posłużyła do funkcjonalizacji ligandów przyłączonych do atomu metalu. Testy katalityczne wytworzonych układów opisano w pracy I. W toku badań Autorka dowiodła łatwej izolacji kompleksów z układu reakcyjnego bez dodatkowego oczyszczania czy regeneracji katalizatorów oraz potwierdziła zdecydowanie lepszą aktywność fosfinowych kompleksów rodu w reakcji hydrosililowania 1-oktenu, nawet w 10 kolejnych cyklach reakcyjnych. Doktorantka wykazała także istotne różnice w odporności na wymywanie kompleksów metali oraz w czasie aktywacji kompleksów – zdecydowanie lepsze rezultaty uzyskano dla układów katalitycznych zawierających bromopochodną imidazoliową ciecz jonową. Układy zawierające fosfinowe kompleksy rodu wykorzystano także w reakcji hydrosililowania acetylenów, co opisano szczegółowo w publikacji II. Potwierdzono, że omawiane kompleksy wykazywały lepszą aktywność katalityczną i selektywność niż ich homogeniczne prekursorzy. Dotyczy to m.in. czasu aktywacji, który w przypadku fosfinowych kompleksów rodu był zdecydowanie krótszy, podobnie jak czas przebiegu samej reakcji

hydrosililowania. Jednak pomimo wysokiej konwersji odnotowano powolny spadek tych parametrów w kolejnych cyklach reakcyjnych. W ten sposób Autorka jednoznacznie potwierdziła zasadność stabilizacji kompleksów metali przejściowych ligandami zawierającymi heteroatomy.

Kolejno Doktorantka zaproponowała eksperyment, w którym otrzymała anionowe kompleksy rodu i platyny w połączeniu z kationami pochodzącymi od cieczy jonowych. W toku prac uzyskano stabilne termicznie układy z temperaturą topnienia powyżej 100 °C – określane mianem anionowych kompleksów metali, które przetestowano w reakcji hydrosililowania niepolarnego 1-oktenu oraz polarnego eteru allilowo-glicydylowego. Aktywność katalityczną anionowych kompleksów platyny opisano w pracy III. Doktorantka potwierdziła istotną aktywność przygotowanych kompleksów, która niestety w kolejnych cyklach reakcyjnych ulegała obniżeniu, zwłaszcza w reakcji hydrosililowania eteru. Związane to było m.in. z rodzajem zastosowanej olefiny, powstającym w układzie reakcyjnym produktem czy z wymywaniem kompleksu będącego następstwem stopnia utlenienia platyny (anion heksachloroplatynianowy Pt^{+4} lub tetrachloroplatynianowy Pt^{+2}) – bardziej stabilne były układy zawierające platynę na wyższym stopniu utlenienia.

Prace nad aktywnością katalityczną kompleksów platyny z kationami piperydyniowym oraz pirolidyniowym są podstawą publikacji IV. Doktorantka porównała aktywność katalityczną kompleksów z anionem tetrachloro-, heksachloro- i dimerem heksachloroplatynianowym. Te dwa ostatnie charakteryzowały się najwyższą aktywnością w reakcji hydrosililowania 1-oktenu. Podobnie jak w poprzednim przykładzie większe powinowactwo do wymywania wykazywały kompleksy tetrachloroplatynianowe, a najmniejsze – kompleksy heksachloroplatynianowe, czego potwierdzeniem były wysokie wydajności reakcji w kolejnych cyklach katalitycznych. Dowiedziono ponadto istotnego wpływu procesu heterogenizacji na znaczną poprawę aktywności katalitycznej potasowych soli tetrachloro- i heksachloroplatynianowych, dla których wydajności reakcji były relatywnie niskie.

Kontynuacją tego etapu prac były testy katalityczne anionowych katalizatorów rodowych, które wykazywały istotną aktywność niezależnie od rodzaju użytej olefiny. Doktorantka udowodniła, że kompleksy zawierające kation imidazoliowy oraz pirydyniowy charakteryzowały się wysoką aktywnością w 10 kolejnych cyklach katalitycznych, niezależnie od rodzaju tworzącego go anionu. Autorka potwierdziła dodatkowo, że anionowe kompleksy rodowe są mniej aktywne w układzie reakcyjnym, w którym powstaje produkt hydrofilowy – spadek aktywności zaobserwowano już w pierwszym cyklu katalitycznym. Wspomniane układy wykorzystano również w reakcji hydrosililowania ketonów, co szczegółowo opisano w publikacji V. Kluczowym osiągnięciem tego

etapu prac eksperymentalnych było wykorzystanie tetrachlororodanu(III) z kationem pirydyniowym oraz imidazoliowymi, w ilości dziesięciokrotnie mniejszej niż tradycyjnie, w reakcji redukcji ketonów przebiegającej z niewielkim nadmiarem siloksanu. W tym wypadku najlepsze rezultaty uzyskano dla kompleksu tetrachlororodanu(III) z kationem pirydyniowym. Ważnym spostrzeżeniem jest również informacja, że reakcje hydrosililowania ketonów zawierających podstawniki o właściwościach elektrono-akceptorowych (-NO₂, -CN, -I czy - F) zachodziły z bardzo małą wydajnością lub nie zachodziły w ogóle w obecności analizowanych kompleksów. Doktorantka udowodniła, że zarówno rodzaj podstawnika jak i jego pozycja w istotny sposób determinowały aktywność katalityczną testowanych katalizatorów rodowych.

W pracach eksperymentalnych opisanych w publikacjach VI i VII Doktorantka podjęła się syntezy, charakterystyki fizykochemicznej oraz przeprowadziła testy katalityczne materiałów opartych o kompleksy platyny i rodu oraz ciecz jonową immobilizowaną wcześniej na nośniku tlenkowym. W badaniach przygotowano nośniki tlenkowe (TiO₂-SiO₂ oraz MgO-SiO₂ oraz ich zmodyfikowane z wykorzystaniem ligniny formy), na powierzchni których osadzono kolejno ciecz jonową, a następnie odpowiedni kompleks metalu przejściowego. Ideą tego etapu prac było obniżenie zawartości substancji aktywnej w strukturze materiału. W wyniku przeprowadzonych testów katalitycznych w reakcji hydrosililowania 1-oktenu, Doktorantka dowiodła, że materiały oparte o MgO-SiO₂ (publikacja VI), zawierające kompleksy platynowe, charakteryzowały się lepszą aktywnością niż odpowiednie układy zawierające kompleksy rodu. Ponadto, układ zawierający kompleks platynowy ulegał aktywacji w krótszym czasie, a reakcja z jego udziałem przebiegała dużo szybciej. Pomimo tego, układy zawierające imidazoliowe oraz pirydyniowe ciecze jonowe (niezależnie od tworzącego je anionu) wykazywały niską aktywność katalityczną, która dodatkowo szybko malała zwłaszcza dla układów z rodem. Odmienną zależność zaobserwowano dla układów zawierających fosfoniowe oraz sulfoniowe ciecze jonowe. Zdecydowanie gorsze wyniki uzyskano dla materiałów, w których nośnikiem był MgO-SiO₂ modyfikowany ligniną, co Doktorantka tłumaczy pogorszeniem parametrów strukturalnych nośnika, zawadą przestrzenną związaną z obecnością ligniny na jego powierzchni czy szybkim wymywaniem cieczy jonowej jak i substancji aktywnej z nośnika. Badania w podobnym nurcie zaprezentowano w pracy VII, gdzie opisano układy TiO-SiO₂ oraz TiO₂-SiO₂/lignina jako nośniki w immobilizacji cieczy jonowych i kompleksów metali przejściowych. Analizując wyniki badań, Doktorantka potwierdziła lepszą aktywność katalityczną wytworzonych układów w porównaniu do materiałów, w których wykorzystano MgO-SiO₂ jako nośnik. Pozostałe zależności dotyczące wpływu rodzaju kompleksu metalu przejściowego, rodzaju cieczy jonowej czy obecności ligniny w strukturze nośnika były już

analogiczne. Kluczowym wnioskiem z tego etapu prac eksperymentalnych było potwierdzenie lepszej skuteczności układów katalitycznych uzyskanych z zastosowaniem dwuskładnikowych układów tlenkowych niż w przypadku użycia krzemionki w charakterze nośnika. Układy zawierające wyłącznie krzemionkę były dodatkowo mniej trwałe i bardzo szybko traciły aktywność katalityczną. Swego rodzaju podsumowaniem zrealizowanych prac eksperymentalnych są dwie prace przeglądowe (VIII i IX) prezentujące najnowsze trendy w projektowaniu i wykorzystaniu heterogenicznych układów katalitycznych, wskazujące na wiele zalet wynikających z procesu heterogenizacji i potwierdzające zasadność kontynuowania badań w tym zakresie.

Należy podkreślić, że przedstawione w rozprawie badania są bardzo istotne nie tylko z naukowego, ale także z praktycznego punktu widzenia. Opracowanie nowatorskiej metody heterogenizacji homogenicznych kompleksów platyny i rodu z wykorzystaniem cieczy jonowych, wsparte wykazaniem wpływu budowy poszczególnych układów katalitycznych na ich aktywność, trwałość i stabilność, w istotny sposób może ułatwić projektowanie nowej generacji układów katalitycznych dedykowanych do szeroko stosowanej reakcji hydrosililowania.

Do najistotniejszych osiągnięć Doktorantki zaliczyć należy:

- ✓ wykazanie skuteczności metod heterogenizacji układów katalitycznych z rodem i platyną, co przełożyło się na ich zwiększoną skuteczność działania w reakcji hydrosililowania olefin, alkinów oraz ketonów aromatycznych;
- ✓ wykazanie możliwości stosowania zdecydowanie mniejszych ilości cieczy jonowych i kompleksów metali do przygotowania układów katalitycznych co przekłada się na obniżenie kosztów całego procesu i zmniejszenie ilości niepożądanego metalu w produkcie;
- ✓ wykazanie istotnej zależności wpływu budowy heterogenicznego układu katalitycznego na:
 - jego zachowania w układzie z hydrofobową lub hydrofilową olefiną;
 - czas aktywacji oraz czas prowadzonej reakcji katalitycznej;
 - podatność na wymywanie kompleksu;
- ✓ zaprojektowanie nowej grupy heterogenicznych układów katalitycznych z udziałem nośników tlenkowych, cieczy jonowych, kompleksów rodu i platyny oraz wykazanie zależności wpływu ich budowy (układ tlenkowy, układ tlenkowy modyfikowany ligniną, rodzaj cieczy jonowej i kompleksu metalu) na wykazywaną aktywność katalityczną;

Oceniając całkowity dorobek Doktorantki należy wspomnieć, że jest ona współautorką łącznie 10 publikacji naukowych, z czego 9 bezpośrednio dotyczy tematyki dysertacji, oraz 2 patentów. Brała również udział w licznych konferencjach o zasięgu krajowym jak i międzynarodowym. Na podkreślenie zasługują staże, które Doktorantka odbyła w jednostkach

przemysłowych m.in. w Zakładzie Chemicznym Silikony Polskie w Nowej Sarzynie. Za swoje osiągnięcia mgr inż. Olga Bartlewicz była nagradzana. Jest m.in. laureatką stypendium w programie „INNChem – rozwój kompetencji doktorantów kluczowych w pracy o charakterze badawczo-rozwojowym” czy stypendium Rektora w latach 2019-2020 oraz 2020-2021. Wartym odnotowania jest również fakt udziału Doktorantki w realizacji dwóch projektów: PRELUDIUM nt. „Materiały SILP na bazie kompozytów tlenkowych i ligniny jako nowe układy katalityczne w reakcjach hydrosililowania”, którego była kierownikiem oraz OPUS 8 nt. „Kompleksy rodu i platyny z cieczami jonowymi jako ligandami – nowe katalizatory procesów hydrosililowania” finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki, i ściśle związanych z tematyką ocenianej rozprawy.

Z obowiązku recenzenta pozwolę sobie wskazać kilka kwestii dyskusyjnych czy problematycznych. Zadanie to z pewnością zostało mi ułatwione, gdyż zawarte w rozprawie prace zostały poddane rzeczowej i wnikliwej ocenie przez niezależnych ekspertów.

Generalnie, dysertacja doktorska zawiera nieliczne błędy edytorskie czy stylistyczne, których znaczenie można pominąć. Niemniej jednak pozwolę sobie wspomnieć kilka z nich:

- ✓ Str. 6 – Wykaz stosowanych w pracy skrótów – wydaje się, że skróty PFILS, Pt-SILP, Rh-SILP, SCILL i SILP powinny być wytłumaczone w języku polskim, analogicznie jak np. skrót TON (nazwa polska i angielska);
- ✓ Str. 11 – Ankieta dorobku naukowego – błędnie podano nazwę czasopisma w publikacji VI – jest *Journal of Molecular Catalysis* a powinno być *Molecular Catalysis*;
- ✓ Str. 23 – błędnie podano numerację publikacji – jest XI a powinno być IX;
- ✓ Str. 25 – błędnie zacytowano publikację, do której odnosi się opis – jest IV a powinna być II;
- ✓ Str. 25 – niezbyt trafne wydają się zwroty „wartości procentowe wymywanej platyny” i „wartości wymywanego rodu”;
- ✓ Str. 31 – zapis „w przypadku potasowych soli tetrachloro- i heksachloroplatyniowych, których wydajności reakcji były niskie” jest skrótem myślowym;
- ✓ Str. 36 – wydaje się, że zapis „wydajność w zakresie 91-83%” powinien być zaprezentowany jako „83-91%”;
- ✓ W niektórych publikacjach zabrakło precyzyjnej informacji na temat przebiegu eksperymentów lub uzyskanych danych eksperymentalnych, którą zamieszczono np. w „Supplementary file” – wydaje się, że taki plik powinien być dołączony do publikacji.

Poniżej pozwolę sobie zaprezentować natomiast kwestie do dyskusji:

- ✓ W pracy Doktorantka wielokrotnie odnosiła się do wpływu budowy heterogenicznego układu katalitycznego (m.in. rodzaj cieczy jonowej, kompleksu metalu) na jego zachowanie

w hydrofilowo-hydrofobowym medium reakcyjnym z olefiną, natomiast na stronie 36 jedyny raz pojawił się komentarz: „im większa hydrofobowość rodowego kompleksu, tym szybszy przebieg reakcji” – brakuje interpretacji podobnych zależności w stosunku do pozostałych, testowanych układów katalitycznych;

- ✓ Jakie są możliwości poprawy stabilności heterogenicznych układów katalitycznych w kierunku ograniczenia stopnia „wmywania” kompleksów metali?
- ✓ Materiały typu SILP – w pracy jest mowa o porowatych nośnikach tlenkowych stosowanych do przygotowania heterogenicznych układów katalitycznych natomiast w publikacjach nie znalazłem izoterm adsorpcji-desorpcji azotu potwierdzających to stwierdzenie.
- ✓ Czym kierowano się dobierając nośniki tlenkowe do procesu immobilizacji?
- ✓ W jaki sposób immobilizowano ciecz jonową na nośnikach tlenkowych? Czy testowano stopień jej wmywania z powierzchni nośnika? Czy mogę prosić o komentarz odnośnie mechanizmu oddziaływania cieczy jonowej z nośnikiem tlenkowym?
- ✓ Jaka była rola ligniny w preparatyce heterogenicznych układów katalitycznych opartych o nośniki tlenkowe? Jaka była stabilność połączenia lignina-nośnik tlenkowy? Czy nie obserwowano wmywania ligniny z powierzchni nośnika w medium reakcyjnym? Czy w jakikolwiek sposób porównywano wydajność immobilizacji cieczy jonowej na czystym nośniku tlenkowym i tym funkcjonalizowanym ligniną? Czy mogę prosić o komentarz odnośnie mechanizmu immobilizacji cieczy jonowej na nośniku tlenkowym modyfikowanym ligniną?
- ✓ Ciecze jonowe są wykorzystywane do aktywacji grup funkcyjnych ligniny – czy ten aspekt był brany pod uwagę typując rodzaj nośnika i cieczy jonowej?
- ✓ Zaskakującym jest, że w przypadku układu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Doktorantka nie uzyskała struktury krystalicznej pomimo relatywnie wysokiej temperatury obróbki termicznej. Ponadto, w publikacji VII nie do końca jasnym jest dla jakiego układu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ zaprezentowano dyfraktogram – chodzi o stosunek masowy tlenków. Założeniem było uzyskanie struktury anatazu – czy brano pod uwagę aktywność fotokatalityczną tej odmiany TiO_2 ? Czy nie przeszkadzałyby to w interakcji z cieciami jonowymi czy innymi związkami organicznymi obecnymi w medium reakcyjnym?
- ✓ Wśród licznych wniosków pojawił się również ten dotyczący obniżenia kosztów prowadzenia procesu będącego następstwem zastosowania opracowanych układów katalitycznych – czy podjęto próbę przeprowadzenia takiej kalkulacji? Jak w takiej sytuacji ma się zastosowanie układów SILP, gdzie zaproponowano użycie nośników tlenkowych, dodatkowo funkcjonalizowanych ligniną, na których kolejno immobilizowano ciecz jonową i kompleks

metalu przejściowego? Czy zmniejszenie ilości cieczy jonowej i kompleksu metalu kosztem zastosowania nośnika tlenkowego jest wystarczającym zabiegiem technologicznym, aby mówić o obniżeniu kosztów całego procesu hydrosililowania realizowanego z udziałem przygotowanych układów katalitycznych?

Oceniając zamieszczone w pracy résumé, jak i opublikowane prace, trudno nie ocenić aktywności naukowej Doktorantki jako bardzo dobrej. Chciałbym podkreślić istotny wkład mgr inż. Olgi Bartlewicz w zagadnienie obejmujące projektowanie nowej generacji, aktywnych, heterogenicznych układów katalitycznych dedykowanych do zastosowań w procesach hydrosililowania. Sposób zaplanowania eksperymentów, zrealizowanie oryginalnych badań, wykorzystanie technik i metod badawczych wraz z interpretacją uzyskanych wyników, forma ich przedstawienia czy wnikliwa i rzeczowa analiza, świadczą o wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autorki rozprawy i są dowodem Jej przygotowania do prowadzenia badań naukowych.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej przedstawionej w formie cyklu monotematycznych, oryginalnych prac nt. „*Kompleksy rodu i platyny z cieczami jonowymi jako efektywne katalizatory reakcji hydrosililowania*”, autorstwa Pani mgr inż. Olgi Bartlewicz oraz zawartej w dysertacji aktywności naukowej jednoznacznie stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki. **Wnioskuje do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie rozprawy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Biorąc pod uwagę aktualność podjętej tematyki badawczej, zakres pracy eksperymentalnej, jakość wniosków i ich wkład w istniejący stan wiedzy, **wnioskuję ponadto o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Olgi Bartlewicz.**

Uzasadniając ten wniosek, chciałbym zwrócić szczególną uwagę na ambitne podejście Autorki do projektowania nowej generacji heterogenicznych układów katalitycznych, w oparciu o powszechnie stosowane kompleksy metali przejściowych i wybrane ciecze jonowe oraz układów SILP, gdzie Doktorantka dodatkowo wykorzystwała nośniki tlenkowe do wstępnej immobilizacji cieczy jonowych, a kolejno kompleksów metali. Układy tego typu mogą stanowić alternatywę dla powszechnie stosowanych homogenicznych kompleksów rodu i platyny. Ten element rozprawy, w połączeniu z testami katalitycznymi wytworzonych układów w reakcjach hydrosililowania, poparty zdefiniowaniem najkorzystniejszych warunków prowadzenie tego procesu, uważam za bardzo nowatorski. Zebrane w publikacjach dane eksperymentalne jednoznacznie potwierdzają skuteczność zaproponowanej przez Doktorantkę metody heterogenizacji układów katalitycznych

z wykorzystaniem cieczy jonowych jako elementów struktury kompleksów metaloorganicznych, a otrzymane w ten sposób katalizatory mogą być stosowane w reakcjach hydrosililowania z użyciem reagentów o różnych właściwościach hydrofilowo-hydrofobowych. Jednym z kluczowych osiągnięć jest także ograniczenie ilości metalu w produkcie, a także zmniejszenie konsumpcji drogich kompleksów metali przejściowych czy cieczy jonowych, co wynika z łatwej separacji i ponownego wykorzystania przygotowanych kompleksów w wielu cyklach katalitycznych. To osiągnięcie jest bardzo istotne biorąc pod uwagę aspekty ekonomiczne i ekologiczne realizacji podobnych procesów w skali przemysłowej. Może przyczynić się do wyeliminowania klasycznych rozpuszczalników czy operacji jednostkowych takich jak np. destylacja, a tym samym do ograniczenia emisji znacznych ilości substancji odpadowych.

Wartym podkreślenia jest fakt, że preparatyka aktywnych katalizatorów z udziałem kompleksów metali przejściowych jest dość obszernie zaprezentowana w literaturze, więc wpisanie się w ten nurt badań, a dodatkowo zaproponowanie innowacyjnego rozwiązania wynikającego z zastosowania wybranej grupy cieczy jonowych (oraz tych wspartych na nośnikach tlenkowych), w moim odczuciu, wydaje się być istotnym osiągnięciem i w zdecydowany sposób wzbogaca istniejący stan wiedzy. Wskazuje to ponadto, na interdyscyplinarny charakter zrealizowanych badań, które dotyczą nauki o materiałach, chemii koordynacyjnej oraz aspektów szeroko rozumianej katalizy.

Filip Ciesielny