

**WYDZIAŁ CHEMII**

Prof. dr hab. Jolanta Ejfler  
Zakład Technologii Chemicznej  
ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław  
jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

Wrocław, dn. 23.08.2021 r.

**RECENZJA**

**Rozprawy doktorskiej Pani mgr Olgi M. Bartlewicz  
pt. „Kompleksy rodu i platyny z cieczami jonowymi jako efektywne  
katalizatory reakcji hydrosililowania”**

Reakcja hydrosililowania dysponuje ogromnym potencjałem aplikacyjnym m.in. w syntezie związków krzemoorganicznych, funkcjonalnych reagentów dla syntezy organicznej, otrzymywaniu wielowymiarowych polimerów. Szeroki wachlarz możliwości projektowania nowych funkcjonalnych materiałów na bazie tej reakcji - od klasycznych rozwiązań do zawansowanych technologii, powoduje (stale) niestąbnące zainteresowanie tą tematyką w badaniach podstawowych i przemysłowych. Kontrolowany proces reakcji, umożliwiający osiągnięcie wysokiej stereo-, regio- i/lub enancjoselektywności, zapewnia zastosowanie odpowiednich katalizatorów głównie w oparciu o związki koordynacyjne rodu i platyny. Najnowsze trendy w katalizie promują układy katalityczne spełniające rygorystyczne wymagania środowiskowe i rozwój koncepcji dla technologii zrównoważonych. Dlatego też popularne procesy oparte na katalizatorach homogenicznych pomimo ich wysokiej aktywności wymagają w tym aspekcie rewizji i szczególnej modyfikacji. Podobnych zabiegów wymaga metodyka izolacji i oczyszczania produktów reakcji. Obecnie idealnym rozwiązaniem jest łączenie cech procesów heterogenicznych i homogenicznych w zakresie kumulowania ich zalet z wyłączeniem cech problematycznych. Jednym z rozwiązań eksplorowanych od (szeregu) lat jest zastosowanie cieczy jonowych jako zielonego medium reakcji katalitycznych, katalizatorów, czy nośników substancji aktywnych. Pomimo faktu permanentnego stosowania cieczy jonowych w układach katalitycznych różnorodnych reakcji, ich wykorzystanie w procesach katalitycznego hydrosililowania jest niewielkie.

Ten nurt badań jest obecny w sferze zainteresowań promotora Doktorantki, Profesora Hieronima Maciejewskiego, w którego zespole badawczym opracowano wiele nowych układów katalitycznych reakcji hydrosililowania oraz przeprowadzono szereg istotnych badań podstawowych i aplikacyjnych w tej tematyce. Fragment badań skoncentrowany na szczegółowej analizie procesu hydrosililowania na bazie nowych katalizatorów rodowych i palladowych modyfikowanych za pomocą cieczy jonowych został zawarty w recenzowanej rozprawie doktorskiej mgr Olgi Marii Bartlewicz.

Rozprawa doktorska stanowi monotematyczny cykl dziewięciu publikacji oraz dwóch patentów z komentarzem zawierającym wstęp, cel pracy, dyskusję wyników, wnioski i literaturę. Ponadto zamieszczono streszczenia pracy doktorskiej, ankietę dorobku naukowego, kopie publikacji i oświadczenia współautorów, co wyczerpuje zakres wymaganej dokumentacji dla rozpraw doktorskich.

Prace powstały w latach 2019-2021 i zostały opublikowane w następujących czasopismach: trzy w *RSC Adv.* ( $IF_{2019} = 3,070$ ), trzy w *Catalysts* ( $IF_{2020} = 3,520$ ) oraz po jednej w *Journal of Catalysis* ( $IF_{2019} = 7,723$ ), *Molecular Catalysis* ( $IF_{2020} = 3,687$ ), *Wiadomości Chemiczne*. Sumaryczny IF dla wszystkich prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej wg. bazy (JCR) wynosi 31,187, co daje średnią 3,464 na pracę. Wszystkie prace są wieloautorskie, zawierają od trzech do sześciu autorów, w sześciu z nich Doktorantka jest pierwszym, w trzech drugim autorem, ponadto w trzech jest również autorem korespondencyjnym. Z przedstawionej dokumentacji oraz oświadczeń współautorów wynika, że Doktorantka wykonała większość badań eksperymentalnych oraz uczestniczyła w pracach związanych z edycją i korektą manuskryptów. Promotor prof. dr hab. Hieronim Maciejewski koordynował całość prac tworząc koncepcję badań, finalne wersje publikacji, prowadził korespondencję z recenzentami, weryfikował interpretację i analizę uzyskanych wyników badań. Pozostali współautorzy uczestniczyli w syntezie niektórych związków oraz ich charakterystyce związanej z daną metodą pomiarową. Udział własny Doktorantki jest w odpowiednim dla prac doktorskich wymiarze.

Ponadto w dorobku naukowym wymieniono jedną pracę, która nie jest związana z tematyką doktoratu opublikowaną w *Adsorption* ( $IF_{2019} = 1,949$ ). Doktorantka brała aktywny udział w konferencjach krajowych (4) oraz międzynarodowych (9), na jednej z nich (*18th International Symposium on Silicon Chemistry & the 6th Asian Silicon Symposium*) otrzymała główną nagrodę za poster. Była wykonawcą w projekcie OPUS 8 oraz była beneficjentem grantu PRELUDIUM 18. Swoje doświadczenie zawodowe rozwijała również podczas staży w zakładach przemysłowych w ramach projektów POWER, programu Inżynier przyszłości, czy programu Erasmus. Przedstawione osiągnięcia z naddatkiem spełniają wymagania, a dorobek w postaci publikacji uzyskany w tak krótkim czasie, jest znaczący. W tej ocenie należy podkreślić uzyskanie grantu PRELUDIUM.

Komentarz do załączonego cyklu publikacji zawiera pięciostronicowy wstęp opisujący proces hydrosililowania w układach dwufazowych ciecz-ciecz z wykorzystaniem cieczy jonowych, cieczy jonowe jako ligandy w heterogenicznych układach katalitycznych, heterogeniczne układy katalityczne z wykorzystaniem nośników impregnowanych cieczami jonowymi.

Wstęp to wprowadzenie w tematykę rozprawy, ograniczony do przeglądu najistotniejszych danych literaturowych zbieżnych z celami pracy. Przedstawia więc przegląd najaktywniejszych układów katalitycznych procesów hydrosililowania oraz najnowszych trendów modyfikacji katalizatorów, niwelujących ograniczenia i wady klasycznych układów opartych na kompleksach rodu i platyny. Bardziej szczegółowo opisano trzy rozwijające się nurty, prezentowane w literaturze, czyli: (i) układy dwufazowe w cieczach jonowych, (ii) kompleksy metali funkcjonalizowane cieczami jonowymi (dwa warianty - ligand z fragmentem cieczy jonowej stabilizujący kation metalu lub kompleksowy anion metalu z kationem cieczy jonowej), (iii) immobilizacja kompleksów metali na nośnikach stałych impregnowanych cieczą jonową (SILPC). Te trzy filary to podstawa sformułowanego dalej głównego celu badań, czyli poszukiwania optymalnego układu katalitycznego dla reakcji hydrosililowania olefin i terminalnych acetylenów. Realizacja planu badań zawiera szereg optymalizacji badanych procesów oraz funkcjonalizację motywów strukturalnych kompleksów rodu i platyny za pomocą cieczy jonowych zgodnie z tymi koncepcjami w porównaniu do najaktywniejszych klasycznych układów katalitycznych zawierających kompleksy rodu i platyny. W tekście pojawiły się nieprecyzyjne sformułowania jak np. homogeniczne kompleksy, ligandy kleszczowe, podatność na zanieczyszczenia, heterogenizacja homogenicznych kompleksów, układ heterogeniczny, itp., natomiast z pewnością Autorka miała na myśli homogeniczne katalizatory, immobilizację kompleksów metali, dwufazowy układ katalityczny. Nie ma to wpływu na merytoryczną ocenę i zwykle można w każdej pracy wskazać podobne „skrót” jednak jedno z określeń, tzn. *homogeniczne kompleksy* pojawia się nadmiernie. Wybór treści przedstawionych w przeglądzie literaturowym jest adekwatny do diskutowanych wyników badań własnych, całość jest napisana w sposób wskazujący na ugruntowaną wiedzę w eksplorowanym obszarze. Cytowana literatura uwzględnia aktualne trendy badań i najistotniejsze publikacje związane z tematyką rozprawy doktorskiej. Następne 20 stron autoreferatu to omówienie wyników badań, zawierające streszczenie cyklu publikacji oraz trzy rozdziały prezentujące osiągnięcia pracy. Układy dwufazowe są powszechnie stosowane i najbardziej eksplorowane, w tym najnowsza grupa z udziałem termoregulowanych cieczy jonowych. Jednak dla tych dobrze poznanych układów dalej w szeregu procesów identyfikowane są problemy z separacją produktów, spadkiem aktywności katalizatora, kosztami procesu w tym samych cieczy jonowych. Stąd też po sukcesie aplikacji cieczy jonowych w tradycyjnym układzie dwufazowym dalszy rozwój ich zastosowań to projektowanie kompleksów z ligandami zawierającymi fragment cieczy jonowej co stanowiło jeden z podstawowych celów recenzowanej rozprawy. W pracy zastosowano funkcjonalizację typowych ligandów fosfinowych, które

otrzymano poprzez hydrofosfinowanie allilowej pochodnej imidazoliowej lub substytucję nukleofilową bromopochodnej imidazoliowej. Otrzymano cztery kompleksy rodu i dwa kompleksy platyny trwałe termicznie i stabilne w obecności wilgoci i tlenu, ponadto nierozpuszczalne w reagentach stosowanych w badanych reakcjach hydrosililowania olefin. W modelowych reakcjach hydrosililowania olefin (1-okten, eter allilowo-glicydylowy) za pomocą heptametylotrisiloksanu otrzymane kompleksy wykazywały wysoką aktywność w 10 kolejnych cyklach katalitycznych, natomiast dla reakcji z polarnymi substratami wyselekcjonowano i przeanalizowano szereg niuansów różnicujących aktywność badanych kompleksów. Interesującym wynikiem tej serii badań jest otrzymanie wyższej aktywności w badanych reakcjach katalitycznych dla kompleksów rodu w porównaniu do preferowanych w literaturze kompleksów platyny. Kompleksy rodu z anionem bromkowym były bardziej wszechstronne i wykazywały wysoką aktywność i selektywność w reakcjach hydrosililowania alkinów.

Efektom badań była synteza dwóch typów kompleksów rodu stabilizowanych funkcjonalizowaną fosfiną, zróżnicowanych w obrębie anionów cieczy jonowej oraz ligandów skoordynowanych do rodu związanych do stosowanego prekursora metalu (np. trifenylofosfinowych, cyklooktadienowych). Wcześniejsze doniesienia literaturowe prezentują kompleksy, w których wszystkie ligandy fosfinowe są modyfikowane fragmentem cieczy jonowej. Dlatego powstaje pytanie, czy z zaprojektowanymi do realizacji celu pracy ligandami można również otrzymać tego typu związki i jaki byłby ich potencjał w katalizie?

Konsekwentną ścieżką modyfikacji była druga koncepcja, czyli projektowanie halometalowanych cieczy jonowych. Zastosowano prosty scenariusz syntezy otrzymując po raz pierwszy nowe katalizatory z anionowymi kompleksami platyny i kationem piperydyniowym lub piroolidyniowym. W podobnym schemacie otrzymano kompleksy rodu stanowiące pierwsze przykłady tego typu katalizatorów, które ponadto okazały się niezwykle aktywne w reakcji hydrosililowania ketonów. Optymalizacja procesu oraz wnikliwa analiza wpływu struktury anionowych kompleksów i serii stosowanych kationów umożliwiły sformułowanie przewodnika dla syntezy aktywnych heterogenizowanych katalizatorów procesu hydrosililowania olefin. Dyskusja odnośnie wyników aktywności katalitycznej kompleksów z anionami  $[PtCl_4]^{2-}$  oraz  $[PtCl_6]^{2-}$  jest klarowna, natomiast analiza bardzo interesujących dimerycznych anionów pozostawia pewien niedosyt. Ten aspekt, czyli porównanie kompleksów z tymi samymi kationami z mono- oraz dimerycznym anionem powinny być bardziej podkreślone. Podobnie można na tym etapie porównać te dwa typy modyfikacji struktury kompleksów zawierających motyw cieczy jonowej w kompleksowym kationie (jako ligand w sferze



koordynacyjnej metalu) oraz występującej jako kation w „halometalowanych cieczach jonowych”.

Integracja zalet katalizatorów homogenicznych i heterogenicznych to immobilizacja katalizatorów w fazie cieczy jonowej na nośniku stałym (materiały SILPC), to ostatni wariant realizowany w planie pracy doktorskiej. Otrzymano układy katalityczne Pt-SILP oraz Rh-SILP poprzez impregnację różnych nośników: układów tradycyjnych z krzemionką, hybrydowych materiałów tlenkowych:  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{lignina}$ ,  $\text{MgO-SiO}_2$ ,  $\text{MgO-SiO}_2/\text{lignina}$  cieczami jonowymi, na których immobilizowano kompleksy rodu lub platyny. Porównano ich aktywność katalityczną w reakcji hydrosililowania z układami dwufazowymi poprzez rozpuszczenie tych samych kompleksów w analogicznych cieczach jonowych, co jednoznacznie wykazało, że modyfikacja w postaci materiałów SILP jest znacznie efektywniejsza. Takie układy wymagają znacznie mniejszej ilości katalizatora ( $10^{-5}$  mol Rh/Pt na 1 mol  $\equiv\text{Si-H}$ ) w porównaniu z układem dwufazowym, powodują skrócenie czasu reakcji, zwiększenie liczby cykli. To obecnie jedno z najbardziej obiecujących układów o wysokim potencjale aplikacyjnym. Ta koncepcja, czyli zastosowanie materiałów SILP w reakcjach hydrosililowania była ostatnim etapem prezentowanym w rozprawie doktorskiej i obfitowała otrzymaniem 48 nowych układów katalitycznych. Jest to gruntowna eksploracja, która umożliwi sformułowanie dalszego kierunku badań, stąd też pytanie o potencjalne plany badawcze w kierunku projektowania układów SILP na bazie zdobytych doświadczeń w tej tematyce podczas realizacji doktoratu w odniesieniu do trendów prezentowanych w literaturze.

Opis wyników badań umieszczonych w komentarzu do cyklu publikacji jest zwięzły i klarowny jednak podobnie jak w części przeglądowej występują niezręczne sformułowania i drobne błędy edycyjne np. w schematach przedstawiających syntezy kompleksów, numeracji prezentowanych związków itp. Ponieważ podsumowujące całość badań prace przeglądowe są dopracowane w szczegółach, to można uznać, że wymienione usterki są wynikiem pośpiechu i przepracowania w trakcie edycji tekstu związane z zamknięciem procesu złożenia rozprawy w wymaganym czasie. Dobór metod badawczych jest adekwatny do założonych celów, dyskusja wyników jest niezmiernie szczegółowa w opisie strategii optymalizacji procesów katalitycznych oraz analizie danych i selekcji najbardziej wartościowych wyników. Wskazuje to na wyjątkowe zaangażowanie i trud jaki włożyła Doktorantka w prace eksperymentalne, które są niezwykle żmudne i pracochłonne, szczególnie w badaniach katalitycznych wymagających wszechstronnej optymalizacji procesu.

Ostatni rozdział to podsumowanie i wnioski, które obrazują pełną realizację planu badań i osiągnięcie zamierzonych celów. Natomiast można ten fragment uzupełnić podając najważniejsze osiągnięcia pracy.



**WYDZIAŁ CHEMII**

Prof. dr hab. Jolanta Ejfler  
 Zakład Technologii Chemicznej  
 ul. F. Joliot-Curie 14  
 50-383 Wrocław  
 jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

Pomimo kilku uwag krytycznych stwierdzam, że mgr Olga Bartlewicz w pracy doktorskiej przedstawiła wartościowy materiał eksperymentalny, w pełni zrealizowała plan badań, osiągnęła zamierzone cele, w zakresie przeprowadzonych badań znacząco poszerzyła dotychczasową wiedzę. Opracowane układy katalityczne i metody modyfikacji kompleksów rodu i platyny za pomocą cieczy jonowych mają perspektywiczny potencjał aplikacyjny.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Olgi M. Bartlewicz spełnia wymogi i warunki określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” oraz w §5 ust. 1 „Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora” (Dz. U. z 2018 r. poz. 261) oraz na podstawie art. 179 ust. 1 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. „Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669) stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora i wnioskując o dopuszczenie mgr Olgi M. Bartlewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, uważam, że Rada Wydziału UAM powinna rozważyć możliwość wyróżnienia recenzowanej rozprawy doktorskiej, ponieważ otrzymane wyniki badań znacząco poszerzają wiedzę w zakresie projektowania heterogenicznych katalizatorów reakcji hydrosililowania olefin. Niektóre kompleksy rodu stanowią pierwsze przykłady zastosowania w reakcjach hydrosililowania, co może otwierać nową klasę tego typu katalizatorów. Otrzymana seria unikatowych kompleksów rodu i platyny ma perspektywiczny potencjał projektowaniu układów katalitycznych szeregu syntez organicznych, czy funkcjonalnych materiałów polimerowych. Ponadto niewątpliwym atutem tych katalizatorów jest zwiększenie ich potencjału w aspektach środowiskowych i ekonomicznych co jest istotne dla innowacyjnych zielonych technologii.

Wyniki pracy zostały opublikowane w cenionych czasopismach z obszaru katalizy jak *Journal of Catalysis* (IF 7,723). Ponadto w dorobku Doktorantki są dwa patenty.