



31 maja 2012

Recenzja

rozprawy habilitacyjnej pt.

*Selektywne uwodornienie chloronitrobenzenu do chloroaniliny
na metalach szlachetnych osadzonych na fluorku magnezu*
przedłożonej przez dr. Mariusza Pietrowskiego

Dr Mariusz Pietrowski, pracownik naukowy Wydziału Chemii UAM, wykonał pracę doktorską pod kierunkiem prof. dr hab. Marii Wojciechowskiej w roku 2001. Rozprawa doktorska dotyczyła badania struktury i właściwości katalitycznych układów opartych na rutenie osadzonym na fluorku magnezu. Przedstawiona obecnie przez dr. Pietrowskiego rozprawa habilitacyjna związana w znacznym stopniu również z katalizatorami osadzonymi na fluorku magnezu mogłaby być traktowana jako kontynuacja jego pracy doktorskiej. Nie jest to jednak jedynie ekstensywne rozwinięcie wcześniejszej tematyki zainicjowanej w tym ośrodku naukowym przez prof. Marię Wojciechowską. Rozpiętość nowo podjętych problemów naukowych oraz ich wnikliwe rozwiązanie są tak znaczące, że pozwalają recenzentowi na bardzo pozytywną ocenę przedłożonej rozprawy habilitacyjnej, co będzie uzasadnione poniżej.

Przedłożona rozprawa habilitacyjna oparta jest na jednotematycznym zbiorze dziewięciu publikacji oznaczonych inicjałami od H-1 do H-9, w tym sześciu publikacji wieloautorskich. W Załączniku #2 dokumentacji do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego Autor przedstawił dane scjentometryczne tych publikacji (IF aktualny, IF 5-letni), wraz z podaniem swojego procentowego udziału w powstaniu prac wieloautorskich. Udział ten znajduje potwierdzenie w zarówno oświadczeniach współautorów, jak i w fakcie występowania Habilitanta w roli autora do korespondencji. Należy jeszcze dodać, że publikacje te ukazały się w bardzo dobrych czasopismach z zakresu katalizy, fizykochemii i zielonej chemii, tj. w *Catalysis Today*, *Catalysis Letters*, *Studies of Surface Science and Catalysis*, *ChemCatChem* oraz w wysoce notowanym *Green Chemistry* (IF 5,472). Zarówno

dominujący wkład dr Pietrowskiego w powstanie publikacji składających się na przedłożoną rozprawę habilitacyjną, jak ich wysoki wydzźwięk naukowy oceniany przez pryzmat scjentometrii, już na wstępie wydają się spełniać formalne wymogi stawiane przed dobrymi rozprawami habilitacyjnymi.

W rozdziale Z.2.4.2 dokumentacji Habilitant przedstawił genezę, ewolucję i znaczenie swoich badań. Autor zajął się bardzo ciekawym, mającym znaczenie przemysłowe, procesem katalitycznego uwodornienia chloronitrobenzenu do chloroaniliny, reakcją wcześniej nie badaną przez grupę prof. Wojciechowskiej. Zastosowanie przez Habilitanta opracowanego wcześniej układu Ru/MgF₂ okazało się racjonalnym posunięciem, ponieważ ruten był wcześniej znany jako wysoce selektywny katalizator uwodornienia grupy nitrowej. W pracy H-1 dr Pietrowski z współautorami opublikował szereg istotnych korelacji opisujących zachowanie katalizatorów Ru/MgF₂ (aktywność, selektywność) w reakcji uwodornienia *ortho*-chloronitrobenzenu do *ortho*-chloroaniliny w fazie ciekłej, takich jak wpływ rodzaju rozpuszczalnika (metanol vs. metanol-woda), ciśnienia wodoru, temperatury reakcji oraz stopnia dyspersji rutenu. Kolejne prace Habilitanta wiązały się z modyfikacją fazy aktywnej katalizatora. Modyfikacja katalizatora rutenowego w wyniku dotowania wanadem (podjęta w pracy H-2) przyniosła wzrost aktywności, interpretowany działaniem nowych, elektrodeficytowych centrów rutenowych. Jeszcze ciekawsze wyniki uzyskał Autor dla katalizatorów Ru/MgF₂ modyfikowanych miedzią (praca H-6). Zgodnie z przypuszczeniem, bimetaliczne katalizatory Ru-Cu/MgF₂ okazały się jeszcze bardziej selektywne w kierunku uwodornienia grupy nitrowej, kosztem hydrogenolizy wiązania C-Cl chloronitrobenzenu. Bezpośrednia korelacja tego efektu z ilością wprowadzonej miedzi prowadzi do wniosku, że aktywność katalityczna w redukcji grupy nitrowej utrzymuje się na stałym poziomie mimo dotowania rutenu nieaktywną miedzią. Dzięki badaniom swoich katalizatorów za pomocą XRD, chemisorpcji H₂, FTIR zaadsorbowanego CO i TPR, Autor ustalił, że zaobserwowany efekt synergetyczny wynika z faktu uzyskania względnie dobrze wymieszanych klasterów Ru-Cu. Powołując się na dane literaturowe dokumentujące dekorowanie silnie niewysyconych atomów powierzchniowych rutenu atomami miedzi, Autor uważa, że takie blokowanie hamuje niepożądaną uboczną hydroodchlorowania. Można byłoby dyskutować z Autorem dlaczego tak sądzi, ponieważ wyniki większości prac w dziedzinie hydroodchlorowania na metalach sugerują, że silnie dyspergowane metale wykazują niższą aktywność katalityczną (TOF) od układów o niskim stopniu dyspersji.

Należy podkreślić, że Habilitant zdawał sobie sprawę z konieczności zastosowania szeregu metod fizykochemicznych do badania powierzchni i struktury swoich katalizatorów.

Ograniczenie się do prostego przebadania właściwości katalitycznych poprzez tzw. „screening” katalizatorów nie prowadzi do wyjaśnienia ich działania, czyli do uzyskania korelacji struktura katalizatora – działanie katalityczne. Zatem zastosowanie dla charakteryzacji katalizatorów przez Habilitanta wielu różnych metod fizycznych i chemicznych było jak najbardziej uzasadnione.

Zainspirowany doniesieniami literaturowymi, Habilitant zdecydował się na zmianę fazy aktywnej katalizatora. Platyna osadzona na fluorku magnezu okazała się prawie 30-krotnie aktywniejsza od układu Ru/MgF₂ (prace H-1 i H-5). Z drugiej strony, zastosowanie nośnika fluorkowego miało również istotne pozytywne znaczenie, ponieważ uzyskano znacznie lepsze wyniki (aktywność, selektywność) dla Pt/MgF₂ niż dla Pt/Al₂O₃. Ponieważ stopień dyspersji platyny był podobny w obu katalizatorach, zaobserwowane różnice mogły być interpretowane jedynie w oparciu o wpływ chemicznej natury nośnika. Wyniki badań w podczerwieni zaadsorbowanego nitrobenzenu sugerujące udział w adsorpcji centrów kwasowych nośnika (koordynacyjnie niewysyconych jonów Mg²⁺) sąsiadujących z krystalitami platyny, umożliwiły sformułowanie hipotezy tłumaczącej wysoką aktywność katalizatorów Pt/MgF₂ w reakcji uwodornienia chloronitrobenzenu.

Najciekawsze, zdaniem recenzenta, wyniki habilitacji dotyczą sprzężenia reakcji uwodornienia chloronitrobenzenu z reakcją reformingu etanolu. Dzięki tej drugiej reakcji otrzymuje się *in-situ* wodór oraz tlenek węgla - potrzebne reduktory do przeprowadzenia reakcji uwodornienia chloronitrobenzenu. W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano bardzo wysokie, praktycznie 100%-owe selektywności do chloroaniliny, przy prawie pełnej konwersji substratu. Te bardzo obiecujące badania, opisane w pracy H-7, są kontynuowane przez Habilitanta w ramach kierowanego przez niego obecnie projektu badawczego.

Niezależnie od realizacji badań, które przyniosły oryginalne, bardzo ciekawe wyniki w zakresie katalitycznego selektywnego uwodornienia chloronitrobenzenu, Habilitant z sukcesem prowadził badania związane z preparatyką interesujących form fluorku magnezu. Po raz pierwszy zastosował promieniowanie mikrofalowe do syntezy fluorku magnezu o kulistych cząstkach wielkości 0.25-0.26 μm w reakcji azotanu magnezu i fluorku amonowego (praca H-3). Ponadto, razem z prof. Wojciechowską opracował metodę preparatyki pozwalającą na uzyskanie MgF₂ o wysokiej czystości i monodispersyjności cząstek oraz scharakteryzował strukturę i właściwości powierzchniowych otrzymanej kulistej formy fluorku magnezu.

Reasumując, przedstawiona do recenzji rozprawa habilitacyjna wnosi znaczący wkład do dziedziny naukowej reprezentowanej przez dr. Pietrowskiego, tzn. do nauki o katalizie.

Wyniki pracy dr Pietrowskiego rozwijają znacząco zakres naszej wiedzy na temat katalizatorów metalicznych (szczególnie rutenowych) osadzonych na fluorku magnezu. Stwarzają bowiem podstawy syntezy, aktywacji oraz wykorzystania katalizatorów ważnych dla technologii, w szczególności służących do selektywnego uwodornienia chloronitrobenzenu do chloroaniliny. Dr Mariusz Pietrowski jest bardzo dojrzałym i jednocześnie wysoce uzdolnionym naukowcem, który w relatywnie krótkim czasie po doktoracie zbudował swój nowy warsztat badawczy i jednocześnie potrafił korzystać z różnych komplementarnych metod fizykochemicznych, będącym w jego bliższym lub dalszym zasięgu. Bardzo dobrze przemyślał schemat koncepcyjny pracy, polegający na stopniowym wprowadzaniu nowych katalizatorów i metod badawczych dla kompleksowego rozwiązania interesującego i bardzo ważnego problemu naukowego. Dojrzałość naukowa Habilitanta przejawia się w przygotowaniu prac przeglądowych związanych z uprawianą tematyką (prace H-8 i H-9). Jak się domyślam, praca H-8, w monografii o rutenie, musiała zostać napisana na zaproszenia edytora. Świadczy to wymownie o uznaniu, jakim cieszy się Habilitant w zakresie uprawianej przez siebie tematyki badawczej.

Dorobek naukowy dr Mariusza Pietrowskiego, zwłaszcza ten uzyskany po doktoracie, jest znaczący. Z przekazanych dokumentów wynika, że dr Pietrowski opublikował 57 prac naukowych, w tym aż 44 po doktoracie. Olbrzymia większość publikacji została ulokowana w czasopismach z bazy JCR. Należy też przypomnieć o rozdziale monograficznym na temat rutenu. Sumaryczny współczynnik wpływu (IF) publikacji naukowych wg bazy Journal Citation Reports, wynosi prawie 63. Prace dr. Pietrowskiego są cytowane. Ponad 120 cytowań (bez autocytowań) oraz wysoki indeks Hirscha (7, bez autocytowań) świadczą niewątpliwie o wartości naukowej prac Habilitanta. Jest on również współautorem trzech krajowych patentów.

Z przesłanych materiałów i samej rozprawy wynika, że dr Mariusz Pietrowski jest bardzo dobrym organizatorem pracy badawczej. Przygotowanie unikatowej aparatury badawczej, której wcześniej nie posiadał, wymagało dużych zdolnych organizacyjnych. Jest on również pomysłodawcą i wykonawcą różnego typu aparatury służącej do badań katalizatorów stałych. Aparatury te służą innym pracownikom oraz studentom Wydziału Chemii UAM.

Dr Mariusz Pietrowski jest bardzo dobrze znany środowisku katalitycznemu w Polsce. Jego wystąpienia konferencyjne na konferencjach ogólnopolskich zawsze cieszyły się dużym zainteresowaniem. W szeregu przypadków były to referaty ustne, w tym też na zaproszenia organizatorów konferencji, np. 5th International Conference on Catalysis and Adsorption in

Fuels Processing and Environmental Protection”, Kudowa Zdrój w 2005 roku lub wykład na XLXII Zjeździe PTChem i SITP w Łodzi w 2009 roku.

Z dostarczonych ze sprawą materiałów wynika, że dr Pietrowski brał aktywny udział w życiu naukowym uczelni i miasta, prowadził pokazy dla studentów. Jako pracownik naukowy swojego Wydziału prowadził wykłady, ćwiczenia, opracowywał skrypty dla studentów, kierował pracami magisterskimi oraz opiekował się doktorantami.

W moim przekonaniu zarówno dorobek naukowy i dydaktyczny jak i rozprawa habilitacyjna spełniają w pełni warunki określone w art. 16 i 17 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z 14 marca 2003 (Dz.U. R.P. nr.65, poz. 595) i dlatego wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Chemii UAM o dopuszczenie dr. Mariusza Pietrowskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.



Prof. dr hab. inż. Zbigniew Karpiński