



Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów
Polimerowych

70-322 Szczecin, ul. Pułaskiego 10
tel. (0-91) 449-45-84, 449-42-20;

Szczecin 15.12.2023 r.

dr hab. inż. Ewa Janus, prof. ZUT

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Natalii Barteczko

pt. *„Badania nad zastosowaniem alternatywnych układów katalitycznych w metatezie olefinowej”*
wykonanej w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Politechniki Śląskiej pod
kierunkiem prof. dr hab. inż. Anny Chrobok jako promotora i dr inż. Mirosławy Grymel jako promotora
pomocniczego.

Metateza olefin jest niezwykle ważnym narzędziem w syntezie związków organicznych, nie tylko w skali laboratoryjnej, ale także w produkcji przemysłowej. Stosowana jest w syntezie różnych ważnych produktów, takich jak środki farmaceutyczne, substancje zapachowe, monomery, polimery o dobrze zdefiniowanych strukturach oraz wysokowartościowe chemikalia i materiały. Dodatkowo ważność i użyteczność metatezy olefin, podkreśla nagroda Nobla przyznana w 2005 roku trzem naukowcom, za szczególne osiągnięcia w obszarze jej badań. Katalizatory metatezy to głównie kompleksy rutenu, molibdenu i wolframu, często drogie, wrażliwe na obecność tlenu, wilgoci lub niektórych grup funkcyjnych w substratach. Katalizatory te są w większości toksyczne, przez co ich obecność w produktach jest niedopuszczalna, zwłaszcza w farmaceutycznych zastosowaniach i skutkuje koniecznością wykonania dodatkowych operacji, aby oczyścić produkt z katalizatora. Dlatego nadal istotnym wyzwaniem pozostaje opracowanie sposobów prowadzenia metatezy olefin, które eliminowałyby te ograniczenia, szczególnie uciążliwe przy zwiększaniu skali do produkcji przemysłowej.

Tematyka przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Natalii Barteczko wpisuje się w nurt tych badań i dotyczy ciągle aktualnego zagadnienia, opracowania układów katalitycznych dla metatezy olefin, które gwarantowałyby wysoką wydajność i selektywność procesu, a jednocześnie dawały możliwość wielokrotnego odzysku i zawrotu metalicznego katalizatora metatezy, a także jak najniższe, zanieczyszczenie nim produktu. Autorka biorąc pod uwagę najnowsze trendy w obszarze katalizy i alternatywnych rozpuszczalników oraz rozważając aspekty ekonomiczne i środowiskowe, wytypowała do badań ciecze jonowe i ciecze głęboko eutektyczne, w tym oparte na surowcach naturalnych, jako zarówno rozpuszczalniki, surfaktanty w wodnych układach reakcyjnych, jak i matryce wiążące metaliczny katalizator ze stałym nośnikiem na bazie nanorurek węglowych. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska realizuje kierunek istotnych badań zespołu prof. Anny Chrobok i wieloletniego doświadczenia zespołu w zakresie projektowania i syntezy cieczy jonowych oraz ich zastosowania w różnych przemysłowo ważnych procesach syntezy związków organicznych, w tym przemian katalitycznych.

W mojej ocenie cel rozprawy został jasno i precyzyjnie sformułowany przez Doktorantkę a zaproponowana do realizacji tego celu ścieżka badań jest jak najbardziej uzasadniona. Praca przedstawia wartościowy materiał badawczy i nowatorskie rozwiązania w zakresie metatezy olefin

z udziałem układów katalitycznych homogenicznych i heterogenicznych, opartych na cieczach jonowych i materiałach węglowych.

Ocena układu rozprawy doktorskiej

Rozprawa ma typową konstrukcję eksperymentalnych prac doktorskich i liczy 184 strony. Kolejno znajdują się rozdziały: *Przegląd literaturowy*, obejmujący 60 stron, *Omówienie wyników* na 55 stronach, *Podsumowanie i wnioski* na 4 stronach, *Część eksperymentalna* na 25 stronach, oraz spis cytowanej literatury. Ponadto na początku rozprawy Doktorantka umieściła wykaz skrótów i akronimów stosowanych w pracy oraz wprowadzenie i cel pracy, na końcu zaś - wykaz dorobku naukowego.

Układ pracy jest przejrzysty i spójny. Należy także podkreślić przystępny sposób przedstawienia i opracowania wyników badań. Pod względem edytorskim rozprawa została przygotowana dość starannie, chociaż Doktorantka nie uniknęła licznych, drobnych błędów literowych (brak lub zamiana litery w wyrazie) i gramatycznych (niewłaściwa końcówka gramatyczna wyrazów), które zaznaczyłam na egzemplarzu rozprawy otrzymanym do recenzji.

Doktorantka zebrała wyniki badań przede wszystkim w tabelach. W treści pracy znajdują się też liczne schematy i rysunki. Użyta terminologia, nazewnictwo, zapisy wzorów chemicznych i równań reakcji a także odsyłacze są w większości prawidłowe. Jako recenzent muszę jednak zwrócić uwagę na pewne uchybienia:

1. Str. 15, rys. 2.3, w procesie Norsorex powinien być umieszczony wzór bicyklo[2.2.1]hept-2-enu (norbornenu), jako substratu a nie bicyklo[2.2.2]okt-2-enu;
2. W nazwie związków, strukturalne deskryptory, 'cis', 'trans' powinny być pisane kursywą – np. str. 14, 60;
3. Str. 14, nazwa „kwas okso-trans 2-dek-9-enowy” nie jest prawidłowa, nie pozwala na występowanie izomerii *cis/trans*, ponadto przed przyrostkiem okso brak nr atomu, przy którym znajduje się tlen;
4. Na str. 100 i 139 Autorka stosuje zamiennie nazwę „anion dodecylosulfonowy” (poprawnie dodecylosulfonianowy), i „anion dodecylosiarczanowy”; która nazwa zdaniem Doktorantki jest właściwa dla zastosowanych w badaniach związków?
5. Str. 78 ostatni akapit, zastosowano nazwę „histamina” zamiast „histrydyna” oraz analogicznie w części eksperymentalnej na str. 144 „histaminian” zamiast „histrydynian”; również na str. 144 wzory serynianu i histydnianu powinny być zamienione miejscami;
6. W części literaturowej odnośniki literaturowe, począwszy od strony 13 nie dotyczą właściwej literatury; być może jest to kwestia tego, że w spisie literatury pozycje [20] i [21] dotyczą tego samego artykułu; także pozycje literaturowe [129] i [133] odnoszą się do tego samego artykułu; wstawione w treści rozprawy odnośniki literaturowe powinny być o jeden numer wyższe, np. na str. 14 – zamiast odnośnika do poz. [30] powinien być odnośnik do poz. [31]; na str. 33 i 34 zamiast poz. [136] powinna być zacytowana [137], a zamiast [133] - poz. [134]; na str. 38 zamiast [148] powinien być odnośnik do [150]; na str. 60 zamiast poz. [240] powinna być zacytowana poz. [241], itd.
7. Odsyłacze do rysunków i schematów są wstawione w treści prawidłowo, z wyjątkiem odnośnika do schematu 4 na stronie 66, którego to schematu nie znalazłam w pracy.

Ocena merytoryczna rozprawy

W części literaturowej Doktorantka wprowadziła w tematykę metatezy olefin, przedstawiając jej rodzaje, jak również postęp w rozwoju katalizatorów metatezy, zastosowania przemysłowe oraz istniejące ograniczenia i wyzwania. Autorka przedstawiła także ciecze jonowe, ich wybrane przemysłowe aplikacje, a szczególną uwagę poświęciła cieczom jonowym na bazie surowców naturalnych, jak cukry i aminokwasy oraz zastosowaniu cieczy jonowych oraz rozpuszczalników głęboko eutektycznych w metatezie olefin. W kolejnym podrozdziale części literaturowej znalazły się informacje o dotychczasowych pracach nad metatezą olefin, w obecności wody jako rozpuszczalnika lub

współrozpuszczalnika. W ostatnim podrozdziale, dotyczącym dotychczasowych osiągnięć w zakresie zastosowania heterogenicznych katalizatorów w metatezie olefin, Autorka szeroko opisała stosowane stałe nośniki, sposoby immobilizacji metalicznych katalizatorów metatezy na stałych nośnikach, w tym także z udziałem cieczy jonowych.

Uważam, że Autorka umiejętnie dobrała zagadnienia do części literaturowej. Są one ściśle związane z tematem rozprawy, wprowadzają w istotę problematyki i poruszają wszystkie aspekty ważne dla rozwiązania ograniczeń metatezy olefin. Analiza zawartości poszczególnych podrozdziałów tej części pracy świadczy o bardzo dobrym rozeznaniu Autorki w podjętej tematyce badań oraz aktualności poruszanych zagadnień, czego dowodzi ponad 260 zacytowanych materiałów źródłowych, w większości artykułów z ostatnich 20 lat.

W badaniach własnych Doktorantka zastosowała reakcję metatezy z zamknięciem pierścienia stosując diallilomalonian dietylu jako modelowy substrat. Zasadniczym celem badań Autorki, były poszukiwania skutecznego układu katalitycznego, na bazie komercyjnie dostępnego katalizatora metatezy Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji (HG2) oraz cieczy jonowych, możliwego do efektywnego zawrotu i zapewniającego wysoką wydajność produktu metatezy z jak najmniejszą zawartością rutenu. Wybór katalizatora HG2 był słusznie podyktowany jego uniwersalnością w zastosowaniu w różnych typach reakcji metatezy, jak również przypisywaną stabilnością na powietrzu i w protycznych rozpuszczalnikach.

W pierwszym etapie badań, stosując najpierw handlowe imidazoliowe ciecze jonowe jako zamienniki lotnych rozpuszczalników organicznych, Doktorantka wykazała obniżoną, 10-cio a nawet 20-krotnie, zawartość rutenu w produkcie, chociaż reakcja w cieczach jonowych wymagała użycia 5-krotnie większego stężenia katalizatora, aby zapewnić ilościową wydajność, taką jak uzyskiwana w lotnych rozpuszczalnikach. W dalszej kolejności Autorka skierowała zainteresowanie na ciecze jonowe oparte na surowcach odnawialnych, syntezowanych w grupie badawczej Prof. A. Chrobok. Tutaj znalazły się struktury zawierające cząsteczkę glukozy w kationie i anion $[NTf_2]^-$ lub anion aminokwasowy a także struktury z kationem tetraheksyloamoniowym i anionem pochodzącym od kwasów cukrowych. To nowatorskie podejście ujawniło, że zastosowanie $Glu-[C12mim][NTf_2]$, zapewniało jeszcze korzystniejsze obniżenie zawartości rutenu w produkcie, przy czym z uwagi na wysoką lepkość IL, konieczne było prowadzenie reakcji w układzie dwufazowym z heptanem oraz w wyższej temperaturze $60^\circ C$. Ciekawe i obiecujące okazały się też próby zawrotu katalizatora rozpuszczonego w $Glu-[C12mim][NTf_2]$.

Doktorantka wykazała, że możliwe jest przeprowadzenie reakcji metatezy w rozpuszczalnikach głęboko eutektycznych. W tym celu zmieszała tlenek trioktylofosfiny z kwasem cytrynowym w różnych proporcjach i uzyskane mieszaniny scharakteryzowała metodą DSC, oraz ^{31}P NMR. Rezultaty metatezy dialliloksymalonianu dietylu porównała też dla rozpuszczalników głęboko eutektycznych otrzymanych na bazie chlorku choliny, glukozy, gliceryny czy glikolu etylenowego, wykazując podobną skuteczność jak cieczy jonowych.

Autorka zaproponowała także nowatorskie podejście oparte na zastosowaniu Bio-ILs na bazie glukozy i acetylowanej glukozy, jako surfaktantów dla reakcji metatezy diallilomalonianu dietylu w roztworze wodnym. Doktorantka dogłębnie zbadała warunki temperatury, stężenia rutenowego katalizatora oraz rodzaju i stężenia cieczy jonowej i na tej podstawie dobrała parametry gwarantujące wysoką wydajność produktu i możliwość kilkukrotnego zawrotu wodnego roztworu cieczy jonowej. Opracowany układ katalityczny, zawierający $Glu-[C12mim]Br$ Doktorantka przeniosła z pozytywnym skutkiem na reakcje metatezy innych substratów. Ważne podkreślenia jest, że zastosowane ciecze jonowe na bazie glukozy, o właściwościach powierzchniowo czynnych okazały się bardziej skuteczne niż komercyjne surfaktanty z różnych grup chemicznych. W zakresie tych badań szczególnie interesujące jest monitorowanie postępu reakcji metatezy diallilomalonianu dietylu w roztworze wodnym, techniką NMR i zaproponowanie mechanizmu.

W ramach pracy, mgr inż. Natalia Barteczko poszukując efektywnego sposobu oddzielania katalizatora metatezy olefin, zaprojektowała także katalizatory heterogeniczne z wykorzystaniem

wielościennych nanorurek węglowych MWCNT, jako nośników. Jest to niezwykle ciekawy materiał badawczy, który z pewnością wymagał dobrego warsztatu. Przede wszystkim na uwagę zasługuje szereg prób immobilizacji rutenowego katalizatora HG2 na nanorurkach niemodyfikowanych oraz modyfikowanych fizycznie (SILP) lub chemicznie (SILLP) cieczami jonowymi, a także dogłębna charakterystyka materiałów nośnikowych i uzyskanych katalizatorów. Charakterystyka ta obejmowała pomiar zawartości IL oraz katalizatora HG2 za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA) oraz powierzchni właściwej i objętości porów techniką S_{BET} . Doktorantka ustaliła zarówno wpływ długości łańcucha alkilowego w części kationowej cieczy jonowej katalizatora SILP/SILLP jak i związanego anionu, na ilość immobilizowanego kompleksu HG2 oraz aktywność w reakcji metatezy olefinowej RCM. Wykazała, że anion Γ^- korzystnie wpłynął na wydajność produktu jak i zwiększenie ilości cykli katalitycznych, jednak anion $[NTf_2]^-$ zapewniał niższą zawartość Ru w produkcie. Można stwierdzić, że Doktorantka osiągnęła kilka korzyści stosując opracowane heterogeniczne katalizatory w reakcji metatezy olefinowej w porównaniu do układów homogenicznych. Na szczególną uwagę zasługuje prosty sposób oddzielenia katalizatora za pomocą magnezu, wysoka (nawet >98%) wydajność w kilku cyklach i niska zawartość Ru.

Recenzowana rozprawa pokazuje, że mgr inż. Natalia Barteczko posiada dużą wiedzę i umiejętności w obszarze prowadzonych badań, stosowanych metod i technik instrumentalnych. Potrafi posługiwać się różnymi metodami i technikami analitycznymi, takimi jak GC, ICP-MS, MS, NMR, TGA, SEM, TEM, S_{BET} oraz wnikliwie analizować i interpretować uzyskane wyniki.

W związku z recenzowaną pracą nasunęły mi się także następujące pytania i komentarze:

1. Czy reakcję metatezy w cieczach jonowych aminokwasowych (AAILs) prowadzono tylko w 25°C? Czy podejmowano próby w wyższych temperaturach? Czy niższa wydajność w AAILs niż w testowanych cieczach jonowych na bazie glukozy, nie była spowodowana niższą temperaturą reakcji? Czy w układach katalitycznych zawierających AAILs katalizator HG2 był rozpuszczony w warstwie z cieczą jonową?
2. Jak oznaczano zawartość wody w Bio-ILs na bazie glukozy i w reagentach po suszeniu na linii Schlenka? str 81.
3. Czy metoda TGA jest zdaniem Doktorantki właściwa do oznaczenia wody na poziomie 0,01-0,1%? Jakie inne metody mogą być zastosowane do oznaczenia zawartości wody?
4. Czym kierowała się Doktorantka wykorzystując w reakcji metatezy mieszaninę TOPO: KC 1:4 (Tabela 3.6), która nie była jednorodna, zamiast zastosować np. ciekłe DES?
5. W jakim celu dodawano $AgNO_3$ do roztworu wodorotlenku amoniowego z aminokwasem, podczas syntezy aminokwasowych cieczy jonowych? - str. 78 i str. 144 - synteza aminokwasowych ILs; nie rozumiem skąd jony bromkowe (i ich zanik śledzono) przy połączeniu wodorotlenku amoniowego z aminokwasem. To chyba nie w tym etapie?
6. Skąd pochodził kwas mukowy - brak w spisie stosowanych odczynników; czy jest łatwo dostępny?
7. Jaka była wartość CMC dla Glu-[C12mim]Br? Czy Doktorantka mogła wyznaczyć CMC na podstawie wykonanych pomiarów napięcia powierzchniowego?
8. W jakim zakresie temperatur wyznaczano ubytek masy dla cieczy jonowej, a w jakim dla HG2, z termogramów TGA, w celu określenia rzeczywistej zawartości IL i katalizatora Ru w otrzymanych katalizatorach heterogenicznych?
9. Str. 120, rys. 3.18 – który z termogramów dotyczy substratu i produktu - jak wskazuje podpis pod rysunkiem powinien on je zawierać?
10. Który z czterech katalizatorów HG2_CNT i trzech HG2_SILLP-1, podanych w tabeli 3.18 były testowane w reakcji metatezy (wyniki przedstawione na rys. 3.16., 3.17. i w tabeli 3.20.)?
11. Czy w tabeli 3.22. ostatnia kolumna nie powinna odnosić się do zawartości HG2 po 5 cyklu reakcyjnym? Proszę o zweryfikowanie opisu pod tabelą.

12. Str. 119, na rys. 3.17c, oznaczenie osi x zamiast nr cyklu powinno zawierać czas reakcji.

Wszystkie wymienione komentarze i uwagi zawarte w recenzji nie wpływają na pozytywną ocenę całości rozprawy.

Za najważniejsze osiągnięcia pracy uważam:

- opracowanie układów katalitycznych złożonych z BioILs na bazie glukozy, pozwalających na uzyskanie wysokich wydajności (98%) i selektywności metatezy olefinowej, przy jednoczesnym zmniejszeniu zanieczyszczenia produktu rutenem (27 ppm), a także umożliwiających zawrót katalizatora,
- opracowanie alternatywnej metody prowadzenia metatezy olefinowej w wodzie, z dodatkiem soli amoniowych z podstawnikiem na bazie glukozy w roli surfaktantów, zapewniającej proste, przez dekantację, wydzielenie produktu, nie zawierającego Ru,
- opracowanie nowatorskich katalizatorów HG2-SILP oraz HG2-SILLP, tj. katalizatora rutenowego HG2 immobilizowanego na fizycznie lub chemicznie modyfikowanych, imidazoliowymi cieczami jonowymi, nanorurkach węglowych, pozwalających na przeprowadzenie kilku cykli reakcyjnych z wysoką wydajnością produktu, przy jednocześnie niskiej zawartości Ru w produkcie i prostej metodzie separacji katalizatora z użyciem magnezu;

Podjęta tematyka jest nowatorska a uzyskane wyniki badań są obiecujące i stanowią ważny wkład do wiedzy z zakresu technologii chemicznej i katalizy.

Należy podkreślić, że Doktorantka jest współautorem 4 artykułów związanych z tematyką rozprawy, które ukazały się w czasopiśmie z bazy JCR o IF od 0,5 do 6,0, co potwierdza, że badania zostały wykonane i opisane na wysokim poziomie naukowym. Ponadto mgr inż. Natalia Barteczko jest współautorką jednego patentu polskiego i jednego zgłoszenia patentowego związanych z pracą dokorską i kilku wystąpień na konferencjach. Posiada także nieprzeciętny dorobek poza tematyką rozprawy. Ponadto mgr inż. Natalia Barteczko odbyła dwa zagraniczne staże naukowe i brała udział jako wykonawca i stypendysta w pracach naukowo-badawczych i projektach finansowanych ze źródeł zewnętrznych.

Wniosek końcowy

Wartość naukową pracy oceniam bardzo wysoko. Przedstawione w rozprawie badania pozwalają stwierdzić, że mgr inż. Natalia Barteczko w pełni osiągnęła nakreślone cele badawcze. Tworząc innowacyjną grupę układów katalitycznych dla metatezy olefin, Autorka wykazała się nie tylko umiejętnościami syntezy, ale także znajomością metod analitycznych i różnych interdyscyplinarnych metod badawczych. Wyniki podbudowała solidną interpretacją. Rozprawa zawiera szereg ważnych elementów nowości naukowej z aspektami praktycznymi, które zostały szeroko rozwinięte.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymagania konieczne do uzyskania stopnia doktora, określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 ze zm.) ustawy o stopniach i tytule naukowym.

W związku z powyższym zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Natalii Barteczko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Stwierdzam ponadto, że rozprawa mgr inż. Natalii Barteczko zasługuje na wyróżnienie. Doktorantka ma bowiem nieprzeciętny dorobek naukowy, zarówno związany z rozprawą, jak i uzyskany w innych badaniach z zakresu cieczy jonowych i katalizy.



Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej

mgr inż. Natalii Barteczko

pt. „*Badania nad zastosowaniem alternatywnych układów katalitycznych w metatezie olefinowej*”
wykonanej w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Politechniki Śląskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Anny Chrobok i dr inż. Mirosławy Grymel.

Występuję z wnioskiem o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Natalii Barteczko, która zawiera bogaty materiał doświadczalny, o dużej wartości naukowej. Pani mgr inż. Natalia Barteczko posiada nieprzeciętny dorobek naukowy, związany z rozprawą i spełniający wymagania dotyczące wyróżniania prac doktorskich na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, zgodnie z Uchwałą Nr 91/2016/2017 Rady Wydziału Chemicznego PŚ z dnia 22.03.2017 r.

Dorobek ten obejmuje 4 publikacje w czasopismach z listy JCR, o łącznym IF tych publikacji wynoszącym 15,7, w których Pani Natalia Barteczko jest pierwszym autorem. Ponadto jest współautorem 1 patentu polskiego i 1 zgłoszenia patentowego z tematyki rozprawy oraz 7 prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych. Godny podkreślenia są odbyte przez Panią Barteczko dwa miesięczne staże naukowe - w QUILL Research Centre w Wielkiej Brytanii oraz w University of California – Irvine w USA.

Na uwagę zasługuje także pozostały dorobek naukowy, nie związany z tematyką rozprawy, który obejmuje 7 publikacji w czasopismach z bazy JCR, 4 rozdziały w monografiach naukowych i 4 udzielone patenty.

Poza tym mgr inż. Natalia Barteczko była wielokrotnie wyróżniona i nagrodzona za pracę naukową. Na szczególne podkreślenie zasługują przyznane stypendia dla najlepszych doktorantów.

