



Poznań, dnia 26 lutego, 2019 roku

Recenzja rozprawy doktorskiej

Autor: mgr Olimpia Weronika Ciepla
Tytuł: MECHANIZM WYBRANYCH REAKCJI UWODORNIE
KATALIZOWANYCH SUPERKWASAMI
Promotor: prof. dr hab. Piotr Skurski

Pani mgr Olimpia Weronika Ciepla (z domu Rybacka) przedłożyła rozprawę doktorską zatytułowaną „*Mechanizm wybranych reakcji uwodornienia katalizowanych superkwasami*”. Praca i jej zawartość wraz z załączonym cyklem czterech publikacji są zgodne z tytułem i celami przedstawionym przez Autorkę. Praca doktorska Pani mgr Olimpi Cieplej została wykonana w Pracowni Chemii Kwantowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Piotra Skurskiego. Cel swojej pracy Autorka formułuje jako „... określenie mechanizmów wybranych reakcji uwodornienia prowadzonych przy zastosowaniu podwójnych superkwasów Lewisa-Brønsteda w roli katalizatora. Ponieważ reakcje polegające na przyłączeniu cząsteczki wodoru do wybranego substratu prowadzi się powszechnie przy użyciu katalizatorów heterogenicznych (na powierzchni metali przejściowych), postanowiłam sprawdzić, czy możliwa jest ich realizacja z udziałem innego typu katalizatorów, jakimi są superkwasy.”

Jak wynika z dostarczonych informacji doktorantka jest autorem 6 publikacji naukowych znajdujących się w bazie Journal Citation Reports, w 5 z nich jest pierwszym Autorem. Dane scientometryczne wskazują, że prace Pani mgr. Olimpi Cieplej były cytowane 39 razy, a indeks h równy jest 3. Biorąc pod uwagę krótki okres działalności naukowej, wszystko to razem wzięte daje dobry obraz aktywności naukowej Doktorantki i sposób postrzegania jej prac przez innych naukowców.

Pod względem formalnym przedstawiona do oceny praca doktorska zredagowana jest w

MS

sposób, który może się podobać, tak pod względem redakcyjnym, ale co najważniejsze jest na wysokim poziomie merytorycznym. Przedstawiony mi do oceny materiał stanowi opracowanie w języku polskim, wsparte czterema oryginalnymi publikacjami w języku angielskim. Podstawowy element pracy doktorskiej to cztery publikacje D1-D4, „Mechanisms of carbon monoxide hydrogenation yielding formaldehyde catalyzed by the representative strong mineral acid, H_2SO_4 , and Lewis–Brønsted superacid, HF/AlF_3 ” opublikowana w *Phys. Chem. Chem. Phys.* „The formation of formaldehyde via the carbon monoxide hydrogenation catalyzed by the $HSbF_6$ superacid” opublikowana w *Theor. Chem. Acc.* „Mechanism of the ethanol-based $(C_2H_5OH)_2+(SbF_6)^-$ salt formation by the superacid-catalyzed acetaldehyde hydrogenation” opublikowana w *Theor. Chem. Acc.*, oraz praca „The acid strength of the datively bound complexes involving AlF_3 lone pair acceptor and various lone pair donors” opublikowana w *Chem. Phys. Lett.* Ostatnia z wymienionych prac została wyróżniona przez kolegium redakcyjne czasopisma *Chemical Physics Letters* i opublikowana jako „**Editor’s Choice**”. Opracowanie w języku polskim zawiera się na 39 stronach i składa się z siedmiu rozdziałów zatytułowanych 1 Wstęp, 2 Cel pracy, 3 Metody, 4 Wyniki, 5 Uwagi końcowe, 6 Literatura cytowana, 7 Publikacje. Po opracowaniu w języku polskim następują kopie czterech oryginalnych publikacji stanowiących podstawę pracy doktorskiej, a opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach z tzw. listy JCR. Materiał ten uzupełniony został o oświadczenie własne Pani mgr Olimpi Ciepłej oraz oświadczenia współautorów, prof. dr hab. Piotra Skurskiego, dr hab. Iwony Anusiewicz prof. UG, mgr. Marcina Czaplí i mgr Jakuba Brzeskiego. Z oświadczeń jednoznacznie wynika dominująca rola Pani mgr Olimpi Ciepłej, we wszystkich tych pracach Doktorantka jest też pierwszym autorem. Wszystkie te materiały zawarte są na 76 stronach. Najważniejszy niewątpliwie w całej rozprawie jest rozdział 4 Wyniki, który podzielony jest na trzy części, z których każda wsparta jest publikacją lub jak w przypadku części pierwszej dwoma publikacjami. Taki układ jest logiczny i niewątpliwie ułatwia poruszanie się po tematyce zaprezentowanych badań.

Rozdział **1. Wstęp**, stanowi eleganckie wprowadzenie w tematykę pracy doktorskiej, przedstawia w „pigułce” historię superkwasów ich klasyfikację. Rozdział ten wprowadza czytelnika w tematykę zainteresowań doktoranta. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że ta często traktowana mechanicznie część pracy doktorskiej, pozwala czytelnikowi zapoznać się z punktem widzenia Autorki. Ciekawy fragment rozprawy to krótki ale bardzo dobrze dobrany i opracowany przegląd wybranych procesów i reakcji katalizowanych przy użyciu superkwasów. Tekst jest napisany zwięźle, ładnym językiem. Autorka przedstawia swobodnie swoje poglądy, a dobór literatury wskazuje, że Doktorantka zna i potrafi

krytycznie dokonać analizy literatury przedmiotu. Rozdział **2. Cel pracy**, jak można oczekiwać, przedstawia zwięźle główny cel pracy i cel dodatkowy. Wybrany do realizacji cel sformułowany jest jasno, cytowałem go już wcześniej. Rozdział ten zawiera również sformułowanie celu dodatkowego, jako „... określenie możliwości projektowania podwójnych superkwasów Lewisa-Brønsteda na drodze łączenia cząsteczki będącej silnym kwasem Lewisa z cząsteczką o niewielkiej lub znikomej kwasowości, ale formalnie mogącej pełnić rolę kwasu Brønsteda (dzięki obecności co najmniej jednego atomu wodoru).”

Rozdział **3. Metodyka** to solidna porcja wiedzy przedstawiona w bardzo skondensowanej i eleganckiej formie. Wszystkie badania zrealizowała Doktorantka stosując wyłącznie podejście teoretyczne z wykorzystaniem metod obliczeniowych chemii kwantowej. Należy jednak podkreślić, że dokładna metodyka prowadzonych obliczeń opisana została w każdym z opublikowanych artykułów stanowiących integralną część rozprawy [publikacje D1-D4].

Rozdział **4 Wyniki** stanowi podstawową część pracy i zawiera w skondensowanej formie bardzo duży materiał badawczy wraz z jego krytyczną analizą. Uznanie recenzenta wzbudza szeroki zakres prowadzonych badań, ale przede wszystkim ilość stosowanych technik badawczych oraz ich właściwy dobór w odniesieniu do postawionych sobie celów. Na uznanie zasługuje systematyczność i precyzja w planowaniu poszczególnych zadań, nie ma dla mnie wątpliwości, że przedstawione w doniesieniu publikacje D1-D4 stanowią spójny tematycznie zbiór artykułów. Przedstawione wyniki i ich dyskusja to bogaty materiał podzielony na trzy części. W pierwszej części Doktorantka opisuje wyniki uzyskane dla reakcji tworzenia formaldehydu poprzez uwodornienie tlenku węgla. Jako katalizatory wykorzystano kolejno jeden z najsilniejszych kwasów mineralnych (H_2SO_4), superkwas fluoroglinowy (HAlF_4) oraz superkwas fluoroantymonowy (HSbF_6). Każdy z wymienionych kwasów okazał się być skutecznym katalizatorem, jednak ich efektywność okazała się być powiązana z mocą zastosowanego kwasu (najbardziej kwasowy katalizator prowadził do największej redukcji barier aktywacyjnych).

W drugiej części tego rozdziału Doktorantka omawia mechanizm reakcji uwodornienia aldehydu octowego do etanolu. Zastosowany superkwas fluoroantymonowy (HSbF_6) w roli katalizatora pozwala na znaczące obniżenie barier energetycznych.

W trzeciej i ostatniej części Rozdziału **4 Wyniki** Doktorantka przedstawia możliwości projektowania podwójnych kwasów Lewisa-Brønsteda na drodze tworzenia układów kompleksowych składających się z molekuly AlF_3 (będącej silnym kwasem Lewisa) i zamkniętopowłokowej cząsteczki zawierającej co najmniej jeden atom wodoru i jednocześnie dysponującej wolną parą elektronową.

Za najważniejsze osiągnięcia Doktorantki uważam wskazanie, że:

- katalizowana kwasami reakcja uwodornienia tlenku węgla do formaldehydu przebiega zgodnie z mechanizmem jonowym,
- zastosowanie superkwasu HSbF_6 w roli katalizatora pozwala na znaczące obniżenie barier energetycznych reakcji uwodornienia aldehydu octowego do etanolu,
- nawet molekuly nie będące silnymi kwasami Brønsteda (takie jak H_2O , NH_3) mogą tworzyć stabilne układy kompleksowe z AlF_3 wykazujące silną kwasowość.

Rozdział 5 **Uwagi końcowe** to uwagi Autorki zawierające najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Wnioski Doktorantki zawarte w tym rozdziale w dużej mierze pokrywają się z moimi uwagami o najważniejszych osiągnięciach Doktorantki. Autorka osiągnęła stawiany sobie cel główny oraz cel dodatkowy.

Rozdział 6 **Literatura cytowana** zawiera spis 116 pozycji literaturowych wykorzystywanych w opracowaniu w języku polskim.

Następne strony to odpowiednio kopie publikacji D1-D4 oraz oświadczenia autorskie. Praca napisana jest bardzo dobrym językiem, zawiera wiele oryginalnych i ważnych wyników, z których w recenzji wymieniłem tylko najważniejsze.

Po przeczytaniu pracy doktorskiej i zapoznaniu się z pracami D1-D4 pojawiło się u mnie kilka pytań, które mnie nurtuje.

Chciałbym poprosić Doktorantkę o wyjaśnienie kilku wątpliwości.

Mam pewne wątpliwości dotyczące rozdziału 4.3 (publikacje D3 i D4), a w szczególności o wykorzystanie wody. Rys. 11, str. 29 (z publikacji D4, Fig. 1.) wskazuje, że możliwe jest powstanie jonu $(\text{OH}/\text{AlF}_4)^-$. Wg. tego rysunku następuje znaczne skrócenie wiązania między glinem (Al) a grupą OH, co ma świadczyć o utworzeniu kompleksu $(\text{OH}/\text{AlF}_4)^-$, pozostały H^+ łatwo oddysocjowuje, więc układ można nazwać superkwasem, ale czy rzeczywiście? Obliczono też entalpię swobodną rozpadu takiego kompleksu $(\text{OH}/\text{AlF}_4)^-$ i przedstawiono na rysunkach Rys. 12 i Rys. 13, str. 31, publikacja D4, str. 492. Wg. mnie to jest możliwe dla układów HF/AlF_4 , czyli $\text{X}=\text{HF}$, ale niekoniecznie dla $\text{X}=\text{H}_2\text{O}$. Poproszę o komentarz. Problemem jest tutaj sprawdzenie doświadczalne możliwości powstawania takich kompleksów i nazwanie ich superkwasami. AlF_3 jest dosyć trudno rozpuszczalny w wodzie. Występuje też w przyrodzie jako minerał resenbergite ($\text{AlF}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$) i raczej trudno go nazwać superkwasem. Dlatego mam pewne wątpliwości co do wniosków w publikacji D4, szczególnie wniosku (iii), str. 492. Mówi on, że „kwasowość takich układów np. $(\text{OH}/\text{AlF}_4)^-$ jest porównywalna, lub trochę większa od mocy 100% H_2SO_4 .” Jakich układów, homo- czy heterogenicznych, to dotyczy? Fazy gazowej, fazy ciekłej? Czy były próby badań doświadczalnych? Wg. mnie taki układ z wodą jest trudny do otrzymania, AlF_3 jest trudno rozpuszczalny w wodzie. Nawet synteza tego związku z tlenku glinu i HF, w roztworze

wodnym powoduje powstawanie stabilnego (nieulegającego kompleksowaniu) AlF_3 a jony $(OH/AlF_4)^-$ trudno powstają [lit. Kleist, W.; Haeßner, C.; Storchewa, O.; Köhler, K. A simple aqueous phase synthesis of high surface area aluminum fluoride and its bulk and surface structure. Inorg. Chim. Acta 2006, 359, 4851–4854]. Jednym z pytań nurtujących Recenzenta jest czy mierzono doświadczalnie wartości pK_a (lub chociażby pH) takich układów?

Pomimo tych uwag i komentarzy, traktowanych w charakterze dyskusji naukowej, pracę doktorską Pani mgr Olimpi Ciepłej zatytułowaną „*Mechanizm wybranych reakcji uwodornienia katalizowanych superkwasami*”, oceniam bardzo pozytywnie. Jak wynika ze sformułowanych wcześniej opinii zasadniczy cel oraz cel dodatkowy pracy zostały przez Doktorantkę zrealizowane. Praca doktorska Pani mgr Olimpi Ciepłej spełnia, często z dużym nadmiarem, wszystkie wymagania sformułowane w kryteriach formalnych i zwyczajowych stawianych kandydatom do stopnia naukowego doktora.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr Olimpi Ciepłej pt. „*Mechanizm wybranych reakcji uwodornienia katalizowanych superkwasami*”, spełnia w pełni ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. Składam wniosek o dopuszczenie Pani mgr Olimpi Ciepłej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto stawiam wniosek o wyróżnienie w/w pracy, ze względu na jej bardzo wysoki poziom naukowy. Pracę oceniam, jako bardzo interesującą i bardzo wartościową, a za najważniejsze osiągnięcia pracy uważam te wymienione przy omawianiu rozdziału **4 Wyniki**. Podkreślić należy, że wyniki pracy zostały opublikowane w czterech bardzo dobrych czasopismach z listy JCR. Jedna praca została wyróżniona przez kolegium redakcyjne czasopisma *Chemical Physics Letters*. Stanowi to niewątpliwie niezależne potwierdzenie wagi wybranej tematyki, jakości badań i dyskusji wyników prowadzonych przez Doktorantkę. W mojej opinii praca zasługuje na wyróżnienie.

Kierownik
Pracowni Fotochemii Stosowanej

prof. dr hab. Marek Sikorski