UNIWERSYTET GDAŃSKI

IN MARI VIA TUA

CHEMIA UG

Prof. dr hab.
PIOTR STEPNOWSKI
profesor zwyczajny

Gdańsk, dnia 13 stycznia 2014 roku

Ocena dorobku naukowego dr inż. Ewy Janus
ze szczególnym uwzględnieniem osiągnięcia naukowego opisanego w cyklu prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego, którego tematem jest „Chemia i technologia wybranych reakcji Dielsa-Aldera w cieczach jonowych"

Dr inż. Ewa Janus ukończyła kierunek studiów technologia chemiczna na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej w 1994 roku. W 1999 roku obroniła na tym samym Wydziale rozprawę doktorską pt. „Synteza eterów allilowych wybranych dioli C4", której promotorem była Pani dr hab. inż. Miłka Antoszczyszyn, prof. PS. Od 1999 roku zatrudniona jest na stanowisku adiunkta na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

Dr inż. Ewa Janus opublikowała 49 oryginalnych prac naukowych, z czego 46 publikacji po uzyskaniu stopnia doktora. W dorobku habilitantki jest również 18 udzielonych patentów, 8 zgłoszeń patentowych oraz 84 komunikaty konferencyjne. Jej prace cytowane były 95 razy, a aktualny indeks Hirscha wynosi 6.

Cykl prac stanowiący podstawę postępowania habilitacyjnego, którego tematem jest „Chemia i technologia wybranych reakcji Dielsa-Aldera w cieczach jonowych" składa się z 16 publikacji oryginalnych oraz 9 udzielonych patentów. Prace opublikowane zostały m.in. w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR), w tym w czasopismach renomowanych o zasięgu międzynarodowym, np. *Tetrahedron Letters, Catalysis Letters* czy *Chemistry Letters*. Łączny współczynnik oddziaływania (IF) tych prac wynosi 16,296 co daje raczej słabą uśrednioną wartość IF na pracę, ok. 1. Fakt ten z nawiązką rekompensowany jest obecnością aż 9 udzielonych patentów współautorstwa habilitantki, co dowodzi wysokiej utylitarności prowadzonych badań.

Celem badań zawartych w cyklu habilitacyjnym było ustalenie zależności pomiędzy strukturą różnych układów cieczy jonowych a wydajnością, szybkością i stereo- lub regioselektywnością wybranych reakcji Dielsa-Aldera z udziałem jak i bez udziału kwasów Lewisa. Badania eksperymentalne miały charakter kompleksowy, poszukując optymalnych warunków prowadzonych reakcji pod katem zarówno parametrów fizykochemicznych, stężeń reagentów i katalizatora, jak i możliwości recyrkulacji i stabilizacji układu katalitycznego. W badaniach stosowano handlowo dostępne kwasy Lewisa z grupy chlorków, trifluorometanosulfonianów oraz bis(trifluorometanosulfonylo)imidków metali. Jako dieny zastosowano głównie cyklopentadien, cykloheksadien oraz 1,3-butadien. Jako dienofile stosowano α,β-nienasycone związki karbonylowe. Reakcje prowadzono w różnorodnych chemicznie cieczach jonowych będących kombinacją kationów amoniowych, fosfoniowych, pirydyniowych, sulfoniowych, imidazoliowych, piperydyniowych, pirolidyniowych z anionami bis(trifluorometanosulfonylo)imidkowymi, tris(pentafluoroetylo)-

WYDZIAŁ CHEMII Zakład Analizy Środowiska
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
tel. +48 523 52 05, email: piotr.stepnowski@ug.edu.pl

trifluorofosforanowymi, heksafluorofosforanowymi, sacharynianowymi, acesulfamowymi, azotanowymi (V) oraz metylosiarczanowymi (VI). Oprócz komercyjnie dostępnych związków habilitantka wykorzystała także ciecze jonowe otrzymane w zespole Prof. Juliusza Pernaka z Politechniki Poznańskiej. W wyniku prowadzonych reakcji otrzymywano pochodne bicyklo[2.2.1]okt-2-enu, bicyklo[2.2.1]hept-2-enu oraz cykloheksenu.

Zakres wykonanych prac badawczych należy uznać za imponujący. Główny nurt prowadzonych badań i uzyskane wyniki zainspirowały autorkę także do podjęcia wątków pobocznych jak otrzymywanie nowych kwaśnych cieczy jonowych czy nowych układów katalitycznych.

Początkową fazę badań kandydatki zaliczyć można do kanonu prac z zakresu aplikacyjności cieczy jonowych i ich przewagi nad konwencjonalnymi rozpuszczalnikami w syntezie i katalizie organicznej. W swoich badaniach autorka sprawdzała użyteczności tetrafluoroboranów 1-alkoksymetyloimidazoliowych oraz bis(trifluorometanosulfonylo)imidków imidazoliowych, sulfoniowych, pirolidyniowych pirydyniowych i piperydyniowych jako środowiska reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu [H1, H10]. Wykazała przy tym, że stałe szybkości reakcji w cieczach jonowych były większe niż w rozpuszczalnikach organicznych, postulując uprzywilejowanie asocjacji reagentów w związku z polarnym środowiskiem reakcji. W badaniach wykazano jednak niższą, niż w rozpuszczalnikach organicznych, stereoselektywność, korelując ją z udziałem wiązania wodorowego w tym procesie. Stąd w dalszych badaniach autorka postanowiła wykorzystać protyczne pochodnie imidazoliowe w tej reakcji, dodatkowo sprawdzając wpływ różnych anionów na jej przebieg [H2]. Prowadząc reakcję w różnych warunkach uzyskała bardzo ciekawe wyniki, na podstawie których sformułowała hipotezę mechanizmu tej reakcji, zakładającą stan przejściowy, w którym proton przy heterogennym atomie azotu kationu imidazoliowego oddziałuje z atomami tlenu grupy karbonylowej dienofila. Istnienie takiego stanu potwierdzono dodatkowo badaniami NMR oraz badaniami teoretycznymi.

W dalszej kolejności habilitantka postanowiła zastosować dla badanych reakcji Dielsa-Aldera ciecze jonowe oparte o różnorodne kationy z podstawnikami bogatymi w atomy tlenu. Były to bis(trifluorometanosulfonylo)imidki choliny [H9], 1-(hydroksypropylo)pirydyniowe [H-23] czy amoniowe, będące pochodnymi deanolu o różnej długości podstawnika alkoksymetylowego [H8]. W reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu, akrylanem metylu oraz ketonem metylowo-winylowym autorka wykazała, iż wyższą stereoselektywność i stałe szybkości reakcji uzyskuje się w cieczach jonowych z krótszym podstawnikiem alkoksymetylowym. Dodatkowo, autorka opracowała sposób otrzymania produktów tej reakcji w środowisku cieczy jonowej opartej o pochodne deanolu. Sposób ów uzyskał ochronę patentową [H-18].
Oprócz roli kationów, postanowiono także dogłębnie zbadać wpływ anionów tworzących aprotyczne ciecze jonowe będące środowiskiem reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu [H-4, H-14]. Dowiedziono, iż największe wydajności i lepszą stereoselektywność uzyskuje się stosując aniony będące silniejsza zasadą np., acesulfamowy, azotanowy(V) czy metylosiarczanowy (VI). Z kolei w protycznych cieczach jonowych wyższe wydajności i stereoselektywności uzyskuje się gdy anion jest słabą zasadą.

Jako bardzo ciekawe uważam badania, w których podjęto próbę korelacji parametrów polarności rozpuszczalnika (wg. Kamleta-Tafta) z wartościami stałej szybkości i stereoselektywności reakcji Dielsa-Aldera [H-9]. Dzięki zastosowaniu wielowymiarowej regresji liniowej habilitantka wykazała, iż właściwości protonodorowe (α) oraz lepkość cieczy jonowej mają największy wpływ na przebieg szybkości. Z kolei polaryzowalność (π^*) można skorelować ze steroselektywnością. Wyniki te mają zasadnicze znaczenie praktyczne, gdyż pozwalają na relatywnie szybką weryfikację przydatności konkretnej cieczy jonowej (do dyspozycji mamy miliony kombinacji!) jako środowiska reakcji Dielsa-Aldera.

Obszerną część prac cyklu stanowią publikacje i udzielone patenty przedstawiające wyniki badań nad użyciem cieczy jonowych jako środowisk reakcji Dielsa-Aldera w obecności kwasów Lewisa. Główną przesłanką tych badań było założenie lepszej stabilizacji kwasu w tym środowisku oraz możliwości selektywnego odseparowania produktów reakcji. Pierwsze wyniki uzyskane przez autorkę nie były zachęcające. Badając

przebieg reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu w obecności triflanu skandu stwierdziła ona gorsze szybkości i stereoselektywności reakcji prowadzonych w tetrafluoroboranie 1-metylo-3-pentyloksymetyloimidazoliowym w porównaniu z chlorkiem metylenu, eterem dietylowym czy metanolem [H1]. Zmieniając jednak aniony w strukturze cieczy jonowej stwierdziła, iż stosując ciecz zawierającą trifluorometanosulfonian można uzyskać dwukrotny wzrost stereoselektywności i wydajności w stosunku do reakcji bez triflanu skandu [H4]. W dalszym etapie habilitantka przebadała szeroką gamę anionów oraz kationów cieczy jonowych, a także kwasów Lewisa [H-7, H-8, H-9, H-14, H-19, H-22]. W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że na aktywność kwasów Lewisa wpływa przede wszystkim rodzaj anionu. Jeżeli idzie zaś o rodzaj kationu, to wysokiej aktywności triflanów różnych metali sprzyjają struktury zawierające ugrupowania hydroksylowe, alkoksylowe czy estrowe. Ustalono ponadto, że równie ważne dla przebiegu reakcji jest stężenie katalizatora, którego optimum określono w zakresie 0,01 - 0,1 mol/L. Bardzo ważnym elementem tej części cyklu było także opracowanie metod oddzielania produktów od katalizatora reakcji jak i weryfikacja jego sprawności w kolejnych cyklach [H-7, H-12, H-13, H-15, H-21]. Za szczególne osiągnięcie kandydatki, z punktu widzenia perspektywy technologicznej prowadzonych prac, należy uznać dowiedzenie możliwości wielokrotnego użycia kwasów Lewisa do reakcji Dielsa-Aldera, a także zaproponowanie zarówno metod ekstrakcyjnych jak i destylacyjnych do separowania produktów w zależności od typu katalizatora. Znaczenie praktyczne tych rezultatów jest o tyle ważne, iż konkurencyjność cieczy jonowych jako alternatywnych środowisk reakcji jest znacznie ograniczona ich bardzo wysoką ceną. W przypadku możliwości prowadzenia kilku albo kilkunastu cykli przy jednoczesnym utrzymaniu wysokiej aktywności katalizatora i wyższej szybkości i selektywności, konkurencyjność takich rozwiązań nabiera innego wymiaru.

W cyklu znalazła się także praca przedstawiająca opracowanie nowych, kwaśnych cieczy jonowych z chlorku triheksylotetradecylofosfoniowego z sześcioma różnymi chlorkami metali YCl_3, $YbCl_3$, $CuCl_2$, $InCl_3$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$ [H-11, H-24]. Uzyskane związki zweryfikowano pod katem ich przydatności do prowadzenia reakcji cyklopentadienu z szeregiem dienofili badając prędkości reakcji, stereoselektywność oraz sprawność katalityczną w kolejnych cyklach. Te wstępne badania wskazują na obiecujący charakter tych bardzo ciekawych połączeń w różnorodnych reakcjach Dielsa-Aldera.

Większość z dokonań Dr inż. Ewy Janus przedstawionych w cyklu prac stanowiących osiągnięcie naukowe oceniam bardzo wysoko. Na podstawie oświadczeń współautorów można stwierdzić, że habilitantka jest autorem dominującym zarówno w kwestii koncepcji badań, ich przeprowadzenia jak i opublikowania. W 15 z 25 prac cyklu jest pierwszym autorem. Do dokumentacji nie dołączono jednak oświadczeń dr inż. Bożeny Bittner oraz dr inż. Agnieszki Mazurkiewicz (Dramskiej), tłumacząc ów fakt brakiem kontaktu z tymi osobami. Oświadczenia w ich imieniu podpisał Pan Prof. Eugeniusz Milchert, podając udziały tych osób w osiągnieciu habilitacyjnym w wysokości odpowiednio 10 i 35%. Sądzę jednak, iż do czasu obrad komisji habilitacyjnej kandydatka powinna dołożyć wszelkich starań, aby uzyskać oryginalne oświadczenia podpisane przez wymienione osoby.

Wśród pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych habilitantki należy wymienić jej wczesne prace z zakresu technologii syntezy eterów allilowych alkoholi diwodortlenowych metodą katalizy przeniesienia dwufazowego. Zsyntezowane przez kandydatkę etery allilowe zostały pozytywnie ocenione w Fabryce Zapachów i Aromatów „Mrowna" w Grodzisku Mazowieckim. Tematyka ta była prowadzona przez habilitantkę również po uzyskaniu stopnia doktora, przy czym badania koncentrowały się na opracowaniu recyklingu katalizatora przeniesienia międzyfazowego dla syntezy eterów allilowych, opracowaniu technologii syntezy monomerów, a także ich fotopolimeryzacji. W okresie po doktoracie habilitantka zajmowała się także syntezą eterów glicydolowych w reakcji odpowiednich eterów allilowych z zastosowaniem katalizatorów przeniesienia międzyfazowego. Wyniki tych prac zawarto w 30 publikacjach oryginalnych oraz 9 udzielonych patentach niewchodzących do cyklu habilitacyjnego.

Dr inż. Janus nie odbyła ani jednego stażu w ośrodku zagranicznym czy nawet krajowym. Co prawda nie jest to

wymóg formalny w procedurze ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego, to jednak stało się to dziś standardem dla kandydatów do tego stopnia w zakresie nauk eksperymentalnych.

Habilitantka brała udział w realizacji 5 projektów badawczych w charakterze kierownika (dwukrotnie) lub wykonawcy (trzykrotnie). Dr inż. Janus była nagradzana za swoją działalność naukową nagrodami indywidualnymi, II i III stopnia JM Rektora ZUT w Szczecinie. Obecnie pełni rolę promotora pomocniczego pracy doktorskiej dotyczącej syntezy i zastosowania cieczy jonowych na bazie aminokwasów. Była opiekunem 34 prac magisterskich i 5 prac inżynierskich.

W zakresie działalności dydaktycznej prowadzi wykłady i ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotów *Chemia i technologia kosmetyków, Środki uszlachetniające w technologii chemicznej* oraz *Produkcja i zastosowanie surfaktantów*. W przeszłości prowadziła także wykłady i laboratoria z przedmiotów *Analiza zanieczyszczeń gleby* oraz *Towaroznawstwo kosmetyków*.

W swoim dorobku habilitantka wykazuje także udział w projekcie przemysłowym (na zlecenie spółki Tauron SA), recenzję wydawniczą skryptu dla studentów oraz liczne recenzje publikacji w czasopismach z listy JCR.

Podsumowując uważam, że Kandydatka spełnia wymogi stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora habilitowanego. Osiągnięcie habilitantki jakim jest przedstawiony do oceny cykl prac naukowych można uznać za „znaczny wkład autora" w rozwój uprawianej przez nią dziedziny naukowej oraz, że w tej dziedzinie kandydatka „wykazuje się istotną aktywnością naukową". Po uzupełnieniu brakujących oświadczeń nie widzę przeszkód, aby rekomendować Radzie Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie nadanie stopnia doktora habilitowanego Pani Dr inż. Ewie Janus.