



Dr hab. Paweł Oracz
Wydział Chemii UW
Pasteura 1
02-093 Warszawa

Warszawa, 08.06.2015

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Pauliny Papis

pt. „Liquid phase behavior of tetrafluoroborate and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids with dihydroxy alcohols. Effect of deuterium substitution

Praca dotyczy właściwości cieczy jonowych z diolami. Tematyka cieczy jonowych jest na wskroś nowoczesną i prężnie rozwijającą się gałęzią wiedzy, ze stale rosnącym zainteresowaniem ze strony badaczy i rozszerzającym się zakresem zastosowań. Wystarczy tylko podać, że w roku 2000 ukazało się na ten temat 216 publikacji naukowych, w 2009 już 2300 a w roku 2014 - 9169.

Praca została wykonana w Pracowni Radiochemii pod kierunkiem prof. dr hab. Jerzego Szydłowskiego, który od lat kieruje pracami Pracowni. W Pracowni wykonywane są, między innymi, badania układów z cieczami jonowymi. Badane są również efekty izotopowe – efekt podstawienia deuterowego H/D.

Pomiary granicznych współczynników aktywności oraz gęstości i lepkości (dynamicznej) wykonane zostały w Pracowni Termodynamiki Stosowanej Wydziału Chemicznego PW kierowanej przez prof. dr hab. inż. Urszulę Domańską-Żelazną.

Praca liczy 186 stron. Pracę rozpoczyna jednostronicowe streszczenie w języku angielskim z następującym po nim, również jednostronicowym, streszczeniem polskim. Zasadnicza część pracy została podzielona na dwie części, część pierwszą – teoretyczną, liczącą 32 strony (strony 10-41) i część drugą – doświadczalną, liczącą 134 strony (strony 44-177). Całość zamyka, zgodnie z tradycją, spis cytowanej literatury (bibliografia) liczący 161 pozycji zawartych na 8 stronach. Dysertacja jest bogato ilustrowana, zawiera 163 rysunki, 42 tabele oraz 10 schematów (*ang. schemes*). Ostatnia kategoria nie jest jednorodna i zawiera szkice ścieżek reakcyjnych, wzory strukturalne substancji, szkice używanej aparatury oraz dwa zdjęcia - densymetru i wiskozymetru.

Część pierwsza – teoretyczna – poprzedzona jest wstępem a rozdział I.1 Motywacja łącznie ze wstępem stanowi umotywowanie podjęcia badań. Celem ogólnym jest, oczywiście, poszerzenie wiedzy na temat równowag ciecz-ciecz wybranych układów z cieczami jonowymi oraz badanie wpływu efektu izotopowego H/D. Jest również cel szczegółowy - są to badania nad zastąpieniem cieczy imidazoliowych tańszymi, biodegradowalnymi i bioprzyjaznymi cieczami amoniowymi.

Rozdziały od I.2 do I.5 stanowią wprowadzenie do pojęć podstawowych. Mamy pogląd na budowę cieczy jonowych, szkic dwóch podstawowych ścieżek reakcyjnych służących do ich uzyskiwania, krótkie zestawienie podstawowych właściwości. Rozdział I.5 jest poświęcony na skrótowe opisanie dioli oraz zasygnalizowanie możliwości ich wykorzystania w mieszaninie z cieczami jonowymi. Całość jest bardzo ascetyczna.

Z obowiązku muszę wskazać na dwa drobne niedociągnięcia. W części ogólnej została zacytowana, za Holbrey'em i Seddonem, szacowana na 10^{18} , liczba dostępnych cieczy jonowych. To oczywiście robi wrażenie. Problem polega jednak na tym, że cytowani autorzy tak naprawdę



oszacowali tę liczbę na rzędu 10^6 . Cytowana dużo wyższa liczba dotyczy sumy czystych cieczy jonowych oraz ich możliwych mieszanin dwu- i trójskładnikowych. W rozdziale I.4, w czwartym akapicie zabrakło jednego małego słowa - „zazwyczaj”. Dotyczy to stwierdzenia: „Im wyższa temperatura tym lepsza mieszalność układu”. Że tak być nie musi potwierdzają zamieszczone w pracy wykresy od 2 do 5.

Rozdział I.6 jest poświęcony przedstawieniu typów diagramów fazowych w binarnych układach ciecz-ciecz zawierających ciecze jonowe. Znajdziemy informacje dotyczące możliwego wpływu różnych czynników na zakres mieszalności. Ilustrowanymi czynnikami są: długość łańcucha alkilowego w części kationowej i anionowej cieczy jonowej, wpływ długości łańcucha alkilowego w diolu oraz wpływ położenia grup hydroksylowych w diolu. Muszę odnotować zamianę symboli na rysunkach 13 i 14.

Rozdział I.7 zawiera ilustrację możliwego wpływu podstawienia deuterowego w rozpuszczalniku badanym na mieszalność z cieczą jonową.

W rozdziałach I.8 i I.9 (przez pomyłkę powtórnie numerowanych w pracy jako I.6 i I.7) zawarte są krótkie opisy równań wykorzystywanych do opisu eksperymentalnych danych ciecz-ciecz w układach binarnych cieczy jonowych z diolami.

Opis równania skalującego można uznać za wystarczający do zrozumienia. Mam jednak trzy uwagi. Pierwsza dotyczy wzoru [3]. Zmienna t (często oznaczana w literaturze jako θ) z definicji nigdy nie może przyjąć wartości ujemnych stąd nie ma potrzeby stosowania wartości bezwzględnej. Usprawiedliwieniem doktorantki jest to, że wzór tej postaci jest często stosowany w literaturze. Do równania [4] mamy trzy odnośniki. Mam pytanie, co istotnego wnoszą kolejne odnośniki w stosunku do pierwszego z listy, że należało je zacytować? Po trzecie, samo stwierdzenie, że parametry były dobierane przez dopasowanie nieliniowe to trochę zbyt ogólnikowe. Należało przynajmniej podać funkcję celu (i metodę dopasowania).

Rozdział I.9 zawiera skrótowy opis modelu NRTL (Non-Random Two Liquids) użytego do opisu równowag ciecz-ciecz. Oprócz odwołania do oryginalnej pracy Renona i Prausnitza występują jeszcze trzy cytowania. Moim zdaniem o dwa za dużo. Wzory zamieszczone w pracy dokładnie odpowiadają zawartości pierwszej cytowanej pracy ([90]); do tego dodany został jeden wzór – wzór [10]. Wzór ten zawiera błędy. Po prawej stronie wzoru, po znaku sumy a przed nawiasem, zabrakło stosunku ułamków molowych x_k/x_i , natomiast w indeksowaniu parametrów stałych zamiast indeksu ik powinien być tylko indeks k . To nie koniec niedostatków tego opisu. Moim zdaniem należało rozszerzyć tytuł dodając „in binary systems” lub też dodać tę frazę w odpowiednim miejscu drugiej linijki, w przeciwnym razie wzór [5] nie będzie słuszny. Parametr g_{ij} nie jest „energią residualną” lecz parametrem energetycznym charakterystycznym dla oddziaływania i - j . Dla (i -tego) ułamka molowego należało podać symbol x_i (symbol x_{ij} jest zarezerwowany dla zupełnie innej wielkości). Oryginalnie równanie NRTL ma trzy parametry dobieralne. Należało zaznaczyć, że parametr α_{ij} jest ustalany arbitralnie. Tym nie mniej, nie licząc wzoru [10], można uznać, że dotychczasowe uchybienia są stosunkowo drobne. Wzory [12]-[14] informują czytelnika o użytej funkcji celu oraz definicji odchylenia standardowego. Nigdzie nie została zdefiniowana zmienna x_i^* . Mówiąc nigdzie mam na myśli nie tylko tekst dysertacji ale również te trzy dodatkowe publikacje cytowane przez doktorantkę. Zmienna x_i^* (w zamierzeniu autorów) oznacza skład współistniejącej fazy (do fazy o składzie x_i). W pracy nie były wyznaczane składy współistniejących faz lecz pojedyncze, niezależne punkty zmętnienia lub homogenizacji dla zadanych stężeń. Punkty współistnienia zostały „wyczarowane” na podstawie ręcznej (zdrowo rozsądkowej) inter/ekstrapolacji. Wygenerowane punkty nie powinny wchodzić do wzoru na odchylenie standardowe (wzór [14]). Do opisu danych ciecz-ciecz zawartych w pracy użyto temperaturowo zależnych parametrów Δg_{ij} . Nie zostało to nigdzie werbalnie stwierdzone poza



nagłówkami w tabeli 22. Liczba dobieranych parametrów wzrosła do czterech co powinno znaleźć swój wyraz we wzorze [14] ($n-4$ zamiast $n-2$).

Mam jeszcze niewielką uwagę o formie przygotowania obydwu rozdziałów (I.8 i I.9 i po części również I.10 i II.1.3). Wzory rozdzielane są od tekstu podwójnymi lub potrójnymi interliniami a wyjaśnienia formatowane z podwójnym odstępem podczas gdy reszta tekstu ma odstępy pojedyncze.

Rozdział I.10 (w pracy I.8) dotyczy granicznych współczynników aktywności. Rozdział ten uważam za niezbyt udany. Zaczyna się od sążnistego wypisu przykładów różnorodnych cieczy jonowych (w sumie dwudziestu pięciu) dla których wyznaczane były graniczne współczynniki aktywności rozpuszczalników. Jednakże po tym nie następuje żadna analiza, opis lub cokolwiek uzasadniające powstanie tej listy.

Uważam, że logiczniej byłoby aby zawartość strony 36 wraz z pierwszym akapitem ze strony 37 znalazła się w części II.2.1 (np. na obecnej stronie 145). Niezależnie od tego tekst charakteryzuje się pewnymi niedostatkami. Podstawowy to brak wyjaśnienia co dokładnie oznacza γ_{13}^{∞} . W opisie zmiennych brakuje drobnych lecz znaczących dookreśleń typu „pure”, „liquid”, „saturated”. Z pewnym zdziwieniem stwierdzam, że opuszczanie tych określeń jest powszechną manierą tolerowaną w większości czasopism. W pracy pominięto opis zmiennej P_i (- the inlet pressure).

Z zależności temperaturowej współczynnika aktywności danej substancji w nieskończonym rozcieńczeniu można wyznaczyć cząstkowe molowe wartości nadmiarowej entalpii i entropii rozpuszczalnika w nieskończonym rozcieńczeniu. Z samego granicznego współczynnika aktywności można obliczyć cząstkową molową nadmiarową energię Gibbsa w nieskończonym rozcieńczeniu. Zależności pomiędzy tymi funkcjami są dane wzorami [19] i [20]. Zarówno w tych wzorach jak i w późniejszych odwołaniach nie powinien występować znak przyrostu, Δ . Dla doktorantki usprawiedliwieniem jest fakt, iż taki zapis pojawia się w literaturze (będąc widowym świadectwem lenistwa lub ignorancji recenzentów!).

W objaśnieniach symboli do wzorów [19] i [20] zabrakło dla wszystkich trzech funkcji dopisku „at infinite dilution”. Jest co prawda w omawianych symbolach znak nieskończoności ale trzeba się liczyć z tym, że potencjalny czytelnik może nie wiedzieć jak to interpretować. Dla takiego czytelnika brakuje również informacji do czego potencjalnie mogą się przydać wartości obliczonych funkcji.

W tym samym rozdziale zdefiniowane zostały jeszcze trzy wielkości: współczynnik podziału, K_L , selektywność, S_{ij}^{∞} oraz pojemność, k_i^{∞} , wszystkie dla nieskończonego rozcieńczenia. Pragnę zauważyć, że we wzorach definiujących selektywność oraz pojemność gdzieś się „zapodział” dolny indeks „3”. Należało być konsekwentnym albo uzupełnić ten brak stosownym komentarzem. O ile dla wartości selektywności i pojemności podano krótko zastosowanie o tyle czytelnik z całej pracy nie dowie się do czego może być wykorzystany współczynnik podziału (choć w pracy poświęcone są mu dwie tabele, 27 i 28).

Rozdział I.11 (w pracy I.9) zawiera po dwa przykłady (w postaci rysunków) zależności gęstości i lepkości od temperatury oraz składu z lakonicznym stwierdzeniem, że obydwie wielkości maleją z temperaturą.

Reasumując zawartość części pierwszej, należy uznać, że generalnie spełnia ona swoje zadanie wprowadzając w formalny opis zjawisk.

Przed przejściem do omówienia następnej części (eksperymentalnej) chcę poświęcić trochę miejsca pewnym ogólnym niedostatkom pracy, które w większości można podciągnąć pod kategorię „niedostatki typograficzne”.

Pomiędzy wartością wielkości fizycznej a jej jednostką, w zapisie, powinna wystąpić jedna spacja. W pracy nagminnie podawane są wartości temperatury „z przyklejonym” symbolem



kelwina (lub stopni Celsjusza). W publikacjach z udziałem doktorantki zapis jest poprawny. Być może doktorantka chciała w ten sposób zapobiec rozciąganiu tekstu przez procesor tekstu. Trochę dziwnie jest stosowany myślnik co niekiedy prowadzi do nieoczekiwanych efektów. W kilku miejscach pracy (tabele 22 i 41, tekst na stronach 154 i 155) w zapisie jednostek zamiast kropek stosowane są gwiazdki. Natomiast w opisie osi dla wykresów 137-163 zamiast kropki stosowana jest spacja.

Zwróciłem uwagę, iż cały tekst, z założenia, był pisany bez dzielenia wyrazów. Natomiast na pewno było wskazane ręczne dzielenie długich nazw cieczy jonowych (oczywiście tam gdzie to jest potrzebne) – bez dzielenia wyrazów tekst na stronie 35 wygląda trochę dziwnie.

Występują również dwa pospolite błędy systematyczne. Pierwszy dotyczy używanej przez doktorantkę nazwy „energia swobodna Gibbsa” (*ang. Gibbs free energy*). Forma ta zdecydowanie nie jest zalecana przez IUPAC. Obecnie IUPAC zaleca stosowanie nazwy „energia Gibbsa” (*ang. Gibbs energy*). Wspomnę również, że jakkolwiek w streszczeniu angielskim pracy występuje „Gibbs free energy” to w streszczeniu w języku polskim mamy „entalpię swobodną”.

Drugim błędem, występującym równie często w literaturze, jest pisownia nazwiska J. D. van der Waalsa. Otóż van poprawnie jest pisane małą literą. W pracy wszystkie odwołania pisane są dużą literą. W publikacjach dwa razy poprawnie a raz błędnie.

Zauważyłem również szereg tzw. literówek zarówno w tekście głównym jak i w spisie literatury. Spis literatury zawiera sporo usterek (typograficznych, interpunkcyjnych i literówek). W tekście jest również kilka błędów ortograficznych.

Reasumując, powyższe niedostatki mają głównie wpływ na estetykę tekstu.

Część druga, umownie nazwana częścią eksperymentalną, zawiera informacje na temat substancji czystych wchodzących w skład badanych układów, metodyk pomiarowych, podstawowe informacje o używanej aparaturze, oszacowania błędów, ponadto wyniki numeryczne eksperymentów, graficzną reprezentację wyników, parametry równań (tam gdzie były stosowane) oraz dyskusję wyników. Jest to bezsprzecznie zasadnicza część pracy.

Rozdział pierwszy jest poświęcony równowagom ciecz-ciecz w układach dwuskładnikowych wybranych cieczy jonowych z diolami C₅-C₇, wybranymi diolami deuterowanymi oraz cztery układy [N₁₁₁₄][NTf₂] i [N₂₁₁₂₀₁][NTf₂] z etanoloaminą i 3-amino-1-propanolem. Łącznie doktorantka zbadała 66 układów ciecz-ciecz. Lista badanych układów zamieszczona została na początku rozdziału. Jest to znaczący wkład do wiedzy na temat tych układów i lista robi wrażenie. Podpunkt II.1.1 zawiera wzory strukturalne stosowanych substancji (cieczy jonowych oraz dioli), źródło substancji, wyjściowy stopień czystości (tylko dla dioli), zawartość wody po osuszeniu oraz stałe dielektryczne dioli. Mam trzy uwagi: Dla cieczy jonowych należało również dołączyć stopień czystości. Po drugie, czytając tekst trudno dociec kto zsyntetyzował 5 cieczy jonowych oraz 3 deuterowane diole. Jeżeli były to dokonania doktorantki to należało się tym (dyskretnie) pochwalić. Po trzecie, jak się domyślam ppm był masowy(?).

Podrozdział II.1.2 poświęcony jest metodyce pomiarowej oraz aparaturze do pomiaru równowag ciecz-ciecz. W pracy podano dwie metody nazwane odpowiednio metodą statyczną i dynamiczną. Wydaje mi się, że jest to tylko próba rozróżnienia, niezbyt zresztą fortunna, ponieważ obydwie metody faktycznie są dynamiczne a różnią się jedynie „kierunkiem” pomiarów. W jednej, nazwanej statyczną, mierzony jest punkt zmętnienia, w drugiej, tzw. dynamicznej, punkt homogenizacji (zaniku zmętnienia). Z załączonych dwóch schematów, wynikałoby, że w metodzie dynamicznej nie jest używany termostat. Oczywiście tak nie jest, w obydwu przypadkach dokonywana jest zmiana temperatury i niezbędny jest termostat. Różnica może, choć nie musi, polegać na różnej budowie naczynia pomiarowego. W pracy brakuje istotnego szczegółu,



podanego w publikacjach [68], [69], dotyczącego szybkości zmian temperatury, oszacowania dokładności składu przygotowywanych próbek oraz dokładności oznaczania temperatury równowagi. Co prawda temu ostatniemu oszacowaniu jest poświęcony następny podrozdział.

Podrozdział II.1.3 zawiera propozycję metodyki służącej oszacowaniu dokładności oznaczania temperatury równowagi. W podręcznikach statystyki zmienna losowa jest oznaczana symbolem x , stąd również i w tej pracy autorka użyła tego symbolu chociaż rozważaną zmienną jest temperatura. W wyniku tego mamy wzór [25]. Mam następujące uwagi. W języku angielskim znak dziesiętny to kropka, przecinek jest używany do pozycjonowania rzędu. We wzorze [27] zamiast x_2 powinny być trzy kropki. W ostatniej linijce wyjaśnień na str. 59. powinno być i zamiast $i-1$. Jak rozumiem, obliczenia na stronie 60. są przykładowe. Szkoda, że nie zostało podane dla jakiej mieszaniny i jakiego składu.

Podrozdział II.1.4, rozbity na dwa podpunkty, zawiera eksperymentalne dane odnośnie zmierzonych równowag ciecz-ciecz wymienionych na wstępie dwuskładnikowych mieszanin. Jest to najważniejsza część pracy zawierająca 66 układów zmierzonych w istotnym zakresie stężeń. Dokładności reprezentacji danych w tabelach zostały dopasowane do oszacowań z poprzedniego podrozdziału. Szkoda, że brakuje deklaracji, zgodnie z wiedzą doktorantki, czy wszystkie zamieszczone układy były mierzone po raz pierwszy.

Część powyższych danych została już opublikowana, z udziałem doktorantki, w dwóch publikacjach, w wiodących w tej dziedzinie czasopismach (IF = 2,083 i 2,241). Stanowią one istotny wkład do wiedzy o właściwościach badanych układów ciecz-ciecz dla cieczy jonowych z diolami.

Kontynuacją poprzedniego podrozdziału jest podrozdział II.1.5 zawierający 66 wykresów diagramów fazowych ciecz-ciecz. Wszystkie układy wykazują górną krytyczną temperaturę rozpuszczalności. Na wykresach zostały umieszczone krzywe wyliczone z wykorzystaniem parametrów równania NRTL zawartych w tabeli 22 (podrozdział II.1.9). Niestety, punkty na wykresach są punktami eksperymentalnymi uzupełnionymi o arbitralnie dodane punkty dla współistniejącej fazy. Jest to punkt widzenia osoby liczącej a nie fizykochemika. Na tych wykresach powinny pozostać jedynie punkty eksperymentalne.

Szkoda, że nie pojawił się chociaż jeden wykres na którym obok punktów eksperymentalnych byłyby dwie krzywe, jedna wyliczona w oparciu o model NRTL a druga z równania skalującego. Porównując wartości odchyłeń standardowych można oczekiwać, że opis równaniem skalującym będzie przynajmniej równie dobry jak nie lepszy od opisu z wykorzystaniem NRTL-u. Jak widać z rysunków, oszacowane parametry NRTL-u wielokrotnie słabo sobie radzą z opisem obszaru przykrytycznego. Prawidłowo obliczone parametry równania skalującego właśnie obszar przykrytyczny opisują najlepiej. Piszę parametry a nie równanie NRTL ponieważ podejrzewam, że stosując bardziej rozbudowaną zależność temperaturową można uzyskać lepszą zgodność. Podejrzewam jednakże, że doktorantka nie miała dostępu do bardziej zaawansowanej wersji oprogramowania dla NRTL-u. Niedomknięte krzywe są artefaktem numerycznym.

Zmieniając nieco kolejność omówię teraz podrozdziały II.1.8 i II.1.9. W obydwu podrozdziałach zestawione zostały parametry stosowanych równań oraz wartości odchyłeń standardowych dla wszystkich mierzonych układów. W pierwszej tabeli (tabela 21) mamy parametry równania skalującego, w drugiej (tabela 22) parametry NRTL-u z rozbudowaną (liniową) zależnością temperaturową parametrów energetycznych.

Obydwie tabele mają drobne uchybienia. Z najważniejszych, w pierwszej brakuje jednostki przy temperaturze krytycznej. W drugiej należało dopisać jednostki do parametrów a_{ij} i b_{ij} .

Z dużym zaniepokojeniem zauważyłem, że parametry zamieszczone w tabeli 21 różnią się znacząco od opublikowanych. Dotyczy to wszystkich parametrów lecz w szczególności parametru



A₂. Parametr ten w publikacjach jest o rząd większy. Dla przykładu, dla pierwszego układu w tabeli ponad 24 razy. Dokonałem przeliczenia dla tego układu wykorzystując obydwa zestawy parametrów i okazało się, że parametry zamieszczone w pracy są zdecydowanie lepsze od tych w publikacji.

Podrozdziały II.1.6 i II.1.7 w całości zostały poświęcony dyskusji uzyskanych wyników. Dyskutowany jest wpływ czynników wymienionych w punkcie I.6.1. Dyskusja ma charakter jakościowy. Pewnym elementem ujęcia ilościowego są dyskutowane korelacje temperatury krytycznej, T_{UCST}, z wartością stałej dielektrycznej. Wskazują one jednocześnie na wewnętrzną spójność danych. Dyskutowany jest również wpływ podstawienia H/D na kształt krzywych i położenie punktów krytycznych rozpuszczalności.

Rozdział drugi jest poświęcony prezentacji eksperymentalnie wyznaczonych współczynników aktywności w nieskończonym rozcieńczeniu dla 63 substancji (rozpuszczalników) z cieczą jonową [N_{1112OH}][NTf₂] w sześciu temperaturach w zakresie (318.15 – 368.15) K. Ponadto wyznaczone zostały wartości współczynników aktywności 6 dioli (C₂-C₅) również z [N_{1112OH}][NTf₂] dla 4 temperatur w zakresie (388.15 – 418.15) K.

Podrozdział II.2.1 daje krótki opis zawierający wskazanie użytej aparatury oraz podstawowych warunków pracy. Uważam, że znacznie lepiej byłoby tutaj umieścić zawartość opisu uzyskiwania granicznych współczynników aktywności z danych eksperymentalnych - strona 36 z części I.10 (w pracy I.8). Ale to jest tylko opinia a nie wskazanie na błąd.

W tekście pracy brakuje wskazania źródła danych pomocniczych oraz wartości ciśnienia.

Podrozdział II.2.2 zawiera uzyskane wyniki, obliczone wartości pochodne oraz dyskusję. Wyniki eksperymentalne zostały zamieszczone w tabelach 23 i 24 (dióle). W tabeli 23 psikusa dokonał z kolei arkusz kalkulacyjny usuwając końcowe zera występujące w częściach dziesiętnych. Na pozór nie stało się nic złego ale np. dla tiofenu zamiast wartości 2.00 mamy 2 a taki zapis daje błędną informację o oczekiwanej dokładności danych. W stopce pod tabelą brakuje wskazania dokładności mierzonej temperatury i obliczonych współczynników aktywności.

W tabelach [25]-[28] zamieszczone zostały obliczone wielkości pochodne – wartości cząstkowych molowych entalpii, energii Gibbsa oraz entropii w granicznym rozcieńczeniu (obliczone dla 338.15 K dla podstawowej serii 63 rozpuszczalników oraz w 398.15 K dla dioli), w tabelach 27 i 28 zostały zamieszczone obliczone współczynniki podziału w nieskończonym rozcieńczeniu dla obydwu serii. W tekście podane zostały podstawowe relacje zaobserwowane dla zamieszczonych wartości. Z uzyskanych danych wynika, że badana ciecz jonowa może być obiecującym czynnikiem rozdzielającym. W podsumowaniu końcowym, rozdział II.4 została zamieszczona tabela 42 z wyliczonymi wartościami selektywności (wraz z literaturowymi wartościami dla cieczy jonowych tej samej rodziny) dla trzech technicznie trudnych do rozdzielania mieszanin o znaczeniu przemysłowym oraz pojemnościami dla benzenu tiofenu dla temperatury 328.15 K. Szkoda tylko, że w tabeli, dla porównania, nie znalazł się któryś z obecnie stosowanych czynników, np. NMP czy sulfolan.

Wyniki wraz z omówieniem zostały opublikowane w prestiżowym czasopiśmie (IF = 4.181). W publikacji nie występuje żaden z wyżej wzmiankowanych niedostatków.

Rozdział trzeci poświęcony został gęstości i lepkości (dynamicznej) w wybranych układach ciecz jonowa – diol. Podane zostały podstawowe charakterystyki stosowanych przyrządów, czystości używanych substancji, oznaczone wartości zawartości wody (w ppm mas?), zdjęcia przyrządów, tabele z wynikami oraz wykresy i dyskusja wyników.



W tabelach 29-40 zostały zamieszczone dane eksperymentalne dla mieszanin dla sześciu badanych układów (dwóch cieczy jonowych z wybranymi diolami). Układy były badane dla 7-9 temperatur w pełnym zakresie stężeń. Badania należy więc uznać za wyczerpujące. W tabeli 41 zestawione zostały odpowiednio dane odnośnie gęstości i lepkości dla substancji czystych w 323.15 K zmierzone przez doktorantkę z odpowiednimi danymi literaturowymi. Wynika z nich co najmniej dobra zgodność z danymi literaturowymi. Zaobserwowane większe rozbieżności w części danych lepkości wiążą się, zgodnie z interpretacją doktorantki, z wpływem zanieczyszczeń, głównie wody. Na fakt anomalnego wpływu śladów wody na lepkość zwracano już uwagę w raportach IUPAC. Dobra zgodność danych dla substancji czystych powinna wskazywać na wysoką jakość pomiarów dla mieszanin. Interpretacja wyników jest siłą rzeczy głównie jakościowa. Wyniki zostały opublikowane w wysoko notowanym czasopiśmie (IF = 2.432). W pracy zauważyłem drobne usterki, których nie ma w publikacji. W publikacji wyniki gęstości i lepkości zostały opisane głównie równaniami wielomianowymi (natomiast zależność lepkość-temperatura równaniem VFT). Obliczone nadmiary zostały opisane równaniem Redlicha-Kistera. W pracy wyniki zostały zilustrowane wykresami z odpowiednimi krzywymi uzyskanymi z publikacji.

Rozdział czwarty zawiera uwagi podsumowujące. Jest on zwartym podsumowaniem podstawowych spostrzeżeń pracy.

Podsumowując, praca zawiera dużą ilość nowych danych eksperymentalnych dla mieszanin binarnych wybranych cieczy jonowych z diolami, w tym z diolami podstawionymi deuterem. Należy wskazać na pomiar kilku wzajemnie uzupełniających się wielkości fizykochemicznych (równowagi ciecz-ciecz, współczynniki graniczne różnorodnych (63+6) rozpuszczalników z cieczą jonową oraz pomiary gęstości i lepkości) mierzonych w szerokim zakresie zmienności parametrów – składu i temperatury. Wszystko wskazuje na to, że uzyskane wyniki są rzetelne. Stanowią one wartość samą w sobie wzbogacając naszą wiedzę ogólną jednakże należy natychmiast wskazać na możliwości aplikacji praktycznych. Na stronę aplikacyjną wskazuje zresztą sama doktorantka we Wstępie i Motywacji pracy, jak również w szeregu odwołań w tekście pracy oraz uwagach podsumowujących. Jest to jedna z ważnych cech badacza, który nie zamyka się w wąskim kręgu badań podstawowych. Uzyskany materiał został poprawnie skorelowany ogólnie używanymi równaniami. Wnioski, jakkolwiek jakościowe, stanowią również ważny wkład do tej szybko rozwijającej się gałęzi wiedzy. Z badań wynika ważna konkluzja, że ciecze amoniowe mogą być w procesach separacji konkurencyjne do związków imidazoliowych. Pewne wnioski, np. dotyczące wpływu podstawienia H/D wykraczają poza ramy wąsko pojmowanej dziedziny.

W podsumowaniu muszę jeszcze raz podkreślić, to czego nie zrobiła w sposób jawny sama doktorantka, że znaczna część wyników została już opublikowana. Zostały opublikowane, z udziałem doktorantki, cztery prace, wszystkie w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, wiodących w omawianej dziedzinie. Wszystkie czasopisma mają wysoki Impact Factor, powyżej 2, z czego jedno powyżej 4 (*J. Phys. Chem. B*, IF = 4.181).

W związku z powyższym uważam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr Pauliny Papis do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. inż. Andrzej Marciniak
Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii
Politechnika Warszawska filia w Płocku
ul. Łukasiewicza 17
09-400 Płock
tel.: 24 367 22 00
e-mail: a.marciniak@pw.plock.pl

Recenzja pracy doktorskiej mgr Pauliny Papis

Liquid phase behavior of tetrafluoroborate and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids with dihydroxy alcohols. Effect of deuterium substitution.

Praca doktorska Pani mgr Pauliny Papis dotyczy głównie badań równowag fazowych ciecz-ciecz w układach zawierających ciecze jonowe i diole oraz wpływu podstawienia izotopowego H/D na właściwości roztworów, prowadzonych pod kierunkiem Profesora Jerzego Szydłowskiego.

Praca doktorska składa się z części teoretycznej, doświadczalnej oraz bibliografii zawierającej 161 pozycji.

Na początku części teoretycznej znajduje się krótkie wprowadzenie dotyczące cieczy jonowych, równowag fazowych oraz cel pracy.

W rozdziale I.2 autorka przedstawiła ogólne informacje na temat cieczy jonowych, ich właściwości, najczęściej występujące grupy kationów i anionów. W przypadku kationów podała ich struktury i pełne nazwy, niestety takich informacji zabrakło w przypadku anionów, gdzie podane są tylko skróty i kilka nazw.

W rozdziale I.3 przedstawiono typową metodę syntezy cieczy jonowych. Uważam, że ten rozdział można by pominąć, ponieważ autorka nie syntezowała badanych przez siebie związków, a przynajmniej takiej informacji nie znalazłem w pracy.

Rozdział I.4 zawiera ogólne informacje na temat właściwości cieczy jonowych. Uważam, że ten rozdział należałoby połączyć z rozdziałem I.2.

W rozdziale I.5 znajdują się informacje na temat dioli i ich zastosowaniu.

W rozdziale I.6, na początku, autorka przedstawiła termodynamiczny warunek istnienia równowagi ciecz-ciecz. Wydaje się, że celowo nie podaje szczegółowego opisu, ponieważ takie informacje można znaleźć w każdym podręczniku chemii fizycznej. W dalszej części podaje typy diagramów fazowych oraz przykłady ich występowania w układach z cieczami jonowymi. Jak słusznie zauważono, najwięcej jest układów z górną krytyczną temperaturą mieszalności, ale autorka podaje przykłady układów wszystkich typów, co świadczy o bardzo dobrej znajomości literatury.

Rozdziały od I.6.1 do I.6.4 zawierają informacje na temat wpływu różnych czynników na rozpuszczalność dioli w cieczach jonowych, a mianowicie:

- wpływ długości łańcucha alkilowego w kationie imidazoliowych cieczy jonowych z anionem $[\text{PF}_6]^-$ na rozpuszczalność 1,2-etanodiolu oraz 1,2-heksanodiolu,
- wpływ struktury anionu ($[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$) butylo-imidazoliowej cieczy jonowej na rozpuszczalność trzech dioli (1,2-etanodiolu, 1,2-propanodiolu, 1,3-propanodiolu),
- wpływ długości łańcucha alkilowego 1,2-dioli oraz 1, ω -dioli (od etanodiolu do heksanodiolu) na rozpuszczalność w cieczy jonowej $[\text{omim}][\text{PF}_6]$,
- wpływ wzajemnego położenia grup hydroksylowych butanodiolu (położenia 1,2; 1,3; 1,4 oraz 2,3) na rozpuszczalność w cieczy jonowej $[\text{omim}][\text{PF}_6]$.

W rozdziale I.7 opisano wpływ podstawienia izotopowego H/D w związkach organicznych i wodzie na rozpuszczalność w cieczach jonowych. Na przykładzie cieczy jonowej $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ i czterech izomerów butanolu pokazano, że efekt izotopowy w grupie funkcyjnej alkoholu powoduje zwiększenie jego rozpuszczalności w cieczy jonowej. W dalszej części tego rozdziału można znaleźć przegląd literatury na temat innych układów zawierających ciecze jonowe i deuterowane związki.

Rozdziały I.6 i I.7 zawierają szczegółowy opis równań korelacyjnych zastosowanych do opisu uzyskanych wyników równowagi ciecz-ciecz.

Rozdział I.8 zawiera szczegółowy opis równań służących do wyznaczania granicznych współczynników aktywności, zdefiniowane są również pojęcia współczynników selektywności i wydajności. Dodatkowo znajduje się przegląd literatury na temat zbadanych cieczy jonowych pod tym kątem.

W rozdziale I.9, na przykładzie danych literaturowych, opisano zależność gęstości i lepkości układów dwuskładnikowych woda + ciecz jonowa $[\text{emim}][\text{EtSO}_4]$ w funkcji temperatury oraz składu roztworu. Autorka podaje tylko odnośniki literaturowe do artykułów zawierających podobne dane (pozycje 120-156), nie wyszczególniając jakie układy zostały zbadane.

Podsumowując tę część pracy stwierdzam, że autorka ma bardzo dobre ogólne rozeznanie w tematyce równowag fazowych układów zawierających ciecze jonowe oraz innych zagadnieniach dotyczących tych związków. Zabrakło jednak dokładnego przeglądu literatury na temat równowag ciecz-ciecz w układach ciecze jonowe + diole, wyszczególnienia jakie układy zostały dotychczas zbadane. Przykłady takich diagramów znajdują się w rozdziałach od I.6.1 do I.6.4, niestety czytelnik nie może się z nich dowiedzieć, czy są to wszystkie dostępne dane literaturowe, czy tylko kilka wybranych układów.

Rozdział II.1 części eksperymentalnej zawiera wykaz zbadanych układów równowagi ciecz-ciecz. Muszę przyznać, że ilość zbadanych układów i uzyskanych danych eksperymentalnych jest imponująca – w sumie 66. Autorka badała metylo-imidazoliowe ciecze jonowe z podstawnikami etylowym, butylowym, heksylowym, oktylowym z anionami

[BF₄]⁻ oraz [PF₆]⁻, fosfoniową ciecz jonową z anionem [BF₄]⁻ oraz szereg amoniowych cieczy jonowych z krótkimi podstawnikami alkilowymi oraz grupami funkcyjnymi (hydroksylową oraz metoksyłową) z anionem [NTf₂]⁻. W przypadku rozpuszczalników organicznych były to głównie diole (od C₂ do C₆) o różnym wzajemnym położeniu grup hydroksylowych, diole deuterowane w grupach –OH (oznaczone jako d₂, 1,2-etanodiol-d₂, 1,2-butanodiol-d₂, 1,2-heksanodiol-d₂), w grupach –CH₂– (oznaczone jako d₄, 1,2-etanodiol-d₄) oraz całkowicie zdeuterowane (oznaczone jako d₆, 1,2-etanodiol-d₆). Dodatkowo zbadane zostały dwa układy z etanoloaminą oraz dwa z 3-amino-1-propanolem.

Rozdział II.1.1 zawiera nazwy oraz struktury badanych związków, a w przypadku cieczy jonowych również ich skróty. Dodatkowo znajdują się tu informacje na temat źródła ich pochodzenia oraz zawartości wody. Informacje na temat czystości dostępne są tylko dla dioli.

Rozdziały II.1.2 oraz II.1.3 zawierają odpowiednio opis metody pomiaru równowagi ciecz-ciecz wraz ze schematem aparatury oraz oszacowanie błędu pomiarowego wraz z przykładem obliczeń.

W rozdziałach II.1.4 oraz II.1.5 przedstawiono bezpośrednie wyniki pomiarów równowagi ciecz-ciecz w postaci tabel oraz ich reprezentację graficzną w postaci diagramów fazowych wraz z korelacją równaniem NRTL. Moim zdaniem w tym miejscu wystarczyłoby tylko jeden sposób prezentacji danych eksperymentalnych w postaci bardziej czytelnej, czyli diagramów fazowych, natomiast zestawienie tabelaryczne można by umieścić jako załącznik na końcu pracy.

Rozdziały II.1.6 oraz II.1.7 zawierają obszerną dyskusję wpływu różnych czynników na rozpuszczalność dioli w cieczach jonowych. Autorka analizuje wpływ długości łańcucha alkilowego zarówno dioli jak i podstawników w kationie cieczy jonowych na rozpuszczalność i położenie górnej krytycznej temperatury mieszania. W wielu układach zależność ta jest oczywista i typowa – ze wzrostem długości łańcucha alkilowego wzajemna rozpuszczalność rośnie lub maleje. Tak jest np. w układach [emim][BF₄] + 1,2-diole, gdzie ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego diolu obserwowane jest zmniejszenie rozpuszczalności. W wielu jednak przypadkach takiej prostej zależności nie da się zaobserwować. Dla przykładu rozpuszczalność 1,2-dioli w amoniowych cieczach jonowych, ze wzrostem długości łańcucha początkowo rośnie i następnie maleje (diagramy 101-103). Autorka powiązała tę zależność z polarnością dioli i przedstawiła korelację górnej krytycznej temperatury mieszania ze stałą dielektryczną (rysunek 104). Przeprowadzono również analizę wzajemnego położenia grup hydroksylowych w diolu na przykładzie czterech izomerów butanodiolu, stwierdzając, że wzrost odległości pomiędzy grupami hydroksylowymi, powoduje obniżenie rozpuszczalności. Porównano rozpuszczalność 1,2-dioli i 1,ω-dioli, stwierdzając, że rozpuszczalność 1,2-dioli jest znacznie większa. W dalszej części przeprowadzono analizę wpływu struktury kationu amoniowych cieczy jonowych na wzajemną rozpuszczalność z diolami, wpływ podstawników alkilowych, metoksyłowych i hydroksylowych. Zaobserwowano, że zmiana podstawnika alkilowego w amoniowej cieczy

jonowej z metylowego na etylowy, powoduje obniżenie rozpuszczalności 1,2-etanodiolu, natomiast w przypadku 1,2-heksanodiolu, te różnice są praktycznie niezauważalne. Wprowadzenie polarnych grup do kationu amoniowych cieczy jonowych powoduje znaczny wzrost rozpuszczalności dioli, przy czym w przypadku grupy hydroksylowej efekt ten jest znacznie większy niż dla grupy metoksyłowej. Porównano również rozpuszczalność 1,3-propanodiolu i 3-amino-1-propanolu w dwóch amoniowych cieczach jonowych – w obu przypadkach stwierdzono znaczne obniżenie górnej krytycznej temperatury mieszania (około 90 K) w przypadku układów z 3-amino-1-propanolem. Zabrakło jednak w tym miejscu porównania 1,2-etanodiolu z etanoloaminą. Na końcu opisano wpływ podstawienia izotopowego H/D dioli na rozpuszczalność w cieczach jonowych. W każdym przypadku, niezależnie od stopnia podstawienia izotopowego, zauważono wzrost rozpuszczalności deuterowanych dioli, jednak największy efekt zaobserwowano w przypadku dioli deuterowanych w grupach –OH. Dodatkowo w przypadku fosfoniowej cieczy jonowej zauważono zmianę kształtu krzywej rozpuszczalności. Podsumowując autorka bardzo szczegółowo i prawidłowo interpretuje uzyskane wyniki oraz porównuje je z danymi literaturowymi.

Rozdziały II.1.8 oraz II.1.9 zawierają wyniki korelacji danych eksperymentalnych. W większości układów uzyskano zadowalające wyniki o czym świadczą niskie wartości odchyłań standardowych oraz ich graficzna reprezentacja na diagramach 23-88.

Odrębną grupę stanowią wyniki pomiarów granicznych współczynników aktywności opisanych w rozdziale II.2. Do badań autorka wybrała amoniową ciecz jonową z podstawnikiem hydroksylowym i anionem $[\text{NTf}_2]^-$ oraz szereg związków organicznych i wodę, między innymi alkany, alkeny, alkiny, cykloalkany, węglowodory aromatyczne, alkohole o różnej rzędowości, diole, etery, ketony, estry i inne polarne związki (w sumie 69 związków). Pomiary wykonano w szerokim zakresie temperatur, co umożliwiło wyznaczenie granicznej nadmiarowej entalpii. Dodatkowo na podstawie uzyskanych danych wyznaczono wartości granicznej nadmiarowej entalpii swobodnej oraz entropii w wybranej temperaturze. Autorka prawidłowo interpretuje uzyskane wyniki, jednak tak duża ilość danych wymaga szerszej dyskusji. Warto byłoby przeanalizować np. wpływ rozgałęzienia łańcucha alkilowego, wpływ rzędowości alkoholi, obecność wiązań podwójnych i potrójnych, itp. na wartości współczynników aktywności.

Na podstawie danych eksperymentalnych zostały również obliczone współczynniki podziału gaz-ciecz. Sugeruję, aby w przyszłych pracach uzyskane dane korelować równaniem Abrahama. Uzyskane współczynniki korelacji w funkcji temperatury można wykorzystać do oszacowania współczynników aktywności związków, dla których bezpośrednio pomiary stają się kłopotliwe ze względu na między innymi niską temperaturę wrzenia (np. butan) lub niską prężność par i w związku z tym długie czasy retencji (np. długołańcuchowe węglowodory, wyższe alkohole). Dodatkowo taka korelacja pozwala na sprawdzenie spójności danych eksperymentalnych.

Odrębną grupę stanowią wyniki pomiarów gęstości i lepkości układów dwuskładnikowych zawierających ciecze jonowe i diole w funkcji temperatury i składu. Opisano je w rozdziale II.3. W sumie zbadano 6 układów zawierających amoniowe ciecze jonowe i diole. Uzyskano prawie 800 punktów eksperymentalnych, które zostały przedstawione w tabelach 29-40 oraz na wykresach 138-161. Na początku tego rozdziału autorka przedstawiła opis metod pomiarowych. W dalszej części znajduje się zwięzła dyskusja wyników. Niestety brak danych literaturowych dla innych układów zawierających ciecze jonowe i diole nie pozwala na szerszą dyskusję.

Pracę kończy bardzo dobrze napisane podsumowanie (rozdział II.4).

Praca jest napisana starannie i zawiera wszystkie niezbędne elementy. Nie mam zastrzeżeń natury merytorycznej. Dyskusja wyników doświadczalnych, ich porównanie z danymi literaturowymi, interpretacja i wnioski są poprawne i wyczerpujące. Niestety można znaleźć kilka błędów niestarannej korekty, których kilka przykładów przedstawiam poniżej: powtarza się numeracja nagłówków I.6 oraz I.7; w podpisach rysunków 13 i 14 znajdują się symbole kwadratów, natomiast na rysunkach są trójkąty; w opisie schematu 6, str. 56 heater napisano jako hiter; rysunek 34, str 87 – brakuje myślnika w 1,2-hexanediol-d₂; rysunek 48, str. 91 – podwójny przecinek w 1,2-ethanediol-d₄; w znacznej części tekstu, tabelach i rysunkach, symbole wielkości fizykochemicznych (jak np. T , x) powinny być napisane kursywą.

Bardzo wysoko oceniam tę pracę mimo kilku drobnych zastrzeżeń, które przedstawiłem powyżej. Badania przeprowadzone przez doktorantkę są badaniami podstawowymi. Ciecze jonowe stały się przedmiotem intensywnych badań w ciągu ostatnich dwudziestu lat, ze względu na swoje unikalne właściwości, między innymi ekstremalnie niską prężność par, szeroki zakres temperaturowy stanu ciekłego, często wysoką stabilność termiczną i chemiczną, dobre właściwości elektrochemiczne, możliwość zmiany ich właściwości fizykochemicznych poprzez zmianę struktury kationu lub anionu, lub poprzez zmieszanie dwóch lub więcej różnych cieczy jonowych. Wymienione właściwości cieczy jonowych powodują, iż zainteresowanie nimi ciągle rośnie, dając możliwość zastosowania ich w różnych dziedzinach chemii. Aby to było możliwe, potrzebne jest poznanie podstawowych właściwości fizykochemicznych tych związków, wpływu struktury zarówno kationu jak i anionu na te właściwości oraz badanie oddziaływań z innymi związkami, co było przedmiotem niniejszej pracy. Badania przeprowadzone przez doktorantkę znacznie rozszerzyły i uzupełniły istniejący stan wiedzy i wniosły istotny wkład w rozwój fizykochemii cieczy jonowych.

Podsumowując, stwierdzam, że praca doktorska mgr Pauliny Papis spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie mgr Pauliny Papis do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz o wyróżnienie rozprawy.