



**UMCS**

UNIWERSYTET MARIII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE

WYDZIAŁ CHEMII

Instytut Nauk Chemicznych  
Katedra Technologii Chemicznej  
prof. dr hab. Janusz Ryczkowski  
Pl. M. Skłodowskiej-Curie 3  
20-031 Lublin

Lublin, dn. 21.01.2020

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Kingi Marii GOŁĄBEK wykonanej  
pod kierunkiem dr hab. Kingi Góry-Marek, prof. UJ  
(Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie)

Przedstawiona do recenzji rozprawa pod tytułem "Transformacje cząsteczek organicznych uczestniczących w procesie konwersji etanolu do węglowodorów (ETH) na zeolitach śledzone metodami czasowo-rozdzielczej spektroskopii w podczerwieni" liczy 185 stron, zawiera 116 rysunków, 22 tabele i została przygotowana z uwzględnieniem 150 pozycji literaturowych (według wykazu literatury umieszczonego pod koniec rozprawy, str. 177-183). Pracy towarzyszy bogato ilustrowany, 54-stronicowy aneks stanowiący zbiór wszystkich dwuwymiarowych widm korelacji uzyskanych na poszczególnych etapach badanych reakcji omawianych w części zasadniczej rozprawy.

Spektroskopia IR jest techniką, która wygenerowała największą ilość informacji o strukturze powierzchni i rodzajach form powierzchniowych w układach zdyspergowanych. Zastosowanie spektroskopii IR do badania struktury form powierzchniowych sięga 1940 r., kiedy to A.N. Terenin i K. Kasparov zarejestrowali widmo absorpcyjne amoniaku zaadsorbowanego na silikażelu zawierającym zdyspergowane żelazo (A.N. Terenin, K. Kasparov, IR spectroscopy study of ammonia adsorption on pure or Fe-containing silica, *Russ. J. Phys. Chem.*, **14** (1940) 1362). Dopiero 15 lat później grupa amerykańskich naukowców opublikowała podobne badania (R.P. Eischens, W. Pliskin, S.A. Francis, Infrared spectra of chemisorbed carbon monoxide, *J. Chem. Phys.*, **22** (1954) 1786). Dwa lata później wspomniana grupa naukowców opublikowała pracę, w której po raz pierwszy znalazł się schemat reaktora/kamery do prowadzenia badań *in situ* (R.P. Eischens, W. Pliskin, S.A. Francis, The effect of surface coverage on the spectra of chemisorbed CO, *J. Phys. Chem.*, **60** (1956) 194).

Paradoksalnie działania wojenne II wojny światowej stały się impulsem do rozpoczęcia produkcji i praktycznego zastosowania spektrometrów IR. W tym okresie realizowane były trzy amerykańsko-brytyjskie programy strategiczne, w których wykorzystano zalety spektroskopii IR, a dotyczyły one: produkcji syntetycznego kauczuku [N. Wright, Application of infrared spectroscopy to industrial research, *Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition*, **13** (1941) 1], paliwa lotniczego i penicyliny. W 1943 r. wprowadzono nową technikę do badania próbek stałych w zawieszynie Nujolu (oleju parafinowego), a 9 lat później w sprasowanych pastylkach z KBr. W 1954 r. przeprowadzono pierwszą analizę próbek w matrycy ciekłego argonu. Natomiast w latach 1959-1960 została opracowana niezależnie przez Fahrenfort'a i Harrick'a technika ATR (Attenuated Total Reflectance - spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia). W latach 60-tych amerykański program Apollo przyczynił się do dalszego rozwoju spektroskopii IR połączonej z transformacją Fouriera oraz technik z nią związanych.

Tematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr Kingi M. Gołabek wpisuje się w problematykę poszukiwania efektywnych rozwiązań zastosowania nowoczesnych metod fizykochemicznych do badania układów katalitycznych mających zastosowanie w reakcjach umożliwiających pozyskiwanie energii ze źródeł alternatywnych. Jak sama autorka zaznaczyła, paliwa węglowodorowe odgrywają znaczącą rolę w globalnym przemyśle energetycznym. W krajach o ograniczonym dostępie do paliw kopalnych jak i ze względów środowiskowych istotną metodą produkcji paliw węglowodorowych staje się produkcja olefin w procesach, w których substrat stanowią alkohole, tj. proces MTH (*methanol to hydrocarbons*) czy ETH (*ethanol to hydrocarbons*). Drugi z wymienionych procesów stanowi z kolei kluczowy etap produkcji mieszaniny reakcyjnej bogatej w benzynę (*methanol/ethanol to gasoline*; MTG/ETG).

Celem rozprawy doktorskiej było wykorzystanie techniki 2D COS (two-dimensional correlation spectroscopy - dwuwymiarowej spektroskopii korelacyjnej) do analizy wpływu poszczególnych właściwości katalizatorów zeolitowych zawierających kanały o oknach 10-członowych na mechanizm wybranych reakcji procesu ETH.

W krótkiej, bardzo dobrze napisanej części literaturowej, autorka zawarła informacje związane z: podstawami teoretycznymi spektroskopii IR, techniką 2D COS, czasowo-rozdzielczą spektroskopią IR oraz procesem ETH. Opisane zagadnienia stanowią wprowadzenie do części eksperymentalnej. Szkoda jedynie, że autorka rozprawy nie zakończyła tej części krótkim podsumowaniem, które w sposób rzeczowy, a nie domyślny stanowiło spójny łącznik z kolejno przedstawianymi treściami.

Część eksperymentalną poprzedza jasno sformułowany cel pracy. W dalszej kolejności podana została charakterystyka materiałów oraz opis stosowanych metod badawczych, łącznie z przeprowadzonymi testami katalitycznymi. Wszystkie niezbędne treści zostały przedstawione w sposób zwięzły i przejrzysty. Zasadniczą i zarazem najobszerniejszą częścią pracy jest część poświęcona uzyskanym wynikom oraz ich dyskusji. Z uznaniem należy podkreślić, że tytuł rozdziału zasadniczego odpowiada przedstawionym treściom. W tym konkretnym przypadku chodzi przede wszystkim o dyskusję, która pozostaje w korelacji z cytowaną literaturą. Bogaty materiał doświadczalny został bardzo dobrze opisany i zilustrowany. Duża część z prezentowanych wyników została już częściowo opublikowana w wiodących czasopismach o obiegu międzynarodowym. Dotyczyło to między innymi: wpływu liczby centrów kwasowych typu Brønsteda na reakcję izomeryzacji ksylenów (K. Gołabek, K. Tarach, K. Góra-Marek, *Spectrochim. Acta A: Molec. Biomolec. Spectrosc.*, **192** (2018) 361-367),

wpływu obecności drugorzędowego systemu mezoporów na reakcję izomeryzacji ksylenów na przykładzie zeolitu ZSM-5 (K. Tarach, K. Gołabek, M. Choi, K. Góra-Marek, *Catal. Today*, **283** (2017) 158-171) oraz rozmieszczenie kanałów o oknach 10-członowych w reakcji izomeryzacji ksylenów (K. Gołabek, K. Tarach, K. Góra-Marek, *Dalton Trans.*, **46** (2017) 9934-9950 oraz K. Gołabek, K. Tarach, K. Góra-Marek, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **266** (2018) 90-101).

Poszczególne sekcje prezentowanego materiału kończą się krótkim podsumowaniem. Szkoda tylko, że Doktorantka nie zawarła dodatkowo wniosków cząstkowych wynikających z poszczególnych etapów przeprowadzonych badań. Ułatwiło by to w znacznym stopniu przedstawienie wniosków końcowych. Ostatni rozdział rozprawy, zatytułowany „Podsumowanie i wnioski końcowe” jest formą streszczenia pracy, z podsumowaniem i wnioskami ogólnymi w formie opisowej. Oczekuję, że w trakcie publicznej obrony doktorantka przedstawi w punktach najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań (z syntetycznym wykorzystaniem materiału zaprezentowanego w rozprawie na str. 173-175). Niezależnie od zamieszczonych uwag należy podkreślić, że jest **pełna korelacja pomiędzy przedstawionym celem pracy, a konkluzjami końcowymi**.

Praca przygotowana została niezwykle starannie, z dużą dbałością o oprawę graficzną. Z obowiązku recenzenta poniżej przedstawię swoje wybrane uwagi i wątpliwości, które w większości przypadków mają charakter polemiczny:

- spis treści – jeżeli brak jest kontynuacji to nie powinno się wyróżniać pojedynczych podrozdziałów (np. 1.4.1);
- *Advances in Catalysis* (postępy w katalizie) jest to seria wydawnicza, która ukazuje się od około 70 lat na rynku wydawniczym (Academic Press). Cytowana pozycja [3] na pierwszej stronie pracy dotyczy artykułu (a nie książki), jaki ukazał się w tym wydawnictwie [ci sami autorzy opublikowali krótki artykuł we wcześniejszym tomie: R.P. Eischens and W.A. Pliskin, *Infrared study of the catalyzed oxidation of CO*, *Adv. Catal.*, **9** (1957) 662-668];
- każdy akronim, który pojawia się w tekście po raz pierwszy powinien zostać wyjaśniony (w większości przypadków ten warunek został spełniony, chociaż zdarzyły się wyjątki: str. 62 – BET i MCT, str. 67 - RT); szkoda, że autorka nie podała wykazu wszystkich stosowanych skrótów (wraz z rozwinięciem) na początku pracy;
- czy wyrażenie „w modzie” (str. XIV, 62, 69, 118 i 129) nie można zastąpić słowem w trybie ?
- autorka bardzo często używa słowa aranżacja (np. str. XV, 57, 109, itd.); w kontekście prezentowanych treści słowo to powinno być zastąpione innym określeniem (opracowanie, zaprojektowanie, organizowanie, rozmieszczenie, ustawienie, ułożenie, uporządkowanie);
- str. 44 aneksu: słowo referencje powinno być zastąpione słowem bibliografia lub literatura.

- w wykazie cytowanej literatury (bibliografia 177-183) nie wszystkie pozycje zostały w pełni opisane (Tabela 1):

Tabela 1. Niedokładności w cytowanej literaturze.

Lp*		
2	Jest	H. P. Leftin, 1967.
	Powinno być	nie znalazłem; moim zdaniem to pomyłka w tym konkretnym cytowaniu. Zdaniem recenzenta przy podanym cytowaniu najbardziej pasuje poniższa pozycja: A.N. Terenin, K. Kasparov, IR spectroscopy study of ammonia adsorption on pure or Fe-containing silica, <i>Russian Journal of Physical Chemistry</i> , 14 (1940) 1362.
3	Jest	R. P. Eischens and W. A. Pliskin, <i>Adv. Catal.</i>
	Powinno być	R.P. Eischens and W.A. Pliskin, <i>The infrared spectra of adsorbed molecules</i> , <i>Adv. Catal.</i> , 10 (1958) 1-56.
4	Jest	L. H. Little, .
	Powinno być	L.H. Little, <i>Infrared spectra of adsorbed species</i> , Academic Press, New York, 1966.
7	Jest	J. M. Janik, <i>Fizyka Chemiczna</i> , Warszawa, 1989.
	Powinno być	J.M. Janik, <i>Fizyka Chemiczna: dynamika molekuł na tle różnych metod badawczych</i> , PWN, Warszawa, 1989.
19	Jest	I. Noda and Y. Ozaki, <i>Two-Dimensional Correlation Spectroscopy - Applications in Vibrational and Optical Spectroscopy</i> , 2005.
	Powinno być	I. Noda and Y. Ozaki, <i>Two-Dimensional Correlation Spectroscopy - Applications in Vibrational and Optical Spectroscopy</i> , John Wiley and Sons Ltd., Chichester, England, 2004.
58	Jest	A. Zecchina, S. Bordiga, E. Groppo and S. Nanocatalysts, 2011.
	Powinno być	<i>Selective nanocatalysts and nanoscience: concepts for heterogeneous and homogeneous catalysis</i> (A. Zecchina, S. Bordiga and E. Troppo, Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
96	Jest	D. Barthomeuf, eds. G. Öhlmann, H. Pfeifer and R. B. T.-S. in S. S. and C. Fricke, Elsevier, 1991, vol. 65, pp. 157-169.
	Powinno być	D. Barthomeuf, <i>Acidity and basicity in zeolites</i> , in: <i>Catalysis and adsorption by zeolites</i> (G. Öhlmann, H. Pfeifer and C. Fricke, Eds.), <i>Stud. Surf. Sci. Catal.</i> , 65 (1991) 157-169.
128	Jest	A. S. Wexler, 1965.
	Powinno być	A.S. Wexler, <i>Spectrochim Acta</i> , 21 (1965) 1725-1742.

\* zgodnie z wykazem zamieszczonym w pracy (str. 177-183)

Stwierdzam, że zawarte w recenzji uwagi **nie podważają mojej bardzo pozytywnej oceny o rozprawie Pani mgr Kingi M. Gołąbek.**

Szerokie spektrum stosowanych technik badawczych wymuszało na Doktorantce poruszanie się w różnych dziedzinach i dyscyplinach wiedzy oraz techniki. Uzupełnieniem przeprowadzonych analiz fizykochemicznych były testy aktywnościowe spreparowanych układów. Interpretacja wyników badań nie budzi zastrzeżeń.

W oparciu o materiały jakimi dysponował recenzent z dużym uznaniem należy wypowiedzieć się o aktywności naukowej doktorantki (Tabela 2). Jest ona współautorką 8 publikacji ( $IF_{2018} = 42,998$ ), wśród których 4 są bezpośrednio związane z recenzowaną rozprawą ( $IF_{2018} = 16,053$ ).

Tabela 2. Dorobek publikacyjny Pani K. Gołąbek.

Lp	Publikacja	IF <sub>2018</sub>
1	K. Tarach, <b>K. Gołąbek</b> , M. Choi, K. Góra-Marek, <i>Catal. Today</i> , <b>283</b> (2017) 158-171. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.02.035	4,888
2	<b>K. Gołąbek</b> , K. Tarach, K. Góra-Marek, <i>Dalton Trans.</i> , <b>46</b> (2017) 9934-9950. DOI: 10.1039/c7dt00644f	4,052
3	M. Jabłońska, M. Nocuń, <b>K. Gołąbek</b> , R. Palkovits, <i>Appl. Surf. Sci.</i> , <b>423</b> (2017) 498-508. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.06.144	5,155
4*	<b>K. Gołąbek</b> , K. Tarach, U. Filek, K. Góra-Marek, <i>Spectrochim. Acta A: Molec. Biomolec. Spectrosc.</i> , <b>192</b> (2018) 464-472. DOI: 10.1016/j.saa.2017.11.049	2,931
5	<b>K. Gołąbek</b> , K. Tarach, K. Góra-Marek, <i>Spectrochim. Acta A: Molec. Biomolec. Spectrosc.</i> , <b>192</b> (2018) 361-367. DOI: 10.1016/j.saa.2017.11.028	2,931
6	<b>K. Gołąbek</b> , K. Tarach, K. Góra-Marek, <i>Micropor. Mesopor. Mater.</i> , <b>266</b> (2018) 90-101. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.02.028	4,182
7	K. Tarach, A. Sreńbowała, E. Kowalewski, <b>K. Gołąbek</b> , A. Kostuch, K. Kruczała, V. Girman, K. Góra-Marek, <i>Appl. Catal. A: Gen.</i> , <b>586</b> (2018) 64-76. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.09.026	4,630
8	<b>K. Gołąbek</b> , A.E. Palomares, J. Martínez-Triguero, K. Tarach, K. Kruczała, V. Girman, K. Góra-Marek, <i>Appl. Catal. B: Environ.</i> , <b>259</b> (2019) 118022. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118022	14,229

\*w wykazie dorobku naukowego (str. 185) pominięto jednego współautora opublikowanej pracy

Przedstawione w rozprawie wyniki były prezentowane w postaci trzech komunikatów oraz siedemnastu prezentacji plakatowych na osiemnastu konferencjach krajowych i międzynarodowych.

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr Kingi Marii Gołąbek należy podkreślić wartość i znaczenie uzyskanych wyników eksperymentalnych, z możliwością ich dalszego dostosowania do rozwiązań praktycznych.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Kingi Marii Gołąbek zgodnie z rozporządzeniem MNiSW z dnia 3 października 2014 (*Dz. U. poz.1383*) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (*Dz. U. z 2003 r., nr 65 pozycja 595 z późniejszymi zmianami*) **odpowiada** wymagom określonym przez wyżej wymienione ustawy. Wnioskuje zatem do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie o **dopuszczenie** mgr Kingi Marii Gołąbek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę walory osiągnięć naukowych przedstawionych w recenzowanej rozprawie doktorskiej, uważam, że Autorka powinna uzyskać stopień doktora z **wyróżnieniem** (z uwzględnieniem zasad wyróżnień prac doktorskich broniących na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie).

