Polska Akademia Nauk
Międzynarodowy Instytut Chemii Analitycznej
Dyrektor: prof. dr hab. Bogusław Buszewski, dr hc mult., czł. rzecz. PAN & EASA

ul. Krasińskiego 4-4 A
87-100 Toruń
www.michapan.pl
e-mail: instytut@michapan.pl
Tel. 56 65 39 792
RIN-III-73/26
NIP 9562412907
REGON 545035031

RECENZJA
rozprawy doktorskiej pani mgr Marty PAWLAK
pt: *„Synteza i badanie właściwości fizykochemicznych nowo otrzymanych związków koordynacyjnych niklu, kobaltu, wanadu i molibdenu oraz wykorzystanie ich w reakcji oligomeryzacji olefin i izocjanianów”* wykonanej w Katedrze Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego
pod kierunkiem dr hab. Dagmary Jacewicz , prof. UG jako promotora/ki
i dr Joanny Drzeżdżon jako promotorka/ki pomocniczej/go

Wśród nauk przyrodniczych współczesna chemia zajmuje centralne miejsce. Wynika to z jej wyjątkowego udziału w interpretacji przemian i procesów, jak też zjawisk zachodzących w otaczającym nas ekosystemie. Chemia, oprócz badań podstawowych, obejmuje opracowywanie procesów otrzymywania poszczególnych produktów oraz konstruowanie urządzeń, w których te procesy są realizowane (inżynieria i technologia procesowa). Ważnym ogniwem w tych wdrożeniach jest synteza i analiza chemiczna związana z zaplanowaniem, zsyntetyzowaniem i scharakteryzowaniem otrzymanych produktów. Tym bardziej, że we współczesnej chemii mamy do czynienia ze skomplikowanymi, wieloskładnikowymi układami, które z założenia pragnęlibyśmy zastosować w praktyce. Jest to naturalna i logiczna weryfikacja wykonanych zadań. Jednym z takich działów chemii jest chemia koordynacyjna, gdzie jony lub atomy pierwiastków z bloku **d** (metale przejściowe), zajmują centralne miejsce i są otoczone ligandami, połączonymi wiązaniami koordynacyjnymi. Połączenia organiczne i nieorganiczne decydują o strukturze, właściwościach i charakterze otrzymanych kompleksów. Wśród całej gamy związków kompleksowych atomami centralnymi są: Ni, Fe, Cu, Co, Mo, Mn i inne na różnych stopniach utlenienia (liczba koordynacyjna). Ich właściwości generują różnego rodzaju zastosowania począwszy od katalizatorów i zastosowań w przemyśle, medycynie, rolnictwie, analizie chemicznej i organizmach żywych. Są ważne zastosowania, ponieważ mogą wiązać jony metali i wpływać na ich reaktywność. Rozpatrywanie i opis tak skomplikowanych i złożonych układów wymaga interdyscyplinarnego podejścia, i w tym kontekście szczególne miejsce we współczesnej chemii kompleksów zajmuje kataliza a w zasadzie nowej generacji katalizatory do syntezy olefin *via* polimeryzacja i metateza olefin, czy syntezie izocyjanianów w produkcji np. poliuretanów, pianek poliuretanowych i poliizocyjanuranów, ale nie tylko.

Tym zagadnieniom poświęcona jest niniejsza rozprawa doktorska, którą stanowi zwarte opracowanie o charakterze monografii. W opracowaniu tym czytelnik znajdzie wszystkie wymagane ustawą i regulaminami elementy tj: **wstęp, część teoretyczną** stanowiącą wprowadzenie, **cel badań wraz z hipotezą badawczą, część eksperymentalną** z metodykami,

spisem odczynników, aparatury i urządzeń pomiarowych dla potrzeb charakterystyki surowców i produktów, **wyniki badań i dyskusja** oraz **podsumowanie i wnioski** jak też**,** co nie często się zdarza, **perspektywa dalszych badań.** Całość uzupełniona jest w: **spis rysunków** i **tabel, bibliografię** (aż 295 pozycji **!!!!!**), no i standardowo **streszczenie/abstract** w języku polskim i angielskim**.** Opracowanie kończy wykaz **dorobku naukowego** z bardzo użyteczną **tabelą 31,** podsumowującą osiągnięcia Doktorantki. Podobnie jak rozpoczynający opracowanie **wykaz stosowanych skrótów**. Zatem oceniana dokumentacja jest kompletna. Ze względu na układ, estetykę i formę opracowanie podoba mi się i nie wnoszę zastrzeżeń. Tym bardziej, że tekst napisany jest jasnym i poprawnym językiem i czyta się go bardzo dobrze. Oczywiście, jak w każdej recenzowanej pracy doszukać się można różnych uchybień i niejasności. Zadaniem recenzenta jest wyłowić je, poddać krytycznej ocenie i dyskusji. Wywiązując się z tego obowiązku stwierdzam, iż w tekście znalazłem **jeden** błąd stylistyczny (3-ci akapit, str. 25).

Część teoretyczna, to przegląd piśmiennictwa, gdzie Doktorantka w zwięzły sposób przedstawiła istotne informacje dotyczące znaczenia chemii koordynacyjnej, a w zasadzie różnych form dla potrzeb współczesnej chemii i przemysłu. W swoich rozważaniach Doktorantka scharakteryzowała wybrane do badań pierwiastki, stanowiące atomy centralne kompleksów takie jak: Ni, Co, V i Mo, uwzględniając ich geometrie koordynacyjne. Dość szczegółowo omówiła połączenia atomów centralnych z ligandami, zwracając uwagę na strukturę, wiązania i oddziaływania oraz właściwości fizykochemiczne. Konsekwencją tego są możliwości (mechanizmy) i obszary zastosowań tych związków w różnych wariantach aplikacji zwłaszcza w katalizie (oligomeryzacja olefin i izocjanków).

Jak w każdej porządnej rozprawie specjalny rozdział poświęcony został chemii analitycznej, a zwłaszcza technikom instrumentalnym, zastosowanym do charakterystyki zarówno wyjściowych surowców jak i finalnych produktów. W tym miejscu należy pochwalić Doktorantkę za tą krótką, aczkolwiek ważną i dobrze opisana część, która pokazuje rolę i znaczenie technik: dyfrakcyjnych, spektralnych i spektroskopowych, termograwimetrycznych i kolorymetrycznych, obrazowania MALDI-Q-TOF czy chromatograficznych z uwzględnieniem klasycznych metod miareczkowania w badaniach uzupełniających.

W części doświadczalnej Doktorantka starała się opisać metodyki i warunki przeprowadzonych, oryginalnych operacji jednostkowych, jak wspomniałem wcześniej zastosowanych technikach pomiarowych.

Analizując **cele wytyczone** przez Promotorki i Doktorantkę oraz założone kierunki badań nie mam najmniejszej wątpliwości, że tematyka jest ważna, ciekawa, wielowątkowa i stanowi nowe podejście zarówno koncepcyjne jak i metodyczne, mieszczące się w kanonie wymaganej tzw. „*nowości naukowej*”. Zaplanowanie i zrealizowane badania doprowadziły do powstania nowej generacji katalizatorów niezbędnych dla prowadzenia procesu oligomeryzacji zarówno olefin jak i izocyjanków. Zatem nie wnoszę uwag ani żadnych zastrzeżeń do jasno sformułowanych hipotez i założeń. Podobnie zastrzeżeń nie budzą przedstawione metodyki i warunki przeprowadzonych operacji, zastosowane instrumentarium i specjalistyczne oprogramowanie, jak też stosowane narzędzia metrologiczne.

Za najważniejsze dokonania Doktorantki należy uznać:

1. Zaproponowanie, zsyntetyzowanie i scharakteryzowanie trzynastu nowej generacji związków koordynacyjnych zawierających w swojej strukturze jako atomy centralne Ni, Co, V i Mo o unikatowych architekturze i właściwościach z przeznaczeniem do prowadzenia katalitycznej reakcji oligomeryzacji olefin i izocjanku cykloheksylu i kooligomeryzacji etylenu z norbornenem (bicyklo[2.2.1]hept-2-en).

2. Zastosowanie instrumentalnych technik analitycznych do charakterystyki otrzymanych katalizatorów pozwoliła precyzyjne opisać otrzymane struktury, wskazać precyzyjnie na specyficzne i niespecyficzne oddziaływania, a w konsekwencji opisać mechanizmy działania otrzymanych katalizatorów, bazując na fizykochemicznych deskryptorach i zależnościach termodynamicznych.

3. Wykazanie, że w wyniku analizy porównawczej otrzymane kompleksy mają właściwości steryczne i elektronowe, które wpływają na geometrię centrum metalicznego, sposób koordynacji oraz ogólną architekturę związków kompleksowych.

4. Wskazanie, że aktywność katalityczna otrzymanych związków zależy od rodzaju metalu, struktury ligandów oraz stosowanego w syntezie aktywatora. Daje to możliwość projektowania „dedykowanych" tzw. „na miarę" katalizatorów.

5. Ciekawe podejście do przyszłych, zamierzonych badań w kontekście projektowania i syntezy nowych bardziej efektywnych i dedykowanych katalizatorów do oligomeryzacji monomerów zawierających np. grupy polarne czy układy cykliczne.

W tym miejscu należy stwierdzić, że w znaczącym stopniu założone cele i zamierzenia wyznaczone przez Panie Promotor i Doktorantkę zostały osiągnięte. Pomimo pozytywnego wrażenia i ogólnie dobrej opinii mam kilka pytań i uwag dotyczących założeń badawczych, uzyskanych wyników i danych eksperymentalnych:

1. Jakie były kryteria wyboru poszczególnych składników (atomy centralne i ligandy) do syntezy nowej generacji katalizatorów ?

2. Stabilność termodynamiczna, którą Pani się posługuje w swoich rozważaniach nad charakterystyką zsyntetyzowanych katalizatorów, wynikała z naukowej ciekawości czy aplikacyjnego pragmatyzmu? Stabilność termodynamiczna to zdolność układu do pozostawania w stanie, w którym nie ma tendencji do samorzutnej zmiany, ponieważ jego energia swobodna jest najmniejsza w danych warunkach. Co z tego zatem wynika?

3. Do badania aktywności i reaktywności rekomendowane są techniki chemometryczne w połączeniu z technikami chromatograficznymi np. QSRR czy QSAR czy nie kusiło Pani wykorzystania tego aparatu-metodyki przy opisie właściwości otrzymanych indywiduów?

4. Czy na podstawie uzyskanych wyników badań oraz posiadanej wiedzy jest Pani w stanie określić wpływ i skutki poprawy warunków (np. kontrolowane, lub dedykowane) i wzrostu wydajności prowadzonych syntez z opracowanymi katalizatorami ?

5. Jaka jest Pani opinia o możliwości zastosowania enzymów jako uzupełnienia aplikacji przy preparatyce nowej generacji katalizatorów. Pisze o tym w kontekście sformułowania

zamieszczonego na str. 32, gdzie wspomina Pani o różnych wariantach stosowania katalizatorów homogenicznych.

6. No i praktyczna uwaga – pytanie, dlaczego te oryginalne i użyteczne procedury nie są przedmiotem zgłoszeń patentowanych? Nigdzie nie znalazłem informacji na ten temat.

Uważam, że w świetle obowiązujących przepisów (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce), a w szczególności artykuły i przepisy; o stopniach naukowych i tytule naukowym wraz z uzupełnieniami, przedstawiona rozprawa spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim i **wnoszę o dopuszczenie** p. mgr Marty Pawlak do dalszych etapów postępowania celem **uzyskania stopnia doktora** nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

Praca swoją tematyką i zakresem oraz nowatorskimi rozwiązaniami metodycznymi jak też użytecznością i możliwością wykorzystania uzyskanych wyników w praktyce spełnia, a nawet wykracza poza standardy przyjęte dla tego typu rozpraw. Doktorantka opublikowała 14 prac, na podstawie których m. in. powstała niniejsza dysertacja. Prace te opublikowane zostały w specjalistycznych czasopismach z listy JCR i MNiSzW. Ponadto jest Ona współautorką kolejnych opracowań i licznych komunikatów i wykładów na konferencjach i sympozjach. Biorąc pod uwagę wymagania stawiane tego typu rozprawom z pełnym przekonaniem wnoszę do Rady Dyscypliny Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o jej **wyróżnienie**.

Stary Toruń / Toruń, 21 październik 2026 r

Signature Not Verified
Dokument podpisany przez
Bogusław Buszewski
Data: 2026.10.20 23:48:53 CEST