UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU
Wydział Chemii
Zakład Chemii Stosowanej

Poznań, 30.10.2026 r.

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani **mgr Marty Pawlak**
p.t.: **„Synteza i badanie właściwości fizykochemicznych nowo otrzymanych związków koordynacyjnych niklu, kobaltu, wanadu i molibdenu oraz wykorzystanie ich w reakcji oligomeryzacji olefin i izocyjanków"**
przygotowanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego
pod kierunkiem Promotora pracy dr hab. Dagmary Jacewicz, prof. UG
oraz Promotora pomocniczego dr Joanny Drzeżdżon

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Marty Pawlak wpisuje się w aktualne kierunki badań z zakresu chemii koordynacyjnej, katalizy metaloorganicznej oraz chemii materiałów polimerowych. Problematyka podjęta przez Doktorantkę obejmuje syntezę oraz charakterystykę strukturalną i fizykochemiczną nowych związków koordynacyjnych niklu, kobaltu, wanadu i molibdenu, a następnie ocenę ich właściwości katalitycznych w procesach oligomeryzacji olefin i izocyjanków. Należy wskazać, że jednym z istotnych wyzwań współczesnej katalizy koordynacyjnej pozostaje racjonalne projektowanie układów katalitycznych, których aktywność i selektywność można modyfikować poprzez odpowiedni dobór centrum metalicznego, właściwości elektronowych i sterycznych ligandów oraz rodzaju stosowanego aktywatora/promotora. Szczególnego znaczenia nabiera zatem identyfikacja czynników determinujących reaktywność kompleksów metali przejściowych oraz poznanie zależności między ich budową molekularną a efektywnością procesów katalitycznych. Badania w tym zakresie mają istotną wartość poznawczą, a uzyskane wyniki mogą stanowić podstawę do dalszego doskonalenia układów wykorzystywanych w syntezie materiałów oligomerycznych i polimerowych.

W mojej ocenie wybór tematyki badawczej jest w pełni uzasadniony zarówno jej znaczeniem poznawczym, jak i potrzebą opracowywania efektywnych układów katalitycznych umożliwiających otrzymywanie produktów oligomerycznych o zróżnicowanej budowie i właściwościach fizykochemicznych.W moim przekonaniu szczególnym walorem podjętej problematyki jest powiązanie badań podstawowych nad strukturą i właściwościami związków kompleksowych z oceną możliwości ich zastosowania w praktyce. Takie ujęcie tematu nadaje rozprawie istotny wymiar poznawczy i aplikacyjny, a jednocześnie stanowi podstawę do formułowania dalszych kierunków badań nad projektowaniem prekatalizatorów metali przejściowych.

Recenzowana praca doktorska została wykonana w Pracowni Materiałów i Procesów Katalitycznych Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem dr hab. Dagmary Jacewicz, prof. UG, której dorobek obejmuje publikacje w zakresie chemii koordynacyjnej, chemii fizycznej i analitycznej, katalizy chemicznej, chemii

ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, Collegium Chemicum, 61-614 Poznań
NIP 777 00 06 350, REGON 00001293
nowakiza@amu.edu.pl
te. 61 829 1580
www.chemia.amu.edu.pl

materiałów funkcjonalnych oraz zastosowania metod analitycznych w badaniach układów biologicznych. Jej osiągnięcia dotyczą projektowania i charakterystyki związków koordynacyjnych metali przejściowych, ich zastosowania w procesach katalitycznych oraz w otrzymywaniu materiałów funkcjonalnych, a także rozwoju i ocenie metod analitycznych opartych na spektrofotometrycznej technice stopped-flow. Należy podkreślić, że Pani Profesor zapewniła Doktorantce bardzo dobre wsparcie merytoryczne, co widać w spójności koncepcji badawczej. Ponadto wysoki poziom naukowy dysertacji oraz publikacja wyników w renomowanych czasopismach potwierdzają umiejętne ukierunkowanie rozwoju Doktorantki.

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Marty Pawlak stanowi obszerne opracowanie naukowe, liczące 270 numerowanych stron, uzupełnione dodatkowo szczegółową dokumentacją wyników eksperymentalnych. Dysertacja została przygotowana w klasycznym układzie, obejmującym sześć zasadniczych rozdziałów: wstęp literaturowy, cel badań i hipotezę badawczą, metodykę, wyniki badań i dyskusję, podsumowanie i wnioski oraz perspektywy dalszych badań. Całość uzupełniają bibliografia, streszczenia w języku polskim i angielskim, stosowne wykazy oraz dorobek naukowy Doktorantki. Układ pracy jest logiczny, a struktura przejrzysta i właściwie podporządkowana realizacji założonych celów badawczych.

Część teoretyczna obejmuje zagadnienia poświęcone chemii koordynacyjnej kompleksów niklu, kobaltu, wanadu i molibdenu, procesom katalitycznym z udziałem metali bloku d, oligomeryzacji olefin i izocyjanków oraz ograniczeniom związanym z wykorzystaniem związków kompleksowych w tego typu reakcjach. Część tę oceniam wysoko zarówno pod względem merytorycznym, jak i pod względem sposobu przedstawienia omawianej problematyki. Doktorantka wykazała się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu, umiejętnością selekcji informacji naukowych oraz właściwym przedstawieniem zagadnień istotnych dla realizacji własnych badań. Szczególnie doceniam konsekwentne rozwijanie rozważań teoretycznych, które pozwala na stopniowe przejście od podstaw chemii koordynacyjnej do bardziej specjalistycznych zagadnień z zakresu katalizy.

W mojej ocenie część literaturowa została opracowana w sposób dojrzały i przemyślany. Jej istotną zaletą jest umiejętne powiązanie informacji pochodzących z różnych obszarów chemii oraz wskazanie zagadnień wymagających dalszych badań. Pewne fragmenty o charakterze ogólnym można byłoby przedstawić bardziej syntetycznie, jednak uwaga ta nie wpływa na pozytywną ocenę wartości merytorycznej opracowania. Przedstawiony przegląd literatury świadczy o solidnym przygotowaniu teoretycznym Doktorantki oraz stanowi odpowiednie uzasadnienie przyjętej koncepcji eksperymentalnej.

Cel rozprawy został sformułowany precyzyjnie, natomiast hipoteza znajduje uzasadnienie w przesłankach wynikających z chemii koordynacyjnej i katalizy metaloorganicznej. Za istotny walor przyjętej strategii badawczej uważam możliwość porównawczej analizy wpływu charakteru centrum metalicznego, struktury i właściwości ligandów koordynujących oraz rodzaju aktywatora na efektywność badanych procesów.

Realizacja założonych celów wymagała wykorzystania komplementarnych metod eksperymentalnych, obejmujących rentgenowską analizę strukturalną monokryształów, techniki spektroskopowe FTIR, UV–Vis i Ramana, metody potencjometryczne i konduktometryczne, a także spektrometrię mas MALDI-TOF-MS oraz analizy termiczne TG i DSC. Szczególnie istotne znaczenie miało połączenie metod umożliwiających określenie budowy i właściwości fizykochemicznych związków koordynacyjnych z technikami służącymi

do charakterystyki produktów reakcji katalitycznych. Dobór metod oceniam jako trafny i adekwatny do postawionych problemów naukowych. Przyjęta metodyka umożliwiła uzyskanie wzajemnie uzupełniających się danych eksperymentalnych, stanowiących podstawę do interpretacji obserwowanych zależności. Świadczy to o bardzo dobrym przygotowaniu metodologicznym Doktorantki oraz o umiejętnościach właściwego planowania i realizacji wieloetapowych badań naukowych.

W mojej ocenie wybór tematyki badawczej jest w pełni uzasadniony zarówno jej znaczeniem poznawczym, jak i potrzebą opracowywania efektywnych układów katalitycznych umożliwiających otrzymywanie produktów oligomerycznych o zróżnicowanej budowie i właściwościach fizykochemicznych. W moim przekonaniu szczególnym walorem podjętej problematyki jest powiązanie badań podstawowych nad strukturą i właściwościami związków kompleksowych z oceną możliwości ich zastosowania w praktyce. Takie ujęcie tematu nadaje rozprawie istotny wymiar poznawczy i aplikacyjny, a jednocześnie stanowi podstawę do formułowania dalszych kierunków badań nad projektowaniem prekatalizatorów metali przejściowych.

Za jedno z najważniejszych osiągnięć Doktorantki uznaję otrzymanie i scharakteryzowanie trzynastu nowych związków koordynacyjnych, których struktury nie były dotychczas opisane w literaturze. Na szczególną uwagę zasługuje:

1) Zróżnicowanie strukturalne otrzymanych związków kompleksowych, obejmujących zarówno układy mononuklearne, jak i polinuklearne, charakteryzujących się odmiennymi geometriami koordynacyjnymi. Interesującymi przykładami są czterojądrowy kompleks niklu(II) Ni3, zawierający rdzeń o strukturze dikubanu, oraz pięciokoordynacyjny kompleks Ni4, wykazujący zniekształconą geometrię piramidy kwadratowej. Synteza tych związków oraz szczegółowe określenie ich struktur molekularnych stanowią wartościowe osiągnięcie w dziedzinie chemii koordynacyjnej i badań strukturalnych.
2) Badania równowag kompleksowania w roztworze, umożliwiające wyznaczenie wartości stałych trwałości oraz analizę czynników determinujących powstawanie poszczególnych form kompleksowych. Uzyskane rezultaty rozszerzają charakterystykę nowych połączeń o informacje dotyczące ich zachowania w środowisku wodnym. W mojej opinii istotne jest uwzględnienie tego aspektu, ponieważ właściwości związków koordynacyjnych w roztworze nie muszą bezpośrednio odpowiadać ich strukturze w stanie stałym. Badania te stanowią zatem wartościowe uzupełnienie charakterystyki strukturalnej i spektroskopowej.
3) Przeprowadzenie systematycznych badań aktywności katalitycznej kompleksów w procesach oligomeryzacji etylenu, prop-2-en-1-olu, 2-chloroprop-2-en-1-olu, norbornenu oraz izocyjanku cykloheksylu, a także kooligomeryzacji etylenu z norbornenem. Za szczególnie istotne uważam porównanie aktywności układów zawierających różne centra metaliczne i ligandy oraz ocenę wpływu zastosowanego aktywatora. Wyniki te wskazują, że efektywność procesu oligomeryzacji jest konsekwencją współdziałania właściwości prekursora kompleksowego, rodzaju

ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, Collegium Chemicum, 61-614 Poznań
NIP 777 00 06 350, REGON 00001293
nowakiza@amu.edu.pl
te. 61 829 1580
www.chemia.amu.edu.pl

aktywatora oraz charakteru monomeru. Takie podejście umożliwia bardziej wszechstronną interpretację uzyskanych rezultatów i stanowi ważny element badań nad zależnościami między strukturą związków koordynacyjnych a ich aktywnością katalityczną.

4) Uzyskanie wysokiej aktywności katalitycznej układu Co5/MAO w oligomeryzacji etylenu, osiągającej wartość 1706,6 × 10^3 g·molkat^{-1}·h^{-1}·bar^{-1}. Należy zaznaczyć, że Co5 jest kompleksem o strukturze znanej w literaturze, wykorzystywanym w badaniach porównawczych. Spośród nowo otrzymanych związków interesujące właściwości katalityczne wykazały między innymi kompleksy Co2 i Ni4. Uzyskane rezultaty wskazują, że aktywność katalityczna nie zależy wyłącznie od rodzaju metalu, lecz może być w istotnym stopniu modyfikowana przez budowę sfery koordynacyjnej oraz warunki aktywacji kompleksu. Za wartościowe uważam również wykazanie, że obserwowane tendencje nie zawsze są takie same dla różnych monomerów, co wskazuje na złożony charakter badanych procesów.
5) badania oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu, w których wysoką aktywność wykazały kompleksy niklu Ni2 i Ni3. Wyniki te wskazują na istotne znaczenie właściwości koordynacyjnych badanych związków dla ich reaktywności wobec izocyjanków. Przedstawiona przez Doktorantkę interpretacja, uwzględniająca potencjalny wpływ obecności skoordynowanych cząsteczek rozpuszczalnika oraz dostępności centrum metalicznego, znajduje uzasadnienie w przesłankach chemicznych. Należy jednak podkreślić, że proponowane wyjaśnienia mają charakter interpretacyjny i nie stanowią bezpośredniego potwierdzenia mechanizmu katalitycznego.
6) Szczegółowa charakterystyka produktów oligomeryzacji, przeprowadzona z wykorzystaniem spektrometrii mas MALDI-TOF-MS oraz metod analizy termicznej. Uzyskane wyniki umożliwiły określenie wybranych cech rozkładu długości łańcuchów oligomerycznych, temperatur przemian fazowych oraz stabilności termicznej otrzymanych produktów. Szczególnie wartościowe jest powiązanie tych właściwości z rodzajem monomeru oraz zastosowanym układem katalitycznym. Takie podejście pozwala rozszerzyć interpretację wyników poza samą ocenę efektywności reakcji, wskazując jednocześnie możliwości modyfikacji właściwości otrzymywanych materiałów.

W mojej ocenie przedstawione wyniki stanowią wartościowy i oryginalny wkład w rozwój chemii koordynacyjnej metali bloku d oraz badań nad ich zastosowaniem w katalizie oligomeryzacji. Za najważniejsze osiągnięcie naukowe Doktorantki uważam powiązanie badań preparatywnych i strukturalnych z analizą reaktywności katalitycznej oraz właściwości otrzymanych produktów. Przeprowadzone eksperymenty pozwoliły wskazać szereg interesujących zależności empirycznych, które stanowią podstawę dalszych badań mechanistycznych. Zakres i jakość przedstawionych rezultatów świadczą o opanowaniu przez Doktorantkę zaawansowanego warsztatu badawczego oraz umiejętności interpretowania złożonych danych eksperymentalnych.

Otrzymane wyniki są aktualne i wartościowe, a Doktorantka wykazała się umiejętnością prowadzenia wieloetapowych badań, integrowania danych uzyskanych różnymi technikami We współpracy ze specjalistami z zakresu chemii materiałów, mikrobiologii oraz biologii komórki. Publikacja wyników w trzech recenzowanych czasopismach o międzynarodowym

zasięgu potwierdza ich wartość naukową. Na uznanie zasługuje także właściwe wskazanie perspektyw dalszych badań, obejmujących zwiększenie pojemności nośnika, modyfikację powierzchni, zastosowanie krzemionki mezoporowatej, ocenę przenikania przez barierę krew–mózg, badania biodystrybucji i metabolizmu oraz optymalizację procesu z użyciem DoE i RSM (metodologii planowania eksperymentu, w szczególności metod powierzchni odpowiedzi).

Podczas publicznej obrony prosiłabym Doktorantkę o odniesienie się do następujących zagadnień:

1. W rozprawie wykazano zróżnicowanie aktywności katalitycznej związków koordynacyjnych o odmiennej budowie. Który z analizowanych czynników strukturalnych – geometria koordynacyjna, właściwości elektronowe czy efekty steryczne ligandów – Doktorantka uznaje za szczególnie istotny w kształtowaniu aktywności badanych układów?
2. Uzyskane wyniki wskazują na znaczący wpływ rodzaju aktywatora na efektywność procesów oligomeryzacji. Czy na podstawie przeprowadzonych badań można wskazać aktywator wykazujący największą przydatność w określonej grupie reakcji oraz zaproponować wyjaśnienie obserwowanych różnic?
3. Interesującym aspektem rozprawy jest charakterystyka właściwości termicznych otrzymanych oligomerów. Które z badanych układów katalitycznych doktorantka uważa za najbardziej perspektywiczne pod względem możliwości otrzymywania produktów o pożądanych właściwościach materiałowych?
4. W badaniach uwzględniono monomery zawierające polarne grupy funkcyjne. Jakie cechy strukturalne związków koordynacyjnych mogą, zdaniem Doktorantki, sprzyjać zwiększeniu efektywności procesów oligomeryzacji tego rodzaju substratów?
5. Biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzonych badań, które kierunki dalszych prac Doktorantka uznaje za najbardziej uzasadnione z punktu widzenia rozwoju nowych układów katalitycznych opartych na metalach bloku d?

Powyższe pytania traktuję jako zachętę do pogłębionej dyskusji nad przedstawionymi wynikami oraz perspektywami dalszego rozwoju podjętej tematyki badawczej.

Podsumowując, rozprawa doktorska Pani mgr Marty Pawlak stanowi spójne, oryginalne i naukowo wartościowe opracowanie. Doktorantka wykazała się ogólną wiedzą teoretyczną w dyscyplinie nauk chemicznych, opanowaniem nowoczesnego warsztatu badawczego oraz umiejętnością samodzielnego planowania, prowadzenia i interpretowania badań naukowych. Wyniki mają istotne walory poznawcze i aplikacyjne, a ich znaczenie wzmacniają publikacje międzynarodowe oraz zgłoszenia patentowe.

Na szczególne uznanie zasługuje bardzo bogaty dorobek naukowy Pani mgr Marty Pawlak, który w mojej ocenie znacząco wykracza poza osiągnięcia zwykle oczekiwane na etapie ubiegania się o stopień naukowy doktora. Doktorantka jest współautorką 15 publikacji naukowych w czasopismach indeksowanych w Journal Citation Reports, w tym w uznanych

ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, Collegium Chemicum, 61-614 Poznań
NIP 777 00 06 350, REGON 00001293
nowakiza@amu.edu.pl
te. 61 829 1580
www.chemia.amu.edu.pl

periodykach o zasięgu międzynarodowym, takich jak *Inorganic Chemistry*, *Coordination Chemistry Reviews*, *Materials Science and Engineering R: Reports*, *Journal of Materials Chemistry B*, *ChemPhysChem*, *Polyhedron*, *Inorganica Chimica Acta* oraz *Journal of Organometallic Chemistry*. Wysoko oceniam zarówno liczbę publikacji, jak i ich poziom naukowy, a także to, jak znacząca część dorobku pokrywa się z problematyką recenzowanej rozprawy. Szczególnie istotny jest fakt, że wyniki badań stanowiących podstawę doktoratu zostały już opublikowane w międzynarodowych czasopismach naukowych.

Warto również zaznaczyć, że artykuł pt. *„Tuning catalytic performance through metal variation: Ni(II), Co(III) and Mo(VI) 5-chloro-8-hydroxyquinoline complexes in olefin oligomerization"*, który w wykazie dorobku zamieszczonym w rozprawie figuruje jeszcze jako manuskrypt przesłany do redakcji, został już opublikowany w czasopiśmie *Journal of Organometallic Chemistry*. Doktorantka jest jego pierwszą autorką oraz współautorką korespondencyjną. Fakt ten stanowi kolejne potwierdzenie wartości naukowej wyników uzyskanych podczas realizacji badań doktorskich oraz ich pozytywnej oceny w procesie recenzji wydawniczej.

Szczególnie wysoko oceniam wiodący udział Doktorantki w przygotowaniu licznych publikacji naukowych, potwierdzony pierwszym autorstwem oraz pełnieniem funkcji autorki korespondencyjnej. Osiągnięcia te, rozpatrywane łącznie z zakresem przeprowadzonych badań, świadczą o jej znaczącym zaangażowaniu w realizację projektów naukowych oraz upowszechnianie ich rezultatów. Na uwagę zasługuje również doświadczenie w samodzielnym kierowaniu trzema projektami badawczymi finansowanymi przez Uniwersytet Gdański. Potwierdzeniem wysokiego poziomu osiągnięć naukowych Doktorantki jest przyznanie jej Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za znaczące osiągnięcia. Ponadto Doktorantka została laureatką Stypendium Rektora Uniwersytetu Gdańskiego dla najlepszych studentów, przyznawanego za wysokie wyniki w nauce oraz wyróżniające się osiągnięcia naukowe, artystyczne lub sportowe.

W moim przekonaniu dorobek naukowy Pani mgr Marty Pawlak zasługuje na wyjątkowo wysoką ocenę pod względem ilościowym i jakościowym. Publikacje w uznanych czasopismach międzynarodowych, znaczący udział autorski oraz doświadczenie w kierowaniu projektami badawczymi stanowią przekonujące świadectwo jej aktywności naukowej, rozwijającej się samodzielności badawczej oraz bardzo dobrego przygotowania do dalszej działalności naukowej.

Stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, z późniejszymi zmianami. Wnoszę zatem o dopuszczenie Pani mgr Marty Pawlak do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora w dyscyplinie nauki chemiczne.

Biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy rozprawy, kompleksowość przeprowadzonych badań, wiodący wkład Doktorantki w powstanie wszystkich publikacji, wyraźny potencjał aplikacyjny uzyskanych wyników , z pełnym przekonaniem wnoszę również o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Prof. dr hab. Izabela Nowak