



Wrocław, 12 sierpnia 2023 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Przedmiotem recenzji jest dysertacja doktorska pt. „*Budowa krystaliczna i właściwości katalityczne kompleksów dialkiloalkoksy- i dialkiloaryloksygalowych z asymetrycznymi N-heterocyklicznymi karbenami*” napisana przez mgr Annę Dąbrowską ubiegającą się o nadanie stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne¹. Praca została wykonana pod opieką naukową promotorów: dr hab. inż. Izabeli Madury, profesor uczelni i dra hab. inż. Pawła Horeglada.

W ostatnich latach obserwuje się dynamiczny rozwój badań w obszarze chemii kompleksów metaloorganicznych stabilizowanych N-heterocyklicznymi karbenami. To klasa ligandów organicznych o pożądanych, a jednocześnie łatwych do modyfikacji parametrach sterycznych, a także właściwościach elektronowych posiadająca wiele zalet związanych z tym, że mogą one spełniać wiele funkcji w połączeniach koordynacyjnych oraz są stosunkowo łatwe do otrzymania. Przedstawiona przez mgr Annę Dąbrowską rozprawa doktorska znakomicie wpisuje się w ten nurt dociekań naukowych.

Zasadniczym celem prac realizowanych w ramach recenzowanej rozprawy doktorskiej było otrzymanie nowej grupy kompleksów dialkiloalkoksy- i aryloksygalowych z asymetrycznymi N-heterocyklicznymi karbenami, w kontekście badania ich stabilności, właściwości sterycznych i donorowych oraz oceny potencjału aplikacyjnego otrzymanych związków w procesie polimeryzacji *rac*-laktydu, a także możliwość opracowania nowych funkcjonalnych struktur porowatych.

Z formalnego punktu widzenia, dysertacja doktorska mgr Anny Dąbrowskiej stanowi spójne tematyczne opracowanie, zawierające wszystkie wymagane elementy w tego typu monografiach naukowych: tj.: streszczenie; wykaz skrótów; wprowadzenie; przegląd literatury; cel pracy; badania własne i dyskusję wyników; podsumowanie i wnioski; część eksperymentalną; bibliografię; spisy: rysunków, tabel, schematów i załączników. Rozprawa doktorska obejmuje łącznie 223 strony i zawiera 139 rysunków, 9 schematów, 35 tabel oraz 105 pozycji literaturowych. Do monografii dołączona została bardzo pomocna przy czytaniu wkładka zawierająca numerację i wzory chemiczne otrzymanych związków. Komplet uzyskanych danych

¹ Podstawę formalną niniejszej recenzji stanowi pismo z dnia 28 czerwca 2023 roku, które wystosował prof. dr hab. inż. Janusz Zachara Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej dotyczące przygotowania recenzji rozprawy doktorskiej mgr Anny Marii Dąbrowskiej pt.: „*Budowa krystaliczna i właściwości katalityczne kompleksów dialkiloalkoksy- i dialkiloaryloksygalowych z asymetrycznymi N-heterocyklicznymi karbenami*”.



doświadczeń niezbędnych do odtworzenia opisanych eksperymentów oraz dodatkowe informacje użyteczne przy lekturze rozprawy doktorskiej zostały umieszczone na nośniku danych, dołączonym do pracy. Do struktury dysertacji doktorskiej, która jest przemyślana, logiczna i spójna, o właściwych proporcjach pomiędzy poszczególnymi częściami pracy, nie mam zastrzeżeń.

Rozprawę doktorską mgr Anny Dąbrowskiej otwiera jednostronicowe „Wprowadzenie”, w którym Doktorantka w sposób zwięzły opisuje główne zagadnienia odnoszące się do grupy badanych związków. Następnie, w pięciu podrozdziałach „Przeglądu literaturowego”, na dwudziestu trzech stronach, Doktorantka opisuje aktualny stan wiedzy dotyczący zagadnień zaprezentowanych w części eksperymentalnej oraz przedstawia kluczowe informacje, które są nieodzowne dla śledzenia toku rozumowania i analizy wyników. W tym miejscu warto podkreślić, że ok. 43 % odnośników literaturowych będących podstawą opracowania części literaturowej (58 odnośników literaturowych), stanowią pozycję z ostatnich 10 lat, co wskazuje na aktualność przeprowadzonych badań. Materiały zawarte w pierwszej części literaturowej odnoszą się do podstawowych informacji o N-heterocyklicznych ligandach karbenowych (NHC) i parametrach określających właściwości elektronowe i steryczne tych ligandów. Następnie zostały scharakteryzowane wybrane związki kompleksowe metali grup głównych i pobocznych z ligandami NHC oraz omówiona aktywność katalityczną wybranych kompleksów metali grupy 13 z ligandami NHC. W kolejnej części nakreślono wybrane aspekty polimeryzacji *rac*-laktydu. W ostatnich częściach opracowania literaturowego zamieszczony został przegląd struktur krystalicznych kompleksów metali grupy 13 z NHC oraz omówione zostały słabe oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe w kryształach, a także metody analizy tych oddziaływań. Podsumowując, studium literaturowe zostało przeprowadzone w sposób przejrzysty i logiczny. Ta część pracy została przygotowana poprawnie, a dojrzały i świadomy dobór aktualnych danych literaturowych będących podstawą opracowania części teoretycznej rozprawy przekonywująco uzasadnia zarówno aktualność i wagę wybranej tematyki badawczej, a także zasadność prowadzonych przez Doktorantkę badań. Bez wątpienia, ta część dysertacji świadczy o dużej fachowości Autorki rozprawy oraz o Jej właściwym przygotowaniu do realizowanych badań.

W rozdziale zatytułowanym „*Cel pracy*”, zostały poprawnie określone przedmioty badań. Trafnie sformułowano cztery hipotezy odnoszące się do zaplanowanych zadań, związanych z wielowątkowymi badaniami wpływu różnych podstawników w ^{asym}NHC na: (i) powstawanie wiązania Ga-C_{NHC} w $R_2Ga(OR')^{asym}NHC$ w roztworze i ciele stałym; (ii) strukturę molekularną otrzymanych kompleksów $R_2Ga(OR')^{asym}NHC$; (iii) aktywność i stereoselektywność kompleksów dimetyloalkoksygalowych z ^{asym}NHC w polimeryzacji *rac*-laktydu; (iv) możliwości otrzymania struktur porowatych dla kompleksów dialkiloaryloksygalowych z ^{asym}NHC . Po lekturze całej rozprawy chciałbym podkreślić, że wyznaczone przez Doktorantkę ambitne plany badawcze zostały w pełni zrealizowane. Wykorzystane do ich realizacji różnorodne narzędzia oraz metody badawcze, są właściwie dobrane i efektywnie zastosowane w badaniach własnych.

Bardzo mocną stroną recenzowanej rozprawy doktorskiej stanowi rozdział: „*Badania własne i dyskusja wyników*”. Ta najdłuższa, bo aż stu trzydziestostronicowa, część rozprawy składające się z sześciu logicznie powiązanych ze sobą podrozdziałów.



Każdy podrozdział zakończony jest krótkim podsumowaniem uzyskanych wyników. Opisanie w tych podrozdziałach badania można skonkludować w kilku wnioskach: (i) otrzymano 7 asymetrycznych ligandów oraz 13 związków kompleksowych dialkiloalkoksy- i aryloksygalowych z badanymi ligandami; (ii) wyznaczono budowę otrzymanych związków w roztworze i ciele stałym oraz wykonano szczegółową analizę zależności strukturalnych w badanych układach; (iii) przeprowadzono badania aktywności otrzymanych związków kompleksowych w procesie polimeryzacji *rac*-laktydu z otwarciem pierścienia. Oceniając tę część rozprawy, chciałbym podkreślić że Doktorantka opracowała bardzo obszerny materiał, który uzyskała w trakcie realizacji badań związanych z rozprawą doktorską. Różnorodne dane eksperymentalne, będące podstawą dyskusji, zostały właściwie przygotowane. Uzyskane wyniki są wnikliwie opisane oraz wzorowo zinterpretowane. Warto w tym miejscu zauważyć, że osiągnięte wyniki, oprócz niewątpliwych wartości poznawczych, zawierają również znaczące aspekty praktyczne, które mogą być wykorzystane w projektowaniu inicjatorów procesu polimeryzacji laktydów, jak i w przyszłości mogą pomóc przy opracowaniu nowych, funkcjonalnych struktur porowatych. Moim zdaniem właśnie te praktyczne aspekty są najistotniejszymi osiągnięciami Autorki rozprawy, która nie tylko zrealizowała postawione sobie cele, ale też uzyskała wartościowe wyniki, które zapewne będą mogły być wykorzystane także przez innych badaczy.

Na dwóch stronach rozdziału „*Podsumowanie wyników*” Autorka rozprawy zawarła najważniejsze konkluzje wynikające z przeprowadzonych badań odnoszące się do spostrzeżeń poczynionych w trakcie analizy uzyskanych wyników, jak i potencjału aplikacyjnego otrzymanych związków.

Metodyczność i racjonalność działań Doktorantki można również dostrzec w kolejnej części pracy zatytułowanej „*Część eksperymentalna i suplementy*”. W tym rozdziale, na trzydziestu stronach w sześciu podrozdziałach, Doktorantka zawarła zwięzłe informacje dotyczące odczynników, aparatury, przeprowadzonych prac eksperymentalnych oraz dodatkowe dane. Materiały zamieszczone w tej części pracy zostały przygotowane zgodnie ze standardami obowiązującymi w czasopiśmie naukowych. W pracy mgr Anna Dąbrowska jednoznacznie wskazała, które eksperymenty przeprowadziła samodzielnie. Warto zauważyć, że Doktorantka w trakcie realizacji większości prac eksperymentalnych musiała wykazać się zarówno pomysłowością, jak i cierpliwością w prowadzeniu rozmaitych procesów chemicznych oraz przy wykonywaniu prac analitycznych. Jest rzeczą niewątpliwą, że Doktorantka bardzo dobrze opanowała i zastosowała szereg nowoczesnych metod badawczych.

Pracę kończy „*Bibliografia*”, w której zestawienie odsyłaczy literaturowych zostało umieszczone w kolejności cytowania ich w tekście rozprawy. Zdecydowana większość pozycji literaturowych została opublikowana w ostatniej dekadzie, co dodatkowo wskazuje na aktualność tematyki badawczej. Niestety, nie wszystkie odnośniki zostały prawidłowo opisane, a moje zastrzeżenia odnoszą się do pozycji: 15, 17, 51, 64, 65, 77, 90.

Za istotne, oryginalne osiągnięcia naukowe zaprezentowane w omawianej pracy mgr Anny Dąbrowskiej uznaję: (i) uzyskanie i usystematyzowanie wiedzy na temat właściwości i budowy 13 nowych związków kompleksowych dialkiloalkoksy- i aryloksygalowych z asymetrycznymi N-heterocyklicznymi karbenami ($R_2Ga(OR')^{asym}NHC$); (ii) wyznaczenie kluczowych czynników determinujących syntezę asymetrycznych N-heterocyklicznych ligandów



karbenowych; (iii) określenie wpływu podstawników w asymetrycznych karbenach na tworzenie się i moc wiązania Ga-C_{NHC}; (iv) wyznaczenie aktywności, jaką wykazują otrzymane kompleksy w polimeryzacji *rac*-laktydu oraz wyjaśnienie wpływu podstawników w ^{(a)sym}NHC na aktywność i izoselektywność kompleksów Me₂Ga(OR)^{(a)sym}NHC w polimeryzacji *rac*-laktydu z otwarciem pierścienia; (v) zdefiniowanie hierarchii oddziaływań międzycząsteczkowych w związkach kompleksowych typu R₂Ga(OC₆H₄OMe)^{(a)sym}NHC, w kontekście możliwości powstawania struktur porowatych opartych na słabych oddziaływaniach międzycząsteczkowych. Wymienione przeze mnie dokonania nie wyczerpują w pełni wszystkich trafnych rozważań naukowych recenzowanej rozprawy. Wartym podkreślenia jest fakt, że opisane w pracy badania własne Doktorantki mają charakter studiów interdyscyplinarnych, które wymagały od mgr Anny Dąbrowskiej dobrego przygotowania i kwalifikacji z zakresu kilku gałęzi chemii (m. in. synteza organiczna i metaloorganiczna, badania NMR w roztworze, badania rentgenograficzne, umiejętności stosowania technik chromatograficznych).

Oceniając umiejętności edytorskie Autorki rozprawy, chciałbym zauważyć, że całościowo praca została fachowo opracowana i starannie zredagowana. Zwiera ona jedynie pewne drobne uchybienia i niezręczności językowe, takie jak:

1) Na stronie tytułowej rozprawy błędnie jest wskazana dziedzina jako DZIEDZINA NAUK PRZYRODNICZYCH I ŚCISŁYCH zamiast DZIEDZINA NAUK ŚCISŁYCH I PRZYRODNICZYCH.

2) W pracy łaciński zwrot *in situ* błędnie zapisany jest z myślnikiem *in-situ*.

3) Zgodnie z zaleceniami Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego zamieszczonymi w słowniku terminów krystalograficznych, zapis kokryształ jest wskazany jako poprawny (bez myślnika).

4) W rozprawie używany jest rusycyzm „analiza rentgenostrukturalna” zamiast poprawnej formy „rentgenowska analiza strukturalna”.

5) Do wszystkich wartości zamieszczonych w tabelach i w tekście stosowany jest zapis liczb typowy dla języka angielskiego.

6) Dla niektórych wartości liczbowych parametrów geometrycznych diskutowanych w pracy brakuje wskazania odchylenia standardowego omawianej wielkości.

7) W treści pracy można znaleźć usterki typograficzne głównie związane z błędnym łamaniem wyrażeń nierozdzielnych takich jak metali grupy 13 (str. 5), ko-kryształy (str. 6), lat 90 (str. 14), 170-300 ppm (str.16), Rysunek L6 (strona 17) itd.

8) Zapis niektórych wzorów chemicznych jest uproszczony tj. brak indeksów dolnych lub indeksów górnych.

Wypunktowane uchybienia w żadnym razie nie pomniejszają mojej wysokiej oceny recenzowanej pracy, która została opracowana metodycznie i merytorycznie bardzo dobrze. Język naukowy użyty przez Autorkę w opisie danych literaturowych i dyskusji wyników wskazuje na zrozumienie prowadzonych przez nią badań. Za szczególnie mocną stroną rozprawy należy uznać szatę graficzną. Załączone rysunki są przejrzyste a wysoki poziom ich opracowania znacząco ułatwia interpretację uzyskanych wyników. Na pochwałę zasługują również wyważone proporcje poszczególnych rozdziałów pracy oraz ich kolejność.



W podsumowaniu chciałbym stwierdzić, że bardzo wysoko oceniam przedstawioną mi do recenzji rozprawę doktorską mgr Anny Dąbrowskiej. Dysertacja doktorska, pomimo drobnych uchybień, jest wzorcowo przygotowana, a dzięki umiejętności Autorki rozprawy prowadzenia twórczej dyskusji oraz formułowania trafnych i racjonalnych wniosków, praca ta stanowi bardzo dojrzałe opracowanie, zawierające szereg elementów nowości naukowej. Cała rozprawa doktorska została napisana w formie osobowej, co pozwala łatwo określić, które badania zostały samodzielnie wykonane przez Autorkę rozprawy, a które przy współudziale osób trzecich. Doktorantka zrealizowała wszystkie cele i hipotezy badawcze, uzyskując wartościowe wyniki o charakterze badań poznawczych i aplikacyjnych. Wysoko oceniam staranność przeprowadzonych przez nią badań oraz wnikliwość w rozwiązywaniu trudnych zagadnień przy użyciu adekwatnych narzędzi badawczych. W trakcie realizacji badań oraz przygotowania rozprawy doktorskiej Kandydatka do tytułu doktora udowodniła, że posiada szeroką wiedzę teoretyczną i praktyczną z różnych obszarów chemii. Potwierdzeniem umiejętności mgr Anny Dąbrowskiej efektywnego prowadzenia prac badawczych na najwyższym naukowym poziomie jest Jej współautorstwo w 8 publikacjach naukowych, aktywny udział w konferencjach krajowych (1 prezentacja) i zagranicznych (9 prezentacji) oraz zaangażowanie w kierowaniu i realizacji wielu projektów badawczych NCN.

Reasumując, przedstawiona do recenzji dysertacja doktorska Pani mgr Anny Dąbrowskiej pt. *„Budowa krystaliczna i właściwości katalityczne kompleksów dialkiloalkoksy- i dialkiloaryloksygalowych z asymetrycznymi N-heterocyklicznymi karbenami”*, spełnia wszystkie kryteria Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity Dz. U. z 2017 r., poz. 1789) w związku z art. 179 ust. 1 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1669 ze zm.) tj.:

- ♦ przedstawione w pracy wyniki można zaliczyć do oryginalnego materiału badawczego zarówno pod kątem obiektu badań, jak i zastosowanej metodyki pracy badawczej oraz uzyskanych wyników,
- ♦ rozprawa wykazuje dobrą wiedzę teoretyczną i praktyczną Autorki w dyscyplinie nauk chemicznych,
- ♦ praca potwierdza wiedzę i umiejętności Kandydatki do tytułu doktora w zakresie samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

W związku z tym wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr Anny Dąbrowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę szeroki zakres wykonanych eksperymentów i uzyskane wyniki oraz wysoki poziom merytoryczny badań przedstawionych w recenzowanej pracy doktorskiej oraz aktywność naukową Kandydatki do tytułu doktora i Jej dorobek naukowy wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Anny Dąbrowskiej.

Andrzej Jerzykiewicz



Wrocław, 12 sierpnia 2023 r.

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej
mgr Anny Dąbrowskiejpt. „*Budowa krystaliczna i właściwości katalityczne kompleksów dialkiloalkoksy-
i dialkiloaryloksygalowych z asymetrycznymi N-heterocyklicznymi karbenami*”
przygotowanej pod kierunkiem
dr hab. inż. Izabeli Madury, profesor uczelni i dra hab. inż. Pawła Horeglada.

Rozprawa doktorska mgr Anny Dąbrowskiej pt. „*Budowa krystaliczna i właściwości katalityczne kompleksów dialkiloalkoksy- i dialkiloaryloksygalowych z asymetrycznymi N-heterocyklicznymi karbenami*” obejmuje całą ścieżkę badawczą, od zaprojektowania i syntezy nowych asymetrycznych karbenów, poprzez syntezę i badania serii nowych metaloorganicznych związków kompleksowych galu, wyznaczenie aktywności otrzymanych związków w procesie polimeryzacji *rac*-lactydu, charakterystykę czynników determinujących tworzenie się badanych związków i ich właściwości. Pełny zakres zrealizowanych badań korzystnie wyróżnia dysertację doktorską mgr Anny Dąbrowskiej wśród typowych rozpraw, które zazwyczaj skupiają się na rozwiązaniu tylko pojedynczego problemu naukowego.

Wśród innych, wyróżniających cech recenzowanej rozprawy można wymienić zastosowanie niestandardowych ścieżek badawczych w chemii N-heterocyklicznych karbenów m. in. takich jak nowoczesne metody analizy strukturalnej z wykorzystaniem algorytmu uczenia maszynowego oraz metody obliczeniowe chemii kwantowej w ciele stałym.

Na uwagę zasługuje również fakt, że badania będące przedmiotem omawianej rozprawy zostały sfinansowane w ramach grantu PRELUDIUM (2016/23/N/ST5/03338), przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Dorobek publikacyjny Kandydatki do tytułu doktora oraz Jej aktywność naukowa, przedstawione w recenzji, świadczą o dużej operatywności i zaangażowaniu mgr Anny Dąbrowskiej w badania naukowe od samego początku Jej kariery zawodowej. Jednocześnie, można stwierdzić, że mgr Anna Dąbrowska jest osobą niezwykle kreatywną i zaangażowaną w swoją pracę, która konsekwentnie i twórczo rozwiązuje skomplikowane problemy badawcze.

Z powyższych powodów wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o wyróżnienie rozprawy mgr Anny Dąbrowskiej.

Lucjan Jerzykiewicz.