



Poznań, dnia 19 listopada 2021 roku

**Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr. inż. Pawła Leszczyńskiego pt. Badania równowag ciec-ciało stałe kwasów fenyloboronowych i ich pochodnych, wykonanej pod kierunkiem promotora prof. dr hab. inż. Andrzeja Sporzyńskiego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej**

*Podstawą sporządzenia recenzji jest pismo dr. hab. inż. Tadeusza Hofmana, Z-cy Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne, z dnia 03 listopada 2021 roku.*

Jedną z podstawowych wielkości charakteryzujących oddziaływanie pomiędzy ciałem stałym i cieczą jest rozpuszczalność danego związku chemicznego w rozpuszczalniku. Rozpuszczalność związków chemicznych - ciał stałych w rozpuszczalniku to maksymalna ilość substancji, jaka w danych warunkach ciśnienia i temperatury rozpuszcza się w 100 g rozpuszczalnika (np. wody) tworząc roztwór nasycony. Przytoczona tutaj definicja tej wielkości wydaje się jednoznaczna i wartość rozpuszczalności dla różnych związków bardzo łatwa do wyznaczenia. Śledząc dane, w tym zakresie w literaturze naukowej obserwuje się jednak znaczny rozrzut uzyskiwanych wyników w zależności od przyjętej metody oznaczania, użytego rozpuszczalnika oraz wielkości tego parametru. Poprawne wyznaczenie rozpuszczalności związków chemicznych w różnych rozpuszczalnikach ma fundamentalne znaczenie dla zastosowania tych związków w praktyce chemicznej oraz, a może przede wszystkim w ocenie toksyczności i oddziaływania na środowisko. W tą tematykę wpisuje się praca doktorska mgr. inż. Pawła Leszczyńskiego. Celem pracy doktorskiej pod tytułem „Badania równowag ciec-ciało stałe kwasów fenyloboronowych i ich pochodnych” było zbadanie rozpuszczalności niektórych kwasów boronowych oraz ich wybranych pochodnych w wodzie oraz rozpuszczalnikach organicznych, określenie wpływu podstawników na rozpuszczalność, opisanie uzyskanych wyników równaniami korelacyjnymi oraz porównanie

rozpuszczalności różnych grup związków boru w modelowych rozpuszczalnikach.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana pod opieką naukową prof. dr. hab. Andrzeja Sporzyńskiego, na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Praca doktorska została napisana w języku polskim w tradycyjnej formie, zawiera streszczenie w języku angielskim, liczy 121 stron maszynopisu, wydanego w formie monografii i jest podzielona na klasyczne rozdziały: Wstęp i cele pracy, Część literaturową, Badania własne, Omówienie uzyskanych wyników, Część eksperymentalną, Podsumowanie, Dorobek naukowy, Literatura oraz Załącznik pt. Dane literaturowe rozpuszczalności związków boroorganicznych.

Przegląd literaturowy oraz dyskusja wyników została przygotowana w oparciu o 86 pozycji literaturowych, obejmujących najważniejsze doniesienia naukowe dotyczące chemii boru oraz chemii oddziaływań ciało stałe-ciecz.

Dorobek naukowy mgr. inż. P. Leszczyńskiego obejmuje 4 współautorskie publikacje opublikowane w czasopismach: *Mediterr. J. Chem.*, 2017, 6, 200-207, *J. Solution Chem.*, 2020, 49, 814-824, *J. Chem. Eng. Data*, 2020, 65, 4605-4612 oraz *J. Organomet. Chem.*, 2021, 949, 121947-121960 oraz dwa wystąpienia na tematycznych konferencjach naukowych.

Autor dysertacji w części literaturowej skupił się na dwóch tematach: chemii kwasów boronowych oraz na omówieniu równowag ciecz-ciało stałe, zarówno w aspekcie teoretycznym, jak i doświadczalnym. Przedstawione w części literaturowej w rozdziale 2.1 informacje dotyczące kwasów boronowych obejmują już bardzo dobrze znane, podręcznikowe zagadnienia dotyczące zastosowania tych kwasów, najważniejsze reakcje jakim ulegają te związki oraz przedstawia właściwości kwasowo-zasadowych tych ugrupowań. Zdecydowanie ciekawszym i nowatorskim jest drugi rozdział 2.2 części literaturowej, w której autor przedstawia ogólne rozważania dotyczące równowag ciało stałe-ciecz (rozdział 2.2.1), równania korelacyjne (rozdział 2.2.2) oraz metody doświadczalne (rozdział 2.2.3). Na podstawie zebranej literatury można ustalić, że kwasy boronowe należą do układów, dla których opis matematyczny równowag związek boroorganiczny-rozpuszczalnik jest trudny do zdefiniowania z uwagi na zachodzące niekontrolowane w układzie reakcje z rozpuszczalnikiem takie jak: tworzenia estru, reakcje odwodnienia lub tworzenie hydratów. Badane układy nie są prostymi układami dwuskładnikowymi: substancja rozpuszczona/rozpuszczalnik, ponieważ zawierają dodatkowe indywidua chemiczne powstające w wyniku reakcji. P. Leszczyński przedstawił szereg metod opisanych w

literaturze specjalistycznej stosowanych do wyznaczenia rozpuszczalności związków w rozpuszczalnikach określając dla nich zakres stosowalności.

Na podstawie zdobytej wiedzy i świadomości skali trudności w interpretacji uzyskanych wyników wybrał do badań 8 różnych kwasów boronowych i ich pochodne, dla których zbadał rozpuszczalność w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych stosując trzy różne metody pomiarowe: badania metodą konduktometryczną, badania metodą syntetyczną oraz badania metodą odparowania rozpuszczalnika. W przedstawionej pracy opis tych metod znajduje się w rozdziale 4.1. Metodyka badań rozpuszczalności w części eksperymentalnej, która jest umieszczona po rozdziale Badania własne, w której autor dysertacji przedstawia i omawia uzyskane własne wyniki. Wymaga to od czytelnika w celu oceny uzyskanych danych dotyczących rozpuszczalności związków chemicznych zapoznania się najpierw z metodyką oznaczania rozdział 4, a dopiero potem z rozdziałem badania własne. Zgodnie z definicją IUPAC analityczny skład roztworu nasyconego wyrażony w postaci zawartości danej substancji rozpuszczonej w danym rozpuszczalniku jest rozpuszczalnością tej substancji. Rozpuszczalność związku może być wyrażona, jako: stężenie, molalność lub jako ułamek molowy. Autor rozprawy doktorskiej w całej pracy, jak i w publikacjach obejmujących to zagadnienie, posługuje się ułamkiem molowym substancji rozpuszczonej jest sposobem wyrażania stężenia substancji rozpuszczonej, chociaż w całym tekście rozprawy nie definiuje tej wielkości ( $x_1$ ). Wielkość ta wyraża stosunek moli związku rozpuszczonego do całkowitej liczby moli w mieszaninie.

W rozdziale badania własne mgr inż. P. Leszczyński przedstawia ogromną ilość danych dotyczących rozpuszczalności badanych czternastu kwasów boronowych i ich pochodnych w wodzie oraz w szeregu różnych rozpuszczalnikach organicznych w funkcji temperatury. Uzyskane wyniki rozpuszczalności związków boronowych dyskutuje w kontekście czystości związków chemicznych i rozpuszczalników, oddziaływań badanych związków z rozpuszczalnikiem, metody stosowanej do oznaczania rozpuszczalności, parametrów rozpuszczalnikowych użytych rozpuszczalników (liczba donorowa, przenikalność dielektryczna) oraz wpływu temperatury. Tak szerokie przedstawienie korelacji pomiędzy tymi parametrami a rozpuszczalnością kwasów boronowych i ich pochodnych w rozpuszczalnikach jest w literaturze chemicznej pierwszym tak obszernym opracowaniem.

Zastosowanie trzech różnych metod pomiarowych rozpuszczalności związków chemicznych w rozpuszczalnikach i krytyczne porównywanie uzyskanych wyników wnosi istotny wkład w rozwój metod pomiarowych i metodologię badań tego zjawiska.

W recenzji nie będę omawiał szczegółowo uzyskanych wyników, podkreślę jedynie, że wnioski ogólne sformułowane na ich podstawie są istotne dla zastosowania kwasów boronowych i ich pochodnych w praktyce chemicznej oraz w badaniach oddziaływania tych związków w środowisku naturalnym. Rozpuszczalność kwasów fenyloboronowych w wodzie jest niewielka nawet, gdy zawierają podstawniki hydrofilowe. W rozpuszczalnikach organicznych kwasy boronowe rozpuszczają się lepiej niż w wodzie. Estry i azaestry kwasów boronowych wykazują bardzo dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych. Autor dysertacji doktorskiej dysponując dużą liczbą wyznaczonych wartości rozpuszczalności związków boronowych podjął próbę opisu tego zjawiska za pomocą omówionych w części literaturowej modeli matematycznych równowag ciało stałe-ciecz, wskazując na istotne parametry decydujące o przyjęciu poprawnego modelu zjawiska. Ponadto, posługując się szeroką gamą metod badawczych: spektroskopią Ramana, skaningową kalorymetrią różnicową, analizą termogravimetryczną, proszkową dyfrakcją rentgenowską oraz analizą elementarną określił przydatność tych metod do określania czystości kwasów fenyloboronowych oraz możliwość ich zastosowania do badań równowag kwas-boroksyna. W trakcie badań mgr. P. Leszczyński zaobserwował tworzenie się struktur żelowych w układzie kwas m-izo-butoksyfenyloboronowy-woda i podjął się wyjaśnienia tego zjawiska oraz wpływu na rozpuszczalność badanego kwasu w wodzie.

Rozdział badania własne zakończony jest tabelarycznym zestawieniem danych doświadczalnych uzyskanych dla rozpuszczalności 20 różnych związków boronowych w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych. Zestawienie to jest podsumowaniem przeprowadzonych badań. Praca doktorska jest przygotowana akceptowalnym tekstem w języku polskim jednak zawiera liczne sformułowania żargonowe i skróty myślowe (np. rysunek 38 pokazuje zależność..., dzięki jego elastyczności możliwe było dopasowanie liczby parametrów...). W pracy wiele symboli wielkości użytych w równaniach nie jest zdefiniowane w tekście, co wymaga od czytelnika znajomości tych równań i ich sensu fizycznego. Pewnym uzupełnieniem tych braków są cytowane publikacje autora, w których znajduje się poprawny pełen zakres opisu równań.

Celem pracy było wyznaczenie rozpuszczalności związków boronowych w różnych rozpuszczalnikach, zatem wyznaczenie istotnego parametru fizykochemicznego związku chemicznego. W całej pracy nie podano błędów pomiarów rozpuszczalności związków różnymi metodami, co pozwoliłoby na jednoznaczne porównanie uzyskanych wyników i metod. Jedynym miejscem gdzie wykorzystuje się wartość odchylenia standardowego do oceny uzyskanych wyników jest analiza korelacyjna.

Analiza uzyskanych wyników nasuwa kilka pytań, które planuje przedyskutować z Doktorantem w trakcie publicznej obrony. Pytania te dotyczą kinetyki i mechanizmu procesu rozpuszczania badanych związków w rozpuszczalnikach.

Czy na podstawie przeprowadzonych badań można ustalić kinetykę procesu rozpuszczania kwasów boronowych i ich pochodnych w rozpuszczalnikach?

Jakie parametry mają wpływ na kinetykę procesu rozpuszczania badanych związków?

Jaki jest proponowany mechanizm rozpuszczania kwasów boronowych i ich pochodnych w różnych rozpuszczalnikach?

Mgr inż. Paweł Leszczyński podjął się przeprowadzić bardzo czasochłonne i precyzyjne badania rozpuszczalności kwasów boronowych w rozpuszczalnikach uzyskując wyniki, z których będzie korzystać szeroka grupa chemików mając świadomość, że uzyskane rezultaty nie będą na topie badań światowych w chemii. Zamierzony cel został osiągnięty a część wyników została opublikowana w specjalistycznych czasopismach o obiegu światowym.

Podsumowując, zgodnie z art. 187 ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” przedstawiona rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną mgr inż. Pawła Leszczyńskiego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, dyscyplinie nauki chemiczne oraz potwierdza umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedstawione rezultaty w rozprawie doktorskiej stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Do najważniejszych osiągnięć naukowych w obszarze chemii boru oraz chemii fizycznej dotyczącej rozpuszczalności związków organicznych w różnych rozpuszczalnikach przedstawionych w rozprawie doktorskiej zaliczam:

1. Opracowanie metodyki pomiarów rozpuszczalności związków boronowych w różnych rozpuszczalnikach w zależności od wielkości tego parametru i procesów zachodzących na granicy faz ciało stałe - ciecz.

2. Wyznaczenie rozpuszczalności w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych dla kwasów boronowych i ich niektórych pochodnych. Badania przeprowadzono dla związków, kwasów: fenyloboronowego, benzoksaborolu, m-formylo-fenyloboronowego, m-izobutoksyfenyloboronowego, p-azobutoksyfenyloboronowego, m-karboksyfenyloboronowego, o-trifluorometylofenyloboronowego, p-trifluorometylofenyloboronowego, o-izobutoksyfenyloboronowego, esteru pinakolowego kwasu fenyloboronowego, azaesteru kwasu fenyloboronowego, esteru pinakolowego kwasu m-trifluorometylofenyloboronowego, azaesteru kwasu m-trifluorometylofenyloboronowego, azaesteru kwasu m-metoksyfenyloboronowego, kwasu o-bromofenyloboronowy, kwasu p-bromofenyloboronowy, bezwodnika kwasu m-trifluorometylofenyloboronowego.

Stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska mgr inż. Pawła Leszczyńskiego pt. Badania równowag ciec-ciało stałe kwasów fenyloboronowych i ich pochodnych, spełnia wymogi ustawowe stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki oraz w § 5, ust. 1 rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora, obowiązujące na podstawie art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. „Przepisy wprowadzające ustawę – prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie pana mgr inż. Pawła Leszczyńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



prof. dr hab. Grzegorz Schroeder