

dr hab. Danuta Zielińska, prof. uczelni
Katedra Chemii
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

RECENZJA

rozprawy doktorskiej autorstwa mgr inż. Pawła Leszczyńskiego
z tytułowanej

„Badania równowag ciec-ciało stałe kwasów fenylboronowych i ich pochodnych”

wykonanej w Katedrze Chemii Fizycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej
pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Andrzeja Sporzyńskiego

Recenzja przedłożonej do oceny rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Pawła Leszczyńskiego składa się z oceny następujących elementów: dobór i znaczenie problemu badawczego, bibliografia i znajomość literatury, układ pracy, zastosowana metodyka badań, koncepcja rozwiązania problemu naukowego i przedstawionych wyników oraz ocena końcowa.

Ocena doboru i znaczenia problemu badawczego

Chemia związków boru jest obecnie przedmiotem dużego zainteresowania wśród naukowców oraz odnotowuje coraz większe zainteresowanie w świecie nauki. Przejawem tego zainteresowania są cyklicznie organizowane konferencje naukowe o charakterze międzynarodowym: The International Conference on Boron Chemistry oraz European Conference on Boron Chemistry (EUROBORON) oraz Ogólnopolskie Seminaria „Postępy w chemii boroorganicznej” organizowane przez Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej i Polskie Towarzystwo Chemiczne. Związki boru, a w szczególności kwasy boronowe należące do klasy syntetycznych związków organicznych zawierających w swej strukturze elektronodeficytowy atom boru z nieobsadzonym orbitalem p, związany z dwoma grupami hydroksylowymi oraz podstawnikiem alkilowym lub arylowym, znalazły szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach nauki: chemii (jako użyteczne reagenty i katalizatory w syntezie organicznej czy elementy w projektowaniu i tworzeniu układów supramolekularnych), farmacji (jako receptory molekularne cukrów wykorzystywane w diagnostyce medycznej) oraz w medycynie (boronowe analogi peptydów jako inhibitory proteasomu).

Celem pracy doktorskiej było zbadanie rozpuszczalności wybranych kwasów boronowych oraz ich pochodnych w wodzie oraz w rozpuszczalnikach organicznych, określenie wpływu podstawników na rozpuszczalność, opisanie uzyskanych wyników równaniami korelacyjnymi oraz porównanie rozpuszczalności różnych grup związków boru w modelowych rozpuszczalnikach. Doktorant podjął się również dużego wyzwania badawczego dotyczącego badania roztworów wybranych kwasów fenylboronowych i ich pochodnych dla określenia ich składu oraz wpływu budowy związków i charakterystyki rozpuszczalników na równowagi w roztworach tych związków. W literaturze brakuje informacji o systematycznie prowadzonych badaniach fizykochemicznych tej grupy związków, w

szczególności nad ich rozpuszczalnością w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych. Podjęcie badań w pracy doktorskiej Pana mgr inż. Pawła Leszczyńskiego uważam za trafne, ważne i aktualne, uzasadnione ze względów poznawczych i praktycznych. Badania naukowe zrealizowane w ramach tej pracy doktorskiej stanowią istotny element w powiększeniu zasobów wiedzy z zakresu chemii związków boru.

Ocena bibliografii i znajomości literatury

Wykaz literatury obejmuje 86 pozycji przedstawiających zagadnienia ściśle związane z tematem badań. Doktorant wykazał się pracowitością w gromadzeniu informacji ze światowej literatury. Recenzent nie ma zastrzeżeń odnośnie znajomości tematu, zakresu i sposobu wykorzystania przedstawionej literatury.

Ocena układu pracy

Recenzowana rozprawa została przedstawiona na 121 stronach maszynopisu w języku polskim. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym w ramach pracy rezultatom badań. Praca ma klasyczny układ prac eksperymentalnych i została podzielona na kolejne części: wstęp i cele pracy, część literaturowa, badania własne, część eksperymentalna, podsumowanie, dorobek naukowy, literatura oraz załącznik. Oceniana rozprawa doktorska jest bogato ilustrowana, a dokumentacja obejmuje 59 rysunków i 15 tabel, które zostały przygotowane w sposób profesjonalny i uzupełniają dobrze tekst. Ich szata graficzna jest bardzo dobra.

We wstępie Doktorant przybliży tematykę pracy, a następnie określa badawcze cele pracy, które są jasne i dobrze sformułowane. Nadrzędnym celem pracy było zbadanie rozpuszczalności niektórych kwasów boronowych oraz ich wybranych pochodnych w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych. W części literaturowej Doktorant przedstawia informacje dotyczące znaczenia kwasów boronowych w szeregu dziedzinach nauki. W dalszej kolejności następują podrozdziały dotyczące najważniejszych reakcji kwasów boronowych, do których Autor zaliczył reakcje z wicynalnymi diolami prowadzące do otrzymania estrów i azaestrów, reakcje deboronacji oraz reakcje tworzenia cyklicznych bezwodników zwanych boroksynami. Doktorant zwrócił szczególną uwagę na stan równowagi w procesie odwadniania, wpływ reakcji odwadniania na rozpuszczalność kwasów boronowych oraz potencjalne problemy związane z tworzeniem bezwodnika w trakcie badań rozpuszczalności. Opisując kwasowość kwasów boronowych Autor zaznaczył, iż reakcje dysocjacji kwasów fenyloboronowych mogą wpływać na ich rozpuszczalność w wodzie, gdyż powstająca jonowa forma jest lepiej rozpuszczalna w polarnym rozpuszczalniku jakim jest woda. Kolejne podrozdziały tej części pracy są poświęcone badaniu równowag związków boroorganicznych w roztworach. W tym miejscu Autor przedstawia i porównuje równania korelacyjne opisujące układy ciecz – ciało stałe oraz doświadczalne metody badania rozpuszczalności ze szczególnym uwzględnieniem metody konduktometrycznej. Część literaturową zamyka podrozdział zawierający dostępne dane literaturowe równowag ciecz – ciało stałe kwasów boronowych i ich pochodnych ujmując w tej części również wyniki badań rozpuszczalności pirazaboli wykonanych w Zakładzie Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej. Wszystkie te dane zostały zawarte w Załączniku. Stronę edytorską przedłożonej pracy oceniam pozytywnie.

Ocena zastosowanej metodyki badań

Na część eksperymentalną pracy składa się wyczerpujący i zarazem zwięzły opis zarówno syntezy azaestrów kwasów fenyloboronowych jak i zestawów zastosowanych do badania rozpuszczalności metodą konduktometryczną, metodą syntetyczną (klasyczną i z użyciem sondy luminacji) oraz metodą odparowania rozpuszczalnika. Zastosowane procedury analityczne były złożone i czasochłonne, wymagały dużych umiejętności i nakładu pracy, i w pełni pozwoliły zrealizować założony ambitny cel badań.

Ocena koncepcji rozwiązania problemu naukowego i przedstawionych wyników

Rozdział Badania własne zawiera szczegółowy opis wyników badań wraz z krytyczną i naukową dyskusją. Rozdział ten zawiera wszystkie informacje niezbędne do właściwego zrozumienia zadań wykonanych przez Autora. Badania zostały dobrze przemyślane i wykonane, a prace dotyczące doboru odpowiednich modeli matematycznych dla doświadczalnie wyznaczonych rozpuszczalności w funkcji temperatury zostały skonsultowane z dr hab. inż. Tadeuszem Hofmanem z Zakładu Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej.

Badania rozpuszczalności wybranych kwasów boronowych w wodzie miały na celu nie tylko wyznaczenie krzywych rozpuszczalności tych związków, ale również porównanie metod badawczych i wybór metod w przyszłych badaniach. Analiza wyników badań rozpuszczalności kwasów boronowych zarówno w wodzie jak i w rozpuszczalnikach organicznych została przeprowadzona starannie i kończy się dociekliwym wyjaśnieniem przyczyn błędów i trudności eksperymentalnych.

Na szczególne uznanie zasługuje moim zdaniem podjęcie przez Doktoranta opracowania metody oznaczania czystości próbek stałych kwasów boronowych oraz badania równowag kwas – boroksyna w roztworach. Badania te prowadzono z wykorzystaniem zaawansowanych technik takich jak: spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H i ^{19}F NMR), spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia Ramana, różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) i analiza termogravimetryczna (TGA) oraz proszkowa dyfrakcja rentgenowska (DXRD). Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorant zaproponował sposób przygotowania próbek kwasów boronowych do badań rozpuszczalności uwzględniający możliwość reakcji odwodnienia i określenia zawartości bezwodnika.

Do najważniejszych osiągnięć badawczych, które jednocześnie wyznaczają elementy nowości badawczej zawarte w recenzowanej rozprawie doktorskiej zaliczam:

- Wykazanie wpływu wprowadzonych do struktury cząsteczki kwasu boronowego grup hydrofobowych i hydrofilowych na ich rozpuszczalność w wodzie.
- Wykazanie wpływu szeregu rozpuszczalników organicznych na rozpuszczalność kwasów boronowych z różnymi rodzajami podstawników w pozycjach *orto*, *meta* i *para* oraz ich pochodnych – cyklicznych estrów i azaestrów.
- Zaproponowanie procedury przygotowania próbek kwasów boronowych do badań rozpuszczalności.

Ocena prawidłowości wnioskowania

Uważam, że na podstawie uzyskanych rezultatów badań Doktorant wyciągnął właściwe i konstruktywne wnioski. Według recenzenta, przeprowadzone do tej pory badania i sformułowane na ich podstawie wnioski kładą odpowiednie akcenty na znaczenie poznawcze i aplikacyjne oraz są adekwatne do celów określonych w pracy.

Ocena końcowa

Oceniając merytorycznie przedłożoną do recenzji pracę doktorską Pana mgr inż. Pawła Leszczyńskiego stwierdzam, że Autor wykazał się dobrą znajomością tematyki badań. Poprawnie wykonał doświadczenia i analizy wykazując się umiejętnością posługiwania się nowoczesną aparaturą i uzyskując dużą liczbę wartościowych wyników. Szczególnie należy podkreślić duży zakres różnorodnych i czasochłonnych analiz.

Dorobek naukowy Pana mgr inż. Pawła Leszczyńskiego obejmuje 4 opublikowane artykuły naukowe indeksowane na liście *Thomson Reuters JCR*, w których jest On pierwszym autorem. Liczba cytowań tych publikacji na podstawie bazy Scopus z dnia 28.12.2021 wynosi: 11, a indeks H=2). Zdobyta wiedza i doświadczenie zaowocowały w postaci dwóch wystąpień ustnych na konferencjach (V ogólnopolskiej konferencji „Postępy w chemii boroorganicznej” w 2017 roku oraz VI ogólnopolskiej konferencji „Postępy w chemii boru” w 2019 roku).

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pana mgr inż. Pawła Leszczyńskiego zatytułowanej „*Badania równowag ciecz – ciało stałe kwasów fenylboronowych i ich pochodnych*” stwierdzam, że recenzowana rozprawa w pełni odpowiada wymogom art. 179 ust. 2 i 3 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. – Przepisom wprowadzającym – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r., poz. 1669), w zw. z art. 20 ust. 5 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2003 r., Nr 65, poz. 595 z póź. zm) stawianym pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr inż. Pawła Leszczyńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Krzysztof Zielinski