



**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ  
PANI MGR IWONY MISZTALEWSKIEJ-TURKOWICZ  
p.t. „KATALIZATORY METALOORGANICZNE IMMOBILIZOWANE NA  
NANOCZĄSTKACH MAGNETYCZNYCH”**

**przygotowanej pod kierunkiem naukowym Promotora Pani dr hab. Agnieszki Zofii Wilczewskiej**

*Podstawą wydania opinii o rozprawie doktorskiej Pani mgr Iwony Misztalewskiej-Turowicz jest pismo Pani prof. dr hab. Beaty Godlewskiej-Żyłkiewicz, Dziekana Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku z dnia 19 września 2018 roku (WBCh-79/18)*

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr Iwony Misztalewskiej-Turowicz p.t. „Katalizatory metaloorganiczne immobilizowane na nanocząstkach magnetycznych” stanowiąca podstawę w procedurze uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych w zakresie chemii, doskonale wpisuje się w trendy jednej z najprężniej rozwijających się dziedzin współczesnej nauki – katalizy organicznej, ponadto wydłuża listę znamienitych osiągnięć naukowych Mentorki, Pani dr hab. Agnieszki Z. Wilczewskiej.

Praca napisana jest w układzie standardowym, rozpoczyna ją wstęp a następnie cel, który zakłada realizację dwóch precyzyjnie określonych przez Doktorantkę zadań. Pierwszym z nich jest opracowanie prostej syntezy N-heterocyklicznych kompleksów karbenowych palladu i miedzi na powierzchni nanocząstek magnetycznych oraz zbadanie ich aktywności katalitycznej w reakcjach sprzęgania C-C (Pd) oraz addycji azydek-alkin (Cu). Druga część pracy doktorskiej obejmuje projektowanie, a następnie przeprowadzenie syntez katalizatorów zawierających winylowe pochodne acetyloacetonu oraz N-heterocyklicznych karbenów stosując reakcje polimeryzacji RAFT/MADIX.

Część literaturowa pracy, składająca się ze wstępu, trzech rozdziałów oraz podsumowania (76 stron) wskazuje na bardzo dobrą znajomość literatury przedmiotu (liczba pozycji literaturowych – 219, a w całej pracy wręcz gargantuiczna ilość - 278). We wstępie Autorka wyjaśnia podstawowe pojęcia dotyczące katalizatorów, czym wprowadza czytelnika do eseju literaturowego, który napisany jest jasnym i poprawnym językiem. Pierwszy rozdział



poświęcony jest nanocząstkom magnetycznym służącym jako faza stała w katalizie heterogenicznej oraz ich modyfikacji za pomocą powłoki siloksanowej. Z kolei w drugim, Doktorantka przedstawia przykłady ligandów stosowanych do kompleksowania jonów lub nanocząstek metali, do których należą aminy, pochodne aldehydu salicylowego i acetyloacetonu, ligandy zawierające atomy donorowe siarki, ligandy fosforoorganiczne, ciecze jonowe, karbeny N-heterocyliczne czy ligandy kompleksujące immobilizowane z wykorzystaniem polikondensacji siloksanów. Trzeci rozdział poświęcony jest innym związkom modyfikującym nanocząstki magnetyczne: kwasom karboksylowym, polimerom, polisacharydom, cukrom oraz zawierającym kilka grup funkcyjnych np. takim cząsteczkom jak: dopamina, diaminoglioksym czy pochodne kwasu fosfonowego z zasadami Schiffa. Ta część rozprawy stanowi bardzo dobre wprowadzenie czytelnika do realizowanej przez Panią mgr Iwonę Misztalewską-Turkowicz problematyki. Mam, co prawda w tej części pracy spore wątpliwości, co do określenia dotyczącego zamieszczonych w tabelach niektórych wybranych przykładów, jako „kompleksy metaloorganiczne” związków, które w swojej budowie nie posiadają charakterystycznego wiązania metal-węgiel. Domyślam się, że często używane w literaturze anglojęzycznej sformułowanie „*metalorganic coordination networks*” mogło wprowadzić owo zamieszanie.

W rozdziale „Część badawcza” Doktorantka przedstawiła wstęp i pięć rozdziałów zawierających opis eksperymentów prowadzących do osiągnięcia postawionego przed nią celu, czyli syntezy i scharakteryzowania katalizatorów immobilizowanych na nanocząstkach magnetycznych oraz ich zdolności do katalizowania podstawowych reakcji organicznych.

Autorka przedstawiła preparatykę kompleksu palladowego (12) wykazując jego niezwykle wysoką aktywność w jedenastu reakcjach sprzęgania C-C typu Hecka (stosując różne halogenki arylowe i związki winylowe). Przeprowadzone przez Panią mgr Iwonę Misztalewską-Turkowicz badania recyklingowe wykazujące, iż otrzymany katalizator palladowy można pięciokrotnie zastosować bez straty w wydajności, ponadto minimalna ilość użytego katalizatora (0,28 mol% Pd) czy znacznie skrócony czas reakcji do 3 godzin to wysoce interesujące efekty przeprowadzonych eksperymentów. Nie dziwi zatem, iż wyniki te opublikowano w specjalistycznym, renomowanym czasopiśmie jakim jest *Organometallics* i





odbiły się one szerokim echem w literaturze naukowej, o czym świadczy 30 cytowań w tak krótkim czasie!

Następnym niezwykle obszernym etapem pracy badawczej Doktorantki było wygenerowanie karbenowego katalizatora miedziowego osadzonego na powierzchni nanocząstek magnetycznych oraz sprawdzenie jego aktywności w reakcji cykloaddycji azydek-alkin (CuAAC). Ogromnym sukcesem Autorki było uzyskanie po raz pierwszy doskonale wpisujących się w zasady zrównoważonej zielonej chemii dwóch stabilnych w warunkach laboratoryjnych karbenowych kompleksów miedzi(II) (28, 29). Pani mgr Iwona Misztalewska-Turkowicz wykazała ich „katalityczną wyższość” nad kompleksami miedzi(I) (26, 27) w reakcji typu „click” prowadzącej do syntezy 1,2,3-triazoli. Akceptacja uzyskanych wyników w prestiżowym czasopiśmie *Journal of Catalysis* potwierdza ich wartość naukową oraz zauważalny aspekt nowości.

W kolejnym rozdziale części badawczej pracy doktorskiej Autorka najpierw opisuje syntezę powłok polimerowych na powierzchni nanocząstek magnetycznych za pomocą techniki polimeryzacji z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha, wykorzystującej ditiowęglany w reakcji tworzenia wiązania amidowego, opracowanej w grupie badawczej Pani dr hab. Agnieszki Z. Wilczewskiej w 2014 roku. Następną częścią prac badawczych była synteza pochodnych acetyloacetonu (41, 42) ze względu na ich powszechnie znane właściwości kompleksujące. Dalszym etapem prac eksperymentalnych była synteza nanohybryd składających się z rdzenia magnetycznego i powłok polimerycznych chelatujących jony palladu, jednakże ze względu na niepowodzenie zaplanowanych zadań Doktorantka wykorzystwała otrzymane nanohybrydy do kompleksowania jonów lantanowców (wykorzystała w tym celu chlorki neodymu(III), samaru(III) i erbu(III) i za pomocą technik takich jak SEM, TEM, a zwłaszcza FT-IR potwierdziła ich koordynację z donorowymi atomami tlenu). Wyniki syntezy tych kompleksów stanowiące „efekt poboczny” planowanych badań zostały przez Panią mgr Iwonę Misztalewską-Turkowicz opublikowane w bardzo dobrym czasopiśmie *RSC Advances*, co należy wyraźnie podkreślić, gdyż świadczy to o szacunku Autorki dla swojej i współpracowników pracy, pomijam już ich potencjalne możliwości aplikacyjne, na które wskazują interesujące właściwości luminescencyjne i magnetyczne uzyskanych hybryd.



Autorka prezentuje wytrwałość w dążeniu do celu, jakim było uzyskanie karbenowych katalizatorów palladowych zaczepionych na magnetycznym nośniku z zastosowaniem soli imidazoliowej (53). Pięć otrzymanych związków (57-61) Doktorantka przetestowała katalitycznie w reakcji sprzęgania typu Hecka – w reakcji jodobenzenu z akrylanem n-butyłu, efekty wskazują na najlepszą aktywność katalityczną kompleksu karbenowego NHC-Pd (57) zaczepionego na nanocząstkach magnetycznych w wyniku homopolimeryzacji soli imidazoliowej.

W „Podsumowaniu i wnioskach” Pani mgr Iwona Misztalewska-Turkowicz koncentruje się na przedstawieniu swoich najważniejszych osiągnięć, do których zaliczam:

- 1) dwie metody zaczepiania katalizatorów na powierzchni nanocząstek magnetycznych
- 2) otrzymanie ośmiu nowych heterogenicznych katalizatorów palladowych, których aktywność przetestowano w reakcji sprzęgania C-C typu Hecka
- 3) syntezę czterech katalizatorów miedziowych aktywnych w reakcji cykloaddycji azydek-alkin (CuAAC)
- 4) zbadanie wpływu budowy powłoki polimerowej na właściwości kompleksujące układu.

W części eksperymentalnej pracy Autorka zamieściła szczegółową metodykę badań: dokładnie opisała warunki generowania nanocząstek magnetycznych z terminalnymi grupami aminowymi i ich chemicznej modyfikacji oraz przedstawiła pełną charakterystykę otrzymanych związków. Pani mgr Iwona Misztalewska-Turkowicz rzetelnie zaprezentowała opisy przeprowadzonych syntez ligandów, prekursorów karbenów N-heterocyklicznych, również tych, które nie zakończyły się sukcesem. Uważam, że nawet najlepiej i najdokładniej opisane czynności nie zobrazują tytanicznej pracy, niezliczonych godzin spędzonych przez Doktorantkę w laboratorium. Zastosowany warsztat badawczy i sposób przedstawienia wyników dowodzi dużej biegłości doświadczalnej i znajomości nowoczesnej chemii organicznej. Pozostaje mi zatem uznać Ją za niezwykle doświadczonego chemika eksperymentatora.





Reasumując, chciałabym zwrócić uwagę, że odzwierciedleniem nowości naukowej i efektywności sformułowanych zadań jest publikacja uzyskanych wyników w trzech pracach naukowych opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej (IF=13,814, pięcioletni IF=15,007). Ponadto Pani mgr Iwona Misztalewska-Turkowicz jest współautorką ośmiu innych publikacji z listy fildelfijskiej (IF=33,135, pięcioletni IF=35,656). Biorąc pod uwagę pozostałe bardzo dobre dane bibliometryczne Doktorantki (indeks Hirscha  $h=5$  i ponad 90 cytowań) należy tym bardziej docenić Jej trud włożony w opisanie wyników badań w formie tradycyjnej, a nie przedstawienie rozprawy, jako cyklu publikacji.

Istotnym sukcesem Autorki ocenianej rozprawy było kierowanie dwoma projektami finansowanymi z Narodowego Centrum Nauki: PRELUDIUM 11 i ETIUDA 5, co dobrze wróży Jej przyszłemu rozwojowi naukowemu i samodzielności. Ponadto Doktorantka była wykonawcą w grantie OPUS 2 kierowanym przez Panią Promotor dr hab. Agnieszkę Z. Wilczewską.

Myślę, że ta tak dobra praca doktorska Pani mgr Iwona Misztalewska-Turkowicz, której ocena sprawiła mi dużą przyjemność, jest efektem połączenia wiedzy, szerokiego spojrzenia na rozwiązywane problemy i pracowitości Doktorantki z żywiołowością badawczą Promotorki i Jej wielkim talentem przekazywania wiedzy. Dziękuję Radzie Wydziału Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku za zaszczyt bycia recenzentem omawianej dysertacji.

Przedstawiona mi do oceny praca doktorska spełnia wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Tytule i Stopniach Naukowych, wobec czego przedkładam wniosek o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. W moim przekonaniu rozprawa Pani mgr Iwona Misztalewska-Turkowicz zasługuje na wyróżnienie, gdyż wzbogaca w znaczny sposób wiedzę o nowoczesnych metodach syntezy i charakterystyki hybryd polimerowo-nieorganicznych immobilizowanych na nanocząstkach magnetycznych oraz badaniach ich właściwości katalitycznych.

*Patroniak*  
Poznań, 2018. 11. 05