

dr hab. inż. Sebastian Demkowicz, prof. Uczelni
80-233 Gdańsk, ul. Gabriela Narutowicza 11/12

☐: 58 347 16 00

☐: sebastian.demkowicz@pg.edu.pl

Gdańsk, 28.09.2026 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Poli Cybulskiej
pt.: „Heterogeneous catalysts based on plant biomass accumulating metals: preparation and application in organic chemistry” wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Tomasza Olszewskiego

Kataliza stanowi jeden z najważniejszych obszarów współczesnej chemii, a opracowywanie nowych, aktywnych i selektywnych katalizatorów pozostaje jednym z podstawowych kierunków rozwoju nowoczesnej syntezy organicznej. W ostatnich latach coraz większego znaczenia nabiera jednak nie tylko efektywność samego procesu katalitycznego, ale również pochodzenie wykorzystywanych materiałów, możliwość ich ponownego użycia oraz ograniczenie wpływu całego procesu na środowisko. Szczególnie interesującym kierunkiem badań jest w tym kontekście wykorzystanie materiałów pochodzenia biologicznego jako źródła metali stosowanych następnie w katalizie. Jedną z takich koncepcji jest ekokataliza, łącząca fitogospodarowanie terenów zanieczyszczonych metalami z możliwością wykorzystania powstającej biomasy do otrzymywania materiałów katalitycznych. Rośliny zdolne do hiperakumulacji metali pobierają je z gleby i gromadzą w swoich tkankach, a uzyskana biomasa, zamiast być traktowana wyłącznie jako problematyczny produkt procesu fitoremediacji, może stać się wartościowym surowcem. Koncepcja ta jest szczególnie interesująca, ponieważ pozwala połączyć dwa pozornie odległe zagadnienia – remediację środowiska oraz syntezę organiczną.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Poli Cybulskiej została zrealizowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Tomasza Olszewskiego i wpisuje się właśnie w ten obszar badań. Głównym przedmiotem pracy było otrzymanie z biomasy *Arabidopsis halleri* polimetalicznych, heterogenicznych katalizatorów Eco-MgZnOx, ich charakterystyka oraz zastosowanie w reakcjach prowadzących do tworzenia wiązań C–P i C–C, ze szczególnym uwzględnieniem syntezy związków fosforoorganicznych. Manuskrypt liczy 370 stron i został napisany w języku angielskim. Praca posiada układ typowy dla obszernej rozprawy z zakresu chemii organicznej i katalizy. Po streszczeniu, przedmowie oraz jasno przedstawionych celach badawczych znajduje się rozbudowany rozdział wprowadzający, po którym Autorka przedstawia wyniki badań własnych dotyczących

kolejno: hydrofosfonylowania, kondensacji Knoevenagla, addycji fosfa-Michaela oraz kaskadowej reakcji Knoevenagel–fosfa-Michael. Pracę zamykają wnioski, obszerna część eksperymentalna oraz spis cytowanej literatury. Część wyników dotyczących zastosowania ekokatalizatora w reakcji hydrofosfonylowania została opublikowana w czasopiśmie „Molecules”. Doktorantka jest pierwszą autorką tej publikacji. Wyniki prowadzonych badań były również prezentowane podczas szeregu krajowych i międzynarodowych konferencji naukowych, między innymi podczas Tetrahedron Symposium, International Conference on Phosphorus Chemistry, Balticum Organicum Syntheticum oraz zjazdów Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Na wstępie rozprawy Doktorantka jasno sformułowała główny cel badań, którym było rozwinięcie i zweryfikowanie koncepcji ekokatalizy polegającej na wykorzystaniu biomateriałów otrzymanych z roślin hiperakumulujących metale do przygotowania efektywnych, selektywnych i możliwych do ponownego wykorzystania katalizatorów heterogenicznych. Cel główny został następnie podzielony na kilka logicznych etapów obejmujących otrzymanie i charakterystykę materiału Eco-MgZnOx, ocenę jego właściwości katalitycznych w reakcjach tworzenia wiązań C–P i C–C, określenie trwałości i możliwości ponownego wykorzystania katalizatora, ocenę możliwości skalowania procesów oraz próbę wyjaśnienia mechanizmu działania materiału na podstawie wyników eksperymentalnych i obliczeń teoretycznych.

Należy zaznaczyć, że tematyka pracy jest interesująca i aktualna. Jej niewątpliwą zaletą jest połączenie zagadnień z kilku obszarów nauki: chemii organicznej, chemii fosforoorganicznej, katalizy heterogenicznej oraz zagadnień związanych z wykorzystaniem biomasy pochodzącej z fitogospodarowania terenów zanieczyszczonych metalami. W pierwszym rozdziale swojej dysertacji Doktorantka przedstawiła obszerny przegląd literatury, który można podzielić na dwa zasadnicze obszary. Pierwszy z nich dotyczy chemii związków fosforoorganicznych, ich budowy, właściwości, zastosowania oraz metod syntezy. Drugi natomiast wprowadza czytelnika w zagadnienia katalizy, dostępności metali, fitogospodarowania i wreszcie ekokatalizy. Autorka omawia znaczenie związków fosforoorganicznych, zwracając uwagę zarówno na ich obecność w układach biologicznych, jak i szerokie wykorzystanie w przemyśle, rolnictwie, chemii materiałowej czy chemii medycznej. Następnie przechodzi do zagadnień związanych z ich syntezą i rolą katalizy w tworzeniu wiązań z udziałem atomu fosforu. Druga część rozdziału wprowadzającego jest bezpośrednio związana z zasadniczą tematyką rozprawy. Doktorantka przedstawia podstawowe zagadnienia katalizy oraz problemy związane z dostępnością metali i środowiskowymi kosztami ich pozyskiwania. Następnie omawia techniki fitogospodarowania oraz koncepcję wykorzystania roślin hiperakumulujących metale. Szczególne miejsce poświęcono gatunkowi *Arabidopsis halleri*, który stanowił źródło biomasy wykorzystywanej w badaniach własnych. Omówiono również wcześniejsze przykłady ekokatalizatorów zawierających między innymi miedź, mangan i cynk.

Takie skonstruowanie części literaturowej uważam za właściwe. Czytelnik jest stopniowo prowadzony od chemii związków, których synteza stanowi zasadniczy cel prowadzonych reakcji, poprzez katalizę, aż do zagadnienia będącego istotą rozprawy, czyli wykorzystania biomasy roślin hiperakumulujących metale jako prekursora materiału katalitycznego. Część literaturowa jest bardzo obszerna i świadczy o dużej pracy wykonanej przez Doktorantkę podczas przygotowywania rozprawy. Jednocześnie w niektórych miejscach zakres przedstawionych informacji jest bardzo szeroki i wykracza poza zagadnienia bezpośrednio potrzebne do interpretacji wyników badań własnych. Bardziej syntetyczne przedstawienie wybranych

fragmentów poprawiłoby proporcje pomiędzy częścią literaturową i eksperymentalną. Nie traktuję jednak tej uwagi jako istotnego uchybienia – jest ona raczej konsekwencją przyjętej przez Autorkę koncepcji rozprawy.

Najważniejszą częścią rozprawy są oczywiście badania własne. Ich zasadniczym elementem jest zastosowanie katalizatora Eco-MgZnOx otrzymanego z biomasy *Arabidopsis halleri*. Materiał roślinny pochodził z dwóch terenów zanieczyszczonych metalami – z okolic Zakładów Górniczo-Hutniczych „Bolesław” w rejonie Olkusza oraz z dawnego obszaru przemysłowego w Auby we Francji. Biomasa była suszona, rozdrabniana, a następnie poddawana obróbce termicznej w temperaturze 550°C. W ten sposób otrzymywano bogaty w składniki mineralne materiał wykorzystywany jako polimetaliczny katalizator heterogeniczny. Szczególnie istotnym elementem pracy jest charakterystyka otrzymanych materiałów i próba powiązania ich składu oraz struktury z aktywnością katalityczną. Badania wskazały na obecność faz zawierających magnez i cynk, w tym mieszanej fazy Mg(Zn)O. Zaproponowana przez Autorkę interpretacja zakłada współdziałanie centrów zasadowych związanych z MgO oraz kwasowych centrów Lewisa związanych z ZnO. Takie bifunkcyjne działanie katalizatora stało się następnie wspólnym elementem interpretacji wyników uzyskanych dla kilku badanych reakcji.

Pierwszym zastosowaniem otrzymanego materiału była reakcja hydrofosfonylowania związków karbonylowych, czyli reakcja Pudovika. Doktorantka przeprowadziła optymalizację procesu, analizując między innymi temperaturę, czas reakcji, ilość katalizatora oraz wpływ rozpuszczalnika. Opracowane warunki pozwoliły prowadzić reakcje bez użycia rozpuszczalnika, zazwyczaj w temperaturze 50–70°C, przy stosunkowo niewielkiej ilości katalizatora. Wykazano możliwość wykorzystania różnych aldehydów aromatycznych, heteroaromatycznych i alifatycznych oraz różnych H-fosfonianów. Dla wielu badanych układów uzyskiwano konwersje sięgające 95–100%. Niewątpliwą zaletą opracowanego procesu jest możliwość prowadzenia reakcji bezrozpuszczalnikowo oraz stosunkowo prosta izolacja produktów. Interesującym elementem badań jest porównanie właściwości Eco-MgZnOx z właściwościami prostych tlenków. Uzyskane wyniki wskazują, że wysoka aktywność materiału nie jest jedynie prostą sumą aktywności jego poszczególnych składników. Autorka wiąże ją z sąsiedztwem centrów zasadowych MgO i kwasowych centrów Lewisa ZnO, które mogą odpowiednio aktywować nukleofil fosforowy oraz elektrofilowy związek karbonylowy.

Na uwagę zasługują również badania trwałości katalizatora. W przypadku materiału otrzymanego z biomasy pochodzącej z Polski możliwe było jego kilkukrotne wykorzystanie bez gwałtownego spadku aktywności. Jednocześnie dla materiału pochodzącego z biomasy francuskiej zaobserwowano znacznie szybszą dezaktywację podczas hydrofosfonylowania. Autorka powiązała to z różnicami w składzie mineralnym materiałów oraz wymywaniem Mg i Zn. Jest to wartościowa obserwacja, ponieważ pokazuje zarówno potencjał ekokatalizatorów, jak również jeden z problemów charakterystycznych dla materiałów otrzymywanych ze źródeł biologicznych – naturalną zmienność ich składu. Doktorantka przeprowadziła także próbę zwiększenia skali procesu. Hydrofosfonylowanie wykonane w skali około dwudziestokrotnie większej pozwoliło uzyskać około 1 g produktu z wydajnością 88%, przy czym produkt można było wyizolować poprzez krystalizację. Bardzo wartościowym uzupełnieniem części eksperymentalnej są obliczenia DFT wykorzystane do zaproponowania mechanizmu działania katalizatora. Obliczenia wspierają hipotezę o kooperatywnym mechanizmie kwasowo-zasadowym, w którym centra MgO uczestniczą w aktywacji nukleofila fosforowego, natomiast centra ZnO

– w aktywacji aldehydu. W modelu teoretycznym uwzględniono również podstawienie Zn w sieci MgO, co pozwoliło racjonalizować obserwowany eksperymentalnie efekt synergistyczny. Połączenie charakterystyki materiału, wyników reakcji modelowych oraz obliczeń teoretycznych uważam za jeden z najbardziej wartościowych elementów rozprawy.

W kolejnym rozdziale Doktorantka rozszerzyła zastosowanie Eco-MgZnOx na reakcję kondensacji Knoevenagla. W tym przypadku podstawowe centra katalizatora mogą uczestniczyć w aktywacji związku zawierającego aktywną grupę metylenową, natomiast centra kwasowe Lewisa – w aktywacji grupy karbonylowej. Również dla tej reakcji przeprowadzono optymalizację warunków. Ostatecznie bardzo dobre wyniki uzyskano w warunkach bezrozpuszczalnikowych w temperaturze 70°C. W modelowej kondensacji benzaldehydu z malononitrylem katalizator zachowywał wysoką aktywność w kolejnych cyklach, a konwersje na poziomie 97–99% utrzymywały się przez pierwsze cztery cykle. Doktorantka wykazała również możliwość zwiększenia skali procesu – w doświadczeniu prowadzonym w skali 4,6 mmol uzyskano około 1 g produktu przy konwersji 99% i wydajności izolowanej 97–98%. Zakres substratowy obejmował między innymi aldehydy aromatyczne, heteroaromatyczne i alifatyczne oraz malononitryl i cyjanooctan etylu jako związki zawierające aktywną grupę metylenową. Badania te są istotne również z punktu widzenia kolejnych etapów pracy, ponieważ produkty kondensacji Knoevenagla stanowią aktywowane alkeny wykorzystywane następnie w addycji fosfa-Michaela.

Kolejny rozdział rozprawy poświęcono właśnie addycji fosfa-Michaela. Doktorantka zbadała możliwość wykorzystania Eco-MgZnOx do tworzenia wiązania C–P poprzez addycję H-fosfonianów do aktywowanych alkenów. Także w tym przypadku przeprowadzono optymalizację warunków, porównano działanie ekokatalizatora z prostszymi materiałami tlenkowymi oraz zbadano możliwość jego odzysku i ponownego wykorzystania. Dla modelowego układu obydwie warianty Eco-MgZnOx zachowywały bardzo wysoką aktywność w kolejnych cyklach, a uzyskiwane konwersje pozostawały w zakresie około 93–96%. Również zwiększenie skali reakcji z 0,23 do 6,4 mmol nie prowadziło do pogorszenia wyniku – uzyskano 99% konwersji i 96–97% wydajności izolowanej. Zakres substratowy tej reakcji jest szeroki w obrębie silnie aktywowanych alkenów. Przetestowano także różne H-fosfoniany, w tym pochodne dimetylowe, dietylowe, diizopropylowe, dibutyłowe, dibenzylowe i difenylowe. Autorka nie pomija przy tym ograniczeń opracowanego układu. Spadek efektywności obserwowano dla bardziej wymagających sterycznie reagentów, a zasadniczym ograniczeniem jest konieczność odpowiednio silnej aktywacji wiązania C=C. Próby wykorzystania słabiej aktywowanych alkenów, między innymi 2-cykloheksenonu, nitrostyrenu czy akrylanu metylu, nie dawały wyników porównywalnych z aryliidenomalononitrylami. Uważam, że wskazanie tych ograniczeń jest ważne, ponieważ pozwala właściwie określić rzeczywisty zakres stosowalności opracowanego systemu.

Logicznym zwieńczeniem badań było połączenie dwóch ostatnich transformacji w kaskadową reakcję Knoevenagel–fosfa-Michael. Jest to w mojej ocenie szczególnie interesujący fragment rozprawy, ponieważ pokazuje możliwość wykorzystania bifunkcyjności katalizatora w bardziej złożonym procesie wieloskładnikowym, prowadzącym kolejno do utworzenia wiązań C–C i C–P. Istotnym problemem podczas projektowania tej transformacji była możliwość konkurencyjnego hydrofosfonylowania aldehydu i powstawania α -hydroksyfosfonianu zamiast oczekiwanego produktu kaskady. Doktorantka początkowo zastosowała wariant sekwencyjny,

w którym najpierw prowadzono kondensację Knoevenagla, a następnie dodawano H-fosfonian. Po potwierdzeniu efektywności tego rozwiązania opracowano bezpośrednią procedurę one-pot, w której wszystkie trzy substraty znajdowały się w mieszaninie od początku procesu.

W zoptymalizowanych warunkach reakcję prowadzono bez rozpuszczalnika, w temperaturze 70°C, stosując ilość katalizatora odpowiadającą około 5 mol% Zn. Uzyskiwano bardzo wysokie konwersje oraz wysoką selektywność w kierunku oczekiwanego produktu. Co ważne, katalizator skutecznie ograniczał konkurencyjną reakcję Pudovika. Także w tym przypadku wykonano badania odzysku katalizatora. Obydwa materiały zachowywały wysoką aktywność w pięciu kolejnych cyklach. Doktorantka przeprowadziła ponadto reakcję w zwiększonej skali, otrzymując około 1,8 g czystego produktu przy konwersji 98–99% i wydajności izolowanej wynoszącej 96%. Ogólnie, część badań własnych oceniam bardzo pozytywnie. Eksperymenty zostały zaplanowane w logiczny sposób: od otrzymania i charakterystyki materiału, poprzez badanie pojedynczych transformacji, aż do wykorzystania katalizatora w procesie kaskadowym. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Autorka nie ograniczyła badań wyłącznie do wykazania aktywności katalitycznej materiału. Przeprowadziła optymalizację warunków, badania zakresu substratowego, porównania z prostymi tlenkami, eksperymenty odzysku i ponownego wykorzystania katalizatora, próby zwiększenia skali reakcji, a w przypadku hydrofosfonylowania także analizę mechanistyczną wspartą obliczeniami teoretycznymi. W mojej opinii właśnie kompleksowość badań stanowi jedną z największych zalet przedstawionej rozprawy.

Ostatnia część dysertacji zawiera szczegółowy opis procedur eksperymentalnych oraz charakterystykę otrzymywanych produktów. Postęp reakcji zawierających związki fosforu monitorowano głównie za pomocą spektroskopii ^{31}P NMR, natomiast kondensację Knoevenagla – za pomocą ^1H NMR. Otrzymane produkty scharakteryzowano metodami spektroskopowymi. Część eksperymentalna jest obszerna i umożliwia prześledzenie sposobu prowadzenia poszczególnych doświadczeń. Praca została przygotowana starannie, chociaż ze względu na jej znaczną objętość można znaleźć w niej drobne błędy językowe, redakcyjne i terminologiczne. Nie wpływają one jednak na odbiór wyników ani ich wartość merytoryczną. Warto natomiast przed ewentualnym wykorzystaniem fragmentów rozprawy w kolejnych publikacjach zweryfikować konsekwencję stosowanej nomenklatury katalizatorów. Przykładowo w części dotyczącej odzysku katalizatora w reakcji Knoevenagel–fosfa-Michael pojawiają się oznaczenia Eco-ZnOx-P i Eco-ZnOx-F, podczas gdy zasadniczo w rozprawie materiały określane są jako Eco-MgZnOx-P i Eco-MgZnOx-F.

Uwagi dyskusyjne i pytania

1) Jednym z najciekawszych wyników przedstawionych w rozprawie jest różnica trwałości katalizatorów Eco-MgZnOx-P i Eco-MgZnOx-F obserwowana podczas hydrofosfonylowania. Materiał pochodzący z biomasy polskiej zachowywał wysoką aktywność przez kilka cykli, podczas gdy katalizator otrzymany z biomasy francuskiej ulegał znacznie szybszej dezaktywacji. Autorka wiąże ten efekt między innymi z różnicami zawartości Mg i Zn oraz ich wymywaniem. Jednocześnie w reakcjach fosfa-Michaela i Knoevenagel–fosfa-Michael trwałość obydwu materiałów jest znacznie bardziej zbliżona. Jak Doktorantka tłumaczy tę różnicę? Czy decydujące znaczenie może mieć charakter poszczególnych substratów lub produktów i ich zdolność do wymywania albo blokowania określonych składników powierzchni katalizatora?

2) Skład ekokatalizatora wynika bezpośrednio ze składu biomasy *Arabidopsis halleri*, a ten zależy od miejsca wzrostu rośliny i warunków środowiskowych. Jak Doktorantka ocenia możliwość standaryzacji takiego katalizatora w przypadku przejścia od badań laboratoryjnych do jego przygotowywania w większej skali? Czy należałoby definiować minimalne lub optymalne zakresy zawartości Mg i Zn albo stosunek Mg/Zn zapewniający odpowiednią aktywność materiału?

3) Obliczenia DFT przeprowadzone dla reakcji hydrofosfonylowania wykorzystują uproszczony model centrum aktywnego oparty na klastrze MgO i uwzględniają podstawienie Zn w jego strukturze. Jest to uzasadnione ograniczeniami obliczeniowymi, ale rzeczywisty ekokatalizator jest materiałem znacznie bardziej złożonym. Które z pozostałych składników katalizatora mogą, zdaniem Doktorantki, wpływać na jego aktywność? Czy ich rola jest wyłącznie strukturalna, czy można zakładać ich bezpośredni udział w procesie katalitycznym?

4) Wyniki przedstawione w pracy wskazują, że podstawowym ograniczeniem reakcji fosfa-Michaela jest konieczność silnej aktywacji wiązania C=C. Dla 2-cykloheksenonu, nitrostyrenu czy akrylanu metylu warunki zoptymalizowane dla aryliidenomalononitryli nie były efektywne. Czy Doktorantka widzi możliwość rozszerzenia zakresu stosowalności katalizatora na mniej aktywne alkeny poprzez modyfikację samego materiału, zmianę stosunku Mg/Zn, temperatury lub innych parametrów reakcji?

5) W pracy wielokrotnie podkreślono możliwość regeneracji katalizatora poprzez ponowną kalcynację w temperaturze 550°C przez 6 godzin. Procedura ta skutecznie pozwala przywracać aktywność materiału, jednak jest procesem energochłonnym. Jak Doktorantka ocenia ten etap z punktu widzenia całociowego bilansu środowiskowego procesu? Czy rozważano łagodniejsze metody regeneracji materiału?

6) Jednym z argumentów przemawiających za praktycznym znaczeniem opracowanych metod jest ich skuteczne zwiększenie do skali gramowej. Czy zdaniem Doktorantki kolejnym etapem badań powinno być zwiększenie skali otrzymywania samego katalizatora i ocena powtarzalności jego składu pomiędzy różnymi partiami biomasy? Który etap – przygotowanie katalizatora czy prowadzenie samej reakcji organicznej – może stanowić największe wyzwanie przy dalszym skalowaniu?

7) W przypadku reakcji Knoevenagel–fosfa-Michael szczególnie interesująca jest zdolność Eco-MgZnOx do kierowania procesu w stronę produktu kaskadowego i ograniczania konkurencyjnej reakcji Pudovika. Jak Doktorantka interpretuje tę selektywność na poziomie powierzchni katalizatora? Czy można zakładać, że kondensacja Knoevenagla zachodzi na tyle szybko, że aldehyd zostaje przekształcony w akceptor Michaela przed efektywną hydrofosfonylacją, czy też istotną rolę odgrywa preferencyjna adsorpcja poszczególnych substratów na centrach aktywnych?

8) W części dotyczącej hydrofosfonylowania przedstawiono interesujące wyniki reakcji z optycznie czynnym H-fosfonianem, dla którego w odpowiednich warunkach uzyskano wyraźną diastereoselektywność. Sam Eco-MgZnOx nie jest oczywiście katalizatorem chiralnym. Jak Doktorantka tłumaczy obserwowaną poprawę diastereoselektywności w obecności materiału heterogenicznego i czy, jej zdaniem, funkcjonalizacja powierzchni takiego ekokatalizatora chiralnym modyfikatorem mogłaby stanowić interesujący kierunek dalszych badań?

Konkluzja

Reasumując, przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Poli Cybulskiej stanowi obszerne i wartościowe opracowanie dotyczące wykorzystania biomasy roślin hiperakumulujących metale do przygotowania heterogenicznych katalizatorów polimetalicznych oraz ich zastosowania w syntezie organicznej. Za szczególnie wartościowe uważam wykazanie, że materiał Eco-MgZnOx otrzymany z biomasy *Arabidopsis halleri* może być wykorzystany jako efektywny katalizator kilku różnych transformacji prowadzących do tworzenia wiązań C–P i C–C. Doktorantka wykazała jego aktywność w hydrofosfonylowaniu związków karbonylowych, kondensacji Knoevenagla i addycji fosfa-Michaela, a następnie wykorzystwała właściwości katalizatora w bardziej złożonej kaskadowej reakcji Knoevenagel–fosfa-Michael. Na podkreślenie zasługuje również sposób przeprowadzenia badań. Autorka nie ograniczyła się do wykazania aktywności otrzymanego materiału, lecz przeprowadziła systematyczną optymalizację procesów, badania zakresu substratowego, eksperymenty porównawcze z prostymi tlenkami, badania trwałości i możliwości ponownego wykorzystania katalizatora oraz próby zwiększenia skali reakcji. Szczególnie wartościowe jest połączenie wyników eksperymentalnych dotyczących hydrofosfonylowania z obliczeniami teoretycznymi, które pozwoliły zaproponować racjonalne wyjaśnienie synergistycznego działania centrów MgO i ZnO. Istotnym osiągnięciem pracy jest również wykazanie ograniczeń opracowanego układu katalitycznego, w tym wpływu zawady sterycznej, konieczności odpowiednio silnej aktywacji wiązania C=C oraz różnic w trwałości materiałów wynikających z pochodzenia biomasy. Świadczy to o krytycznym podejściu do uzyskanych wyników i pozwala właściwie określić zakres stosowalności opracowanych metod. W mojej ocenie cele postawione w rozprawie zostały zrealizowane. Przeprowadzone badania mają znaczną wartość poznawczą i stanowią interesujący wkład w rozwój ekokatalizy oraz metod syntezy związków fosforoorganicznych. Jednocześnie pokazują interesującą możliwość połączenia zagadnień związanych z fitogospodarowaniem terenów zanieczyszczonych metalami z otrzymywaniem materiałów o rzeczywistej wartości użytkowej w syntezie organicznej. Biorąc pod uwagę zakres wykonanych badań, sposób ich zaplanowania, analizę uzyskanych wyników oraz ich wartość naukową stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa doktorska mgr Poli Cybulskiej spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. W związku z tym wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Poli Cybulskiej do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

