



Dr hab. inż. Witold Gładkowski, prof. UPWr

Wrocław, 02.09.2026

Katedra Chemii Żywności i Biokatalizy

Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

Recenzja

pracy doktorskiej mgr inż. Poli Cybulskiej pt. *"Heterogeneous catalysts based on plant biomass accumulating metals: preparation and application in organic chemistry"*

Podstawą formalną opracowania recenzji była uchwała podjęta 10 czerwca 2026 przez Radę Naukową Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej. Oceny dokonano zgodnie z art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz.U. z 2024 r. poz. 1571)

Znaczenie tematyki pracy

Przedłożona do recenzji praca doktorska wpisuje się w nurt tzw. zielonej chemii. Głównym celem niniejszej rozprawy było bowiem opracowanie koncepcji ekokatalizy, rozumianej jako wykorzystanie biomateriałów pozyskanych z biomasy rośliny hiperakumulującej metale o nazwie rzodkiewnik Hallera (łac. *Arabidopsis halleri*) do otrzymania wydajnych, selektywnych oraz nadających się do recyklingu katalizatorów heterogenicznych. Badania te stanowią odpowiedź na rosnący deficyt i koszt metali używanych jako katalizatory w syntezie organicznej oraz potrzebę wdrożenia zrównoważonych, niskoodpadowych rozwiązań w syntetycznej chemii organicznej. W tym świetle temat pracy doktorskiej uważam za w pełni uzasadniony.

Ocena części formalnej

Recenzowana rozprawa ma formę bardzo obszernej monografii w języku angielskim. Składa się z 368 stron, zawierających 81 schematów, 48 tabel i 92 rysunki. Jej układ jest dość nietypowy. Rozpoczyna się streszczeniem w języku angielskim i polskim, pierwszy raz napotkanej przez recenzenta w tego typu opracowaniach przedmowy (ang. „Preface”) oraz



celów badawczych. Dopiero po tej części pracy podany jest spis treści. Kolejny fragment to bardzo obszerny wstęp, podzielony na dwa główne i szereg podrzędnych podrozdziałów. Kolejne cztery główne rozdziały zatytułowane są nazwami poszczególnych reakcji, którymi zajmowała się Doktorantka. Każdy skonstruowany jest identycznie, z obszernej części wstępnej a następnie opisu badań własnych obejmujących metodologię, omówienie wyników i dyskusję zakończoną wnioskami. Kolejna część pracy obejmuje osobny rozdział zatytułowany „Wnioski”, będący niejako rozszerzeniem dyskusji i wniosków przedstawionych uprzednio w czterech poprzedzających rozdziałach. Ostatnie części pracy obejmują opisy procedur syntetycznych i metod stosowanych w pracy a także opisy danych fizycznych i spektroskopowych uzyskanych produktów reakcji oraz spis literatury zawierający aż 503 pozycje. Jak więc można się zorientować, w pracy mieszają się ze sobą, a czasem niepotrzebnie dublują, poszczególne fragmenty dotyczące wstępu i przede wszystkim metodyki oraz wniosków, co sprawia, że jej lektura jest nieco utrudniona, choć trzeba przyznać, że wszystkie elementy wymagane w pracy doktorskiej są w niej zawarte, a nawigację po niej ułatwia dokładny spis treści.

Ocena części merytorycznej

W pierwszym z podrozdziałów wstępu Autorka dokonuje obszernego opisu organicznych związków fosforu, poczynając od ich klasyfikacji, opisu właściwości fizykochemicznych, poprzez ich szeroki wachlarz zastosowań aż do przykładów wykorzystania w syntezie organicznej. Omówione zostały także przykłady zastosowań związków fosforoorganicznych, w szczególności fosfin, jako katalizatorów w reakcjach chemicznych.

W drugim obszernym podrozdziale opisano główne przyczyny, które legły u podstaw opracowania koncepcji zielonej chemii, która opiera się na dwunastu podstawowych zasadach, projektowania bezpieczniejszych, bardziej wydajnych i przyjaznych dla środowiska produktów oraz procesów. Zasady te kładą nacisk na zapobieganie powstawaniu odpadów, wykorzystywanie odnawialnych surowców, projektowanie procesów pod kątem efektywności energetycznej oraz unikanie stosowania toksycznych rozpuszczalników. Dziewiąta zasada zielonej chemii dotyczy katalizy, która zastępuje zużywające się reagenty stechiometryczne i jest kluczowym narzędziem do minimalizacji odpadów i redukcji śladu węglowego.



Ze względu na powszechność stosowania katalizatorów metalicznych, Autorka scharakteryzowała globalne problemy wynikające z uszczuplania się zasobów metali, rosnących nakładów finansowych na ich wydobycie oraz destrukcyjnego wpływu wydobycia metali na środowisko. Jako ekologiczne i ekonomiczne rozwiązanie tych problemów przedstawiono koncepcję zarządzania procesami fitoremediacji (ang. *phytomanagement*) będącą alternatywą dla inwazyjnych praktyk inżynierskich.

Następnie Autorka zaprezentowała innowacyjną ideę ekokatalizy, wpisującą się w rygorystyczne wymagania i zasady zielonej chemii. Opiera się ona na niezwyklej zdolności niektórych roślin, tzw. metalofitów do rozwoju w trudnych warunkach glebowych poprzez hiperakumulację kationów metali, takich jak cynk, nikiel, miedź, mangan, kobalt czy pallad. Biomasa pozyskana z tych roślin jest następnie bezpośrednio wykorzystywana jako katalizator w syntezie organicznej, stanowiąc innowacyjne podejście w opracowaniu zrównoważonych procesów chemicznych i pozwalając na jednoczesną rekultywację podłoża skażonych pierwiastkami ciężkimi. Następnie Autorka podała przykłady zastosowań ekokatalizatorów zawierających miedź, mangan i cynk w syntezie organicznej.

Końcowy podrozdział części wstępnej poświęcono gatunkowi *Arabidopsis halleri* pełniącym funkcję modelowego hiperakumulatora cynku oraz kadmu (Zn/Cd), szczegółowo opisując molekularne i komórkowe mechanizmy odpowiedzialne za pobieranie, transport oraz bezpieczne magazynowanie jonów metali w jego tkankach.

Będąc pod dużym wrażeniem bogactwa informacji przekazanej w części wstępnej i wysoko oceniając tą część pracy, zauważyłem kilka błędów merytorycznych i edytorskich. Podsumowaniem części dotyczącej przeglądu związków fosforoorganicznych jest Schemat 5, w dużej mierze skopiowany z publikacji nr 33, jednak zawierający kilka błędów we wzorach i nazwach poszczególnych grup związków, co ma też odzwierciedlenie w tekście. Jako osoba niezajmująca się na co dzień chemią związków fosforowych, prosiłbym o korektę tego Schematu, co pozwoliłoby na pełne podsumowanie klasyfikacji związków fosforoorganicznych i rozwianie wszelkich wątpliwości. Zauważyłem również kilka błędów we wzorach związków przedstawionych na schematach i rysunkach (wzory betametazonu i deksametazonu na Rysunku 6, produktu reakcji Hantzsch na schemacie 31, aminy na schemacie 22, produktu w tabeli 15,



błędny podpis (*R*)-izopulegol na schemacie 33 przy trzech centrach stereogenicznych tego związku). Błędy pojawiły się też w podpisach pod schematami lub odniesieniach do nich (podpisy pod schematem 25, 45, odniesienie na str.86 powinno dotyczyć schematu 30 a nie 27, schematy 26 i 28 są identyczne). W tabeli 12 powinny być wzory odpowiednich aldehydów a nie fenoli. Mam też wątpliwość, czy związki pokazane na schemacie 29 i tabeli 9 to na pewno etery alkilowo-arylowe?

Wspólną częścią wszystkich opisanych rozdziałów opisujących pracę własną Doktorantki było otrzymanie dwóch polimetalicznych ekokatalizatorów o skrócie Eco-MgZnOx z biomasy modelowego hiperakumulatora cynku, rośliny *Arabidopsis halleri*, pozyskanej z terenów zanieczyszczonych w Polsce i we Francji. Początkowe badania obejmowały otrzymanie katalizatorów w procesie kontrolowanej obróbki termicznej i charakterystykę ich właściwości strukturalnych, a także określenie składu chemicznego oraz identyfikację obecności faz synergistycznych odpowiedzialnych za aktywność katalityczną. Zaawansowane analizy fizykochemiczne wykazały, że otrzymane materiały są kompozytami zawierającymi fazy tlenku magnezu i tlenku cynku osadzone w matrycy węglanowej. Następnie wytworzone dwa preparaty były testowane jako katalizatory w reakcjach hydrofosfonylowania aldehydów (reakcja Pudovika), kondensacji Knoevenagela, addycji fosfa-Michaela a także kaskadzie reakcji obejmującej kondensację Knoevenagela i następującą po niej addycję fospha-Michaela. W każdej z wymienionych reakcji Autorka starała się dobrać optymalne warunki z udziałem modelowych substratów, porównując uzyskane wyniki z wynikami reakcji katalizowanych przez komercyjnie stosowane katalizatory oraz przebiegających bez udziału katalizatora, a następnie określała zakres zastosowania testowanych układów reakcyjnych stosując szeroki wachlarz substratów. Badana była również możliwość ich wielokrotnego użycia oraz zwiększenia skali reakcji. Stopień konwersji substratów określano na podstawie analiz NMR, głównie ^{31}P NMR a w przypadku kondensacji Knoevenagela ^1H NMR.

W ramach badań pierwszej z omawianych reakcji Autorka wykazała, że uzyskane preparaty są wydajnymi i trwałymi katalizatorami heterogenicznymi w reakcji hydrofosfonylowania szerokiej gamy aldehydów aromatycznych, heteroaromatycznych i alifatycznych fosfonianami dialkilowymi, dając odpowiednie α -hydroksyfosfoniany, zazwyczaj



ze stopniem przereagowania sięgającym 95–100% i wysoką czystością. Najmniej reaktywne, zgodnie z przypuszczeniami, okazały się w tej reakcji ketony. Optymalne warunki procesu obejmują reakcje bez udziału rozpuszczalnika, w umiarkowanej temperaturze (50–70°C) oraz przy niewielkim dodatku katalizatora (około 5–10 mol% w przeliczeniu na Zn).

Autorka potwierdziła dwufunkcyjny charakter katalizatorów Eco-MgZnOx. Współistnienie zasadowych centrów MgO oraz kwasowych centrów Lewisa ZnO w obrębie mieszanej fazy tlenkowej Mg(Zn)O umożliwia jednoczesną aktywację nukleofila fosforowego i elektrofila karbonylowego. Ten efekt kooperatywny skutkuje znacznie wyższą aktywnością katalityczną w porównaniu z tlenkami jednoskładnikowymi lub ich mieszaninami fizycznymi. Proponowany mechanizm katalityczny, poparty obliczeniami DFT, wyjaśnia obserwowaną synergę oraz wysoką wydajność reakcji. Katalizatory wykazały ponadto dobrą stabilność i możliwość ponownego użycia. Po prostym odzyskaniu i regeneracji termicznej mogły być wykorzystywane w kolejnych cyklach reakcyjnych z jedynie niewielkim spadkiem aktywności. Katalizator pochodzący z Polski okazał się bardziej trwały przy wielokrotnym użyciu niż jego francuski odpowiednik, co przypisano wyższej początkowej zawartości magnezu i cynku. Jako główną przyczynę dezaktywacji katalizatorów zidentyfikowano zjawisko ługowania (wmywania) aktywnych jonów metali przez produkty reakcji, które działają jako silne chelatory. Reakcję hydrofosfonylowania pomyślnie przeskalowano do skali gramowej bez spadku wydajności, co potwierdza potencjał aplikacyjny opracowanej metody.

Testowane katalizatory okazały się również bardzo efektywne w reakcjach kondensacji Knoevenagela, przeprowadzonych na modelowych układach z udziałem aldehydu benzoowego i malononitrylu oraz aldehydu benzoowego i cyjanooctanu etylu. Całkowite stopnie konwersji osiągnięto po 2 h reakcji prowadzonych bez rozpuszczalnika, w 70 °C, przy użyciu katalizatorów zawierających 5 mol% Zn. Oba stosowane katalizatory zostały ponownie użyte w czterech kolejnych cyklach reakcji, jak również zastosowane skali prowadzącej do otrzymania ok. 1 g otrzymanego produktu, w obu eksperymentach zachowując 97-99% konwersji substratu. Autorka zbadała także specyficzność substratową stosowanych katalizatorów, testując je na szerokim panelu aldehydów aromatycznych, alifatycznych i heteroaromatycznych i uzyskując bardzo wysokie stopnie konwersji (>90%, najczęściej 99%),



Równie wartościowe wyniki osiągnęła Doktorantka w reakcji addycji fosfa-Michaela fosfonianu dietylowego do benzylidenomalononitrylu oraz 2-cyjano-3-fenyloakrylanu etylu, uzyskując prawie 100% konwersji w warunkach reakcji identycznych jak w przypadku omawianej wcześniejszej kondensacji Knoevenagela. Wyraźnie mniejsze stopnie konwersji osiągnięte zostały z udziałem jako katalizatorów komercyjnie dostępnych tlenków metali i ich mieszanin, wykazano również bardzo negatywny wpływ rozpuszczalników takich jak octan etylu, toluen, metanol czy chlorku metylenu na wydajność reakcji. Podobnie jak w przypadku kondensacji Knoevenagela, reakcja zachowała bardzo wysoki stopień konwersji po przeniesieniu jej na skalę gramową, a zastosowane ekokatalizatory mogły być użyte czterokrotnie bez znaczącego obniżenia wydajności. Jednocześnie Doktorantka wskazała ograniczenia substratowe stosowanych katalizatorów. Tolerowały one szeroki zakres pochodnych nitrylowych kwasu malonowego, a spośród fosfonianów jedynie zastosowanie estrów izopropylowych czy butylowych skutkowało stosunkowo niewielkim zmniejszeniem konwersji do poziomu 80-87%. Najważniejszym ograniczeniem reakcji była budowa aktywowanego alkenu – zarówno benzylidenomalonian dietylowy (Tabela 38) jak i akceptory Michaela niebędące pochodnymi kwasu malonowego, w tym te uważane za wysoce reaktywne (np. nitrostyren czy keton metylowo-winyłowy) nie ulegały reakcji lub reagowały ze znacznie niższym stopniem konwersji (9-45%, Tabela 41).

Ostatnim etapem badań było wykorzystanie testowanych ekokatalizatorów w tandemowej reakcji Knoevenagela-phospha-Michaela. Wykorzystując fakt, że ustalone wcześniej doświadczalnie optymalne warunki kondensacji Knoevenagela i addycji fosfa-Michaela były identyczne, Doktorantka zastosowała najpierw dwuetapowy wariant procesu, przeprowadzając kondensację benzaldehydu i malononitrylu z udziałem ekokatalizatorów, a po 2 godzinach dodając do mieszanin reakcyjnych fosforan dietylowy celem przeprowadzenia reakcji fosfa-Michaela i otrzymania końcowego produktu. Osiągnięto 100% konwersji substratu przy jednoczesnym braku produktu hydrofosfonylowania aldehydu w konkurencyjnej reakcji Pudovika, która mogłaby prowadzić do obniżenia wydajności głównego produktu. Zachęcona tymi wynikami Doktorantka w kolejnym etapie badań przeprowadziła cały proces jednoetapowo (ang. „one-pot”) dodając jednocześnie wszystkie trzy reagenty w obecności ekokatalizatora



i przedłużając czas reakcji do 5h. Choć w tym wariancie konwersja była nieco niższa (93-99%), wciąż obserwowano 100%-owa selektywność reakcji. W kolejnych eksperymentach Doktorantka standardowo dobierała optymalne warunki reakcji pod kątem temperatury, rozpuszczalnika, ilości ekokatalizatora i czasu reakcji, porównując otrzymane wyniki z wariantami reakcji bez użycia katalizatora, jak również z użyciem komercyjnie dostępnych tlenków magnezu i cynku, ich mieszanin oraz węglanu wapnia. Doktorantka wywnioskowała, że początkowe warunki reakcji były najlepsze dla osiągnięcia maksymalnej konwersji i selektywności procesu, choć z Tabeli 45 wynika, że skrócenie czasu reakcji do 3 h nie wpływa na zmniejszenie stopnia konwersji.

W kolejnej reakcji modelowej zamiast nitrylu kwasu malonowego zastosowano mniej reaktywny cyjanooctan etylu, co skutkowało obniżeniem stopnia konwersji do ok. 90%. Przeprowadzony eksperyment wykazał możliwość odzysku i pięciokrotnego użycia tego samego katalizatora, który po piątym cyklu wciąż pozwalał na uzyskanie stopnia konwersji na poziomie 95–97%. Z kolei reakcja w skali ok. 1 g pozwoliła uzyskać 98–99% konwersji oraz 96% wydajności izolowanej, co świadczy o dobrej skalowalności procesu. Badania nad specyficzną substratową wykazały, że w tym przypadku budowa aldehydu ma duże znaczenie; w większości przypadków stopnie konwersji były wyraźnie niższe niż dla modelowego benzaldehydu, który to fakt Doktorantka wystarczająco nie podkreśliła przy omówieniu wyników. Z kolei w grupie substratów z grupy fosfonianów obserwowano wysokie stopnie konwersji i raczej wysokie wydajności, lecz mniejszą selektywność reakcji, zwłaszcza w przypadku przestrzennie rozbudowanych fosfonianów jak fosfonian difenyłowy.

Podsumowując całość badań, dzięki zdolności *A. halleri* do hiperakumulacji metali Doktorantka pozyskała z jego biomasy ekologiczne, heterogeniczne katalizatory polimetaliczne Eco-MgZnOx. Wykazały one wysoką wydajność i selektywność w czterech typach reakcji tworzenia wiązań C–C oraz C–P. Ich przewaga nad mniej efektywnymi katalizatorami jednoskładnikowymi wynika z obecności kwasowych i zasadowych centrów aktywnych, umożliwiających działanie dwufunkcyjne. Układy te pozwalają na szybką, pełną konwersję szerokiego spektrum substratów w łagodnych, bezrozpuszczalnikowych warunkach (50–70°C) oraz zapewniają powtarzalność reakcji w skali gramowej. Ponadto wyróżniają się wysoką



trwałością i łatwością odzysku. Katalizatory te stanowią praktyczną, ekologiczną alternatywę dla klasycznych układów katalitycznych w chemii związków fosforu, a opracowana koncepcja ekokatalizy skutecznie odpowiada na wyzwania ekonomiczne i środowiskowe związane z wykorzystaniem metali. Spójne połączenie fitozarządzania z katalizą tworzy zrównoważony proces, który wpisuje się w dziewiątą zasadę zielonej chemii.

W trakcie realizacji badań mgr inż. Pola Cybulska wykazała się również znajomością technik stosowanych w syntezie organicznej, w tym metod oczyszczania i analizy produktów reakcji. Zaplanowała i przeprowadziła szeroki wachlarz badań z zastosowaniem otrzymanych przez siebie katalizatorów, a uzyskane wyniki omówiła pod kątem stopnia konwersji, wydajności i selektywności reakcji. Otrzymała ok. 60 związków, które oczyściła i zidentyfikowała ich budowę posługując się spektroskopią w zakresie NMR, a także wysokorozdzielczą spektrometrią mas (HRMS), a dla niektórych z nich wyznaczając również temperatury topnienia.

Do tej części badań mam kilka uwag, których uwzględnienie być może będzie pomocne przy ich przyszłym opublikowaniu w czasopiśmie. Omówienie wyników badań własnych przez Autorkę mogłoby być szersze i niepodzielone między poszczególne rozdziały a sekcję „Wnioski”, kosztem zmniejszenia części wstępnych przed każdym z rozdziałów 2-5. Wyniki zawarte w tabelach nie zawsze są przedstawione w sposób jasny, czasem brak liter wskazanych w podpisach pod tabelami wskazujących na warunki reakcji, a przytaczane w tekście wartości nie zawsze są identyczne z tymi zawartymi w tabelach. W pkt. 3.4.3 dotyczącym możliwości ponownego użycia katalizatora zbędna jest kolumna dotycząca reakcji niekatalizowanej, natomiast w pkt. 3.4.4 w tekście mowa jest o ilości 4,6 mmol substratów, a w podpisie pod tabelą 35 widnieje 6,4 mmol. Zauważyłem powtórzenia schematów (np. schemat 3), rysunków (np. rysunek 44) czy tabel (np. tabela 27 i 30). Tabela 39 powinna być w podrozdziale 4.4.3 a nie 4.4.4, w podrozdziale 4.4.3 jest też błędne odniesienie do rysunku 8. Schemat 77 nie przedstawia drugiego etapu tandemowego procesu, tylko całą reakcję Konevenagela i phospho Michaela, natomiast rysunki 67 i 68 podpisane są błędnie jako przedstawiające zakres substratowy w odniesieniu do związków karbonylowych. W podrozdziale 3.4.5 Autorka pisze, że jako substrat obok szeregu aldehydów zastosowała jeden keton, tymczasem z budowy produktów na rysunku 53 można się doszukać dwóch. Z kolei związek **8i** na rysunku 67 nie jest substratem orto-

alkoksylowym, lecz zawiera pierścień furanowy, a wśród związków heteroaromatycznych na rysunku 82 znajdujemy produkt reakcji 2-tiofenokarbonydu (**8g**) a nie aldehydu benzotiofenowego. Nawiasem mówiąc, przedstawienie zakresu stosowalności testowanych reakcji byłoby czytelniejsze, gdyby podano substraty, a nie same produkty reakcji.

W kontekście uzyskanych wyników nasunęły mi się następujące kwestie do przedyskutowania:

1. W opisie metodyki należałoby dokładniej podać szczegóły procedury izolowania produktów, tj. dokładny skład mieszaniny rozpuszczalników użytych do krystalizacji uzyskanych związków czy też skład fazy ruchomej w preparatywnej chromatografii TLC. Niektóre przytoczone widma oczyszczonych produktów wskazują na ich bardzo wysoką czystość (np. **11a**), inne wskazują na znacznie mniejszy jej stopień (np. dla związku **8i**). Jest to powszechny problem w syntezie organicznej; warto więc zadać pytanie, czy zastosowanie alternatywnych metod oczyszczania, np. zautomatyzowanej chromatografii typu *flash*, mogłoby go rozwiązać?

2. Czy uzyskane związki były nowe? Jeśli nie, powinno się to zaznaczyć przy opisie ich stałych fizykochemicznych. Opisy widm NMR niektórych związków są podane dwukrotnie, a generalnie we wszystkich brakuje mi dokładnego przypisania poszczególnych sygnałów do odpowiednich atomów wodoru i węgla. Autorka posiada tę umiejętność, o czym świadczy omówienie przykładowych widm w części dyskusyjnej. Charakterystykę wielu związków należałoby również uzupełnić o wyznaczone eksperymentalnie i literaturowe temperatury topnienia.

3. Stopnie konwersji Autorka wyznaczała na podstawie analiz NMR surowych mieszanin reakcyjnych. W przypadku reakcji z udziałem fosfonianów zastosowanie spektroskopii ^{31}P NMR nie budzi wątpliwości, choć Autorka niepotrzebnie komplikuje obliczenia na str. 249, gdzie wystarczy podzielić sumę całek produktów przez sumę całek produktów i substratu. Natomiast określenie stopnia konwersji w reakcji Knoevenagela na podstawie widm ^1H NMR w sposób opisany na stronach 185-187 jest bardziej skomplikowane z uwagi na możliwe nakładanie się sygnałów aromatycznych od wyjściowego aldehydu i produktu reakcji czy wspomniany przez Autorkę czas relaksacji protonu aldehydowego. Chciałbym się w świetle tego dowiedzieć, w jaki



sposób Autorka określała np. konwersję w reakcji acetonu z malononitrylem prowadzącej do otrzymania produktu **6h** i czy znane są inne niż spektroskopia NMR metody wyznaczania stopnia konwersji w analizowanych reakcjach?

4. Kontrowersje budzi opis wyników reakcji, w której powstawały mieszaniny diastereoizomerów. Określenie „Ratio” w tabeli 28 i tekście rozumiem jako stosunek diastereoizomerów (*diastereomeric ratio, dr*) ponieważ określa proporcję między diastereoizomerami powstałymi w reakcji benzaldehydu z optycznie czynnym fosfonianem. Podano sposób wyznaczania tego parametru na podstawie ^{31}P NMR. Podpis pod tabelą sugeruje, że mówimy o stosunku głównego izomeru do izomeru będącego w mniejszej ilości (*major:minor*), zatem pierwsza wartość powinna być większa od drugiej, a w tabeli podano wartości odwrotne. Czy wyniki podane w eksperymencie 9 w tabeli 28 czyli $dr = 1:0$ oznaczają, że powstawał w tym przypadku tylko jeden diastereoizomer? Czy wiadomo z poprzednich badań, jaką konfigurację ma nowo powstałe centrum chiralności w głównym powstałym diastereoizomerze i co powoduje, że tworzy się on w przewadze? W rozdziale „Wnioski” na stronie 265 Autorka, opisując wpływ trietyloaminy na przebieg reakcji, Autorka podała, że w tym przypadku powstaje „mieszanina prawie racemiczna” (*nearly racemic mixture*). Proszę o wyjaśnienie, co dokładnie miała na myśli.

Omawiając reakcję fosfa-Michaela (tabela 38), Autorka opisuje powstawanie diastereoizomerów w reakcji diestru kwasu benzyldenomalonowego z fosfonianem dietylu, podczas gdy moim zdaniem produkt ten posiada tylko jedno centrum stereogeniczne. Z kolei w tabeli 37, dotyczącej powstania produktu zawierającego dwa centra chiralności, kwestia ta została całkowicie pominięta. Proszę również o dokładne wskazanie centrów chiralności w cząsteczce fosfonianu **9a**, które skutkują obecnością dwóch sygnałów dla tego związku na widmie ^{31}P NMR (rysunek 81).

5. Dlaczego jako jeden z komercyjnie dostępnych katalizatorów testowano tlenek wapnia lub węglan wapnia, skoro za przebieg katalizy odpowiedzialne były metale takie jak magnez i cynk?

6. Mam też kilka pytań dotyczących wyników przedstawionych w tabeli 41. Dlaczego jako substrat zastosowano nieaktywowany alken taki jak cykloheksen? Według mnie znacznie



lepszym przykładem modelowego mniej reaktywnego substratu byłby nitryl kwasu cynamonowego. Czym wytłumaczyć brak reakcji lub niskie stopnie konwersji tak reaktywnych substratów jak np. nitrostyren czy keton metylowo-winyłowy i czy dla tych substratów przeprowadzono reakcje z użyciem komercyjnych katalizatorów np. tlenków metali?

Ostatnie pytanie dotyczy planów publikacyjnych Doktorantki. Z informacji zawartej w Przedmowie wynika, że część badań została już opublikowana w czasopiśmie *Molecules*. Czy planowane jest opublikowanie również pozostałych wyników? Niewątpliwie warto to zrobić, ponieważ stanowią one wartościowy materiał naukowy.

Podsumowanie

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca prezentuje dużą wiedzę teoretyczną kandydatki w dyscyplinie nauki chemiczne oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Stanowi również interesujące, oryginalne rozwiązanie w problemu naukowego z zakresu zielonej chemii spełniając wymogi określone w art. 187 ustawy z 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz.U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). W związku z tym wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie pani mgr inż. Poli Cybulskiej do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

[Redacted signature]

