



dr hab. Magdalena Rapp
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu
magdrapp@amu.edu.pl

Poznań, 11 września 2022 roku

RECENZJA

Pracy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Brol

pt.: „**Jony 1-fosfonoalkilowe jako reaktywne intermediały w reakcjach heterolizy wiązania węgiel-heteroatom**”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Anny Brol została wykonana w Katedrze Chemii Fizycznej i Kwantowej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem Pana prof. PWr dr. hab. inż. Tomasza K. Olszewskiego. Praca doktorska skupia się nad zastosowaniem wybranych kwasów alkilofosfonowych jako prekursorów soli stanowiących potencjalne źródło jonów 1-fosfonoalkilowych. Związki fosforoorganiczne posiadają zróżnicowane właściwości użytkowe, mogą być wykorzystane jako inhibitory korozji i kamienia kotłowego, katalizatory licznych reakcji chemicznych czy kompleksony, nierzadko posiadają interesującą aktywność biologiczną. Z tematyką tą, fascynującą wielu chemików na całym świecie, związany jest od wielu lat promotor pracy.

Praca doktorska dotyczy syntezy oraz użycia wybranych kwasów 1-aminoalkilofosfonowych do syntezy soli *N,N*-dialkilo-*N*-(1-fosfonoalkilo)amoniowych, *N,N,N*-trialkilo-*N*-(1-fosfonoalkilo)amoniowych oraz soli 1-fosfonoalkanodiazoniowych stanowiących dogodnie związki modelowe do badań heterolizy wiązań pomiędzy atomem węgla a atomem azotu lub fosforu. Co więcej, istotne było także określenie trwałości badanych związków w warunkach prowadzonych reakcji (warunki kwaśne lub zasadowe), w związku z ich potencjalnym zastosowaniem. Ponadto, określono reaktywność odpowiednich soli 1-fosfonoalkilooksoniowych, otrzymanych z kwasów 1- hydroksyalkilofosfonowych, w reakcjach z zakładanym udziałem jonów 1-fosfonoalkilowych jako reaktywnych intermiediatów.

Efektom pracy były wyniki opublikowane w formie oryginalnej publikacji o zasięgu międzynarodowym z listy *Journal Citation Reports*, stanowiącej także część wyników zawartych w jednym z rozdziałów przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej (*Organic Biomolecular Chemistry* IF 3,89), w której Doktorantka była także pierwszą Autorką. Należy także wspomnieć, że Doktorantka jest jeszcze współautorką sześciu publikacji (jeszcze jednej w *Organic Biomolecular Chemistry*, jednej w *Tetrahedron* IF 2,457 oraz w sumie trzech publikacji w języku polskim w czasopismach *Ochrona przed korozją* oraz *Przemysł Chemiczny*), przy czym dwa razy jej nazwisko występuje jako pierwsze. Pani mgr inż. Anna Brol jest także współautorką siedmiu patentów oraz 7 zgłoszeń patentowych.

Ocena pracy

Treść pracy odpowiada tematowi określoneemu w tytule. Praca w postaci jednotomowego opracowania zawiera 406 ponumerowanych stron i obejmuje siedem rozdziałów. W pierwszym z nich, będącym jednocześnie wprowadzeniem, zawarte jest także uzasadnienie podjęcia badań oraz sprecyzowany cel pracy doktorskiej (str. 9-36). Następnie, praca zawiera cztery ułożone tematycznie części: rozdział 2 (str. 37-69), rozdział 3 (str. 71-96), rozdział 4 (str. 97-140), rozdział 5 (str. 141-169). Każdy z rozdziałów skupiony jest na jednym zagadnieniu, w ramach danej tematyki zawiera wprowadzenie, omówienie danych zawartych w literaturze fachowej, opis przeprowadzonych badań własnych i ich dyskusję wraz z odniesieniem się do odpowiednich artykułów naukowych, podsumowanie oraz wnioski. W następnym rozdziale (rozdział 6) zawarte są wnioski końcowe (str. 171-175). W dalszej części przedstawiona jest stanowiąca rozdział 7 część eksperymentalna (str. 177-383). Całość zamykają spis cytowanej literatury i przypisy (str. 385-402) oraz informacje o Autorce obejmujące dane dotyczące prowadzonych zajęć ze studentami, opieki nad dyplomantami, informację o stażu naukowym oraz dorobek naukowy (str. 403-406). Ponadto, w pracy znajduje się także streszczenie pracy w języku polskim i angielskim oraz spis treści. Taki układ pracy pozwala właściwie, w sposób przejrzysty i logiczny zaprezentować przeprowadzone badania i uzyskane wyniki.

Pierwszy rozdział pracy wprowadza czytelnika w tematykę jonów karbeniowych, omawia ich podział, otrzymywanie, dowody na ich istnienie, a także ich reakcje i czynniki stabilizujące związane z budową oraz wpływem podstawników, ze szczególnym omówieniem wpływu grup fosforoorganicznych tj. dialkilofosfinowych czy fosfonowych. Znajduje się w nim także uzasadnienie celowości badań w omawianej pracy doktorskiej.

W tej części pracy Autorka nie uniknęła kilku drobnych błędów lub określeń, które są zredagowane w sposób za mało precyzyjny. Poniżej zamieszczam moje uwagi:

- Na str. 22 (oraz w innych rozdziałach pracy): „jon karbeniowy [...] może ulegać reakcjom *eliminacji protonu*”. Zgadza się, że w wyniku reakcji eliminacji może powstać związek nienasycony, np. zawierający wiązanie podwójne alken, ale powstaje również halogenowodor jeżeli prowadzona była dehydrohalogenacja lub woda jeżeli mamy do czynienia z dehydratacją.
- Str. 26 (oraz w innych rozdziałach pracy): Osobiście wolę sformułowanie „grupa *dostarczająca elektrony*” zamiast „grupa *elektronodonująca*”.
- Mało precyzyjnie ustawiony szereg jonów karbeniowych uszeregowanych odpowiednio pod względem stabilności (str. 27). Czy *każdy* karbokation benzylowy jest bardziej stabilny od trzeciorzędowego jonu karbeniowego? Czy można tak uogólnić? Prosiłabym Autorkę pracy o doprecyzowanie.
- Czy obie struktury produktów na schemacie 28 (str. 30) są prawidłowe?

Kolejny rozdział pracy doktorskiej związany jest z syntezą kwasów 1-[bis(fosfonometylo)amino]alkilofosfonowych, 1-[alkilo(fosfonometylo)amino]alkilofosfonowych oraz 1-(dialkiloamino)alkilofosfonowych, które były zastosowane do zbadania heterolitycznego rozszczepienia wiązania C-N w potencjalnych solach *N,N*-dialkilo-*N*-(1-fosfonoalkilo)amoniowych. Po krótkim przeglądzie metod otrzymywania pochodnych kwasów aminoalkilofosfonowych, w omawianej części znajdują się wyniki związane z fosfonometylowaniem serii kwasów aminoalkilofosfonowych zawierających we fragmencie alkilofosfonowym różne podstawniki takie jak grupę metylową, izopropylową, fenyłową, dwie grupy metylowe lub grupę metylową i fenyłową oraz ich podstawionych na atomie azotu *N*-Me lub *N*-Bu lub *N*-Bn pochodnych. Otrzymane związki zostały zbadane pod kątem możliwości utworzenia jonu 1-fosfonoalkilowego na skutek rozszczepienia wiązania węgiel-azot (w kwasie chlorowodorowym). Zastosowanie analizy widm ³¹P NMR mieszanin reakcyjnych pozwoliło na określenie przebiegu badanych reakcji. Okazało się, że w badanych reakcjach, w zależności od podstawników w głównym łańcuchu węglowym kwasów

1-[bis(fosfonometylo)amino]alkilofosfonowych, nie następuje utworzenie jonu 1-fosfonoalkilowego, zamiast tego następuje rozpad wiązania C-P i powstaje kwas nitrylotris(metylofosfonowy) jako główny produkt. W przypadku zastosowania związku z podstawnikiem fenylowego udało się również zarejestrować widma ^{31}P NMR trwalszego niż w pozostałych przypadkach kwasu [bis(fosfonometylo)amino](fenylo)metylofosfonowego **6i**. W przypadku kwasów [alkilo(fosfonometylo)amino]fenylometylofosfonowych, trwałość produktów fosfonometylowania w środowisku HCl związana jest z rodzajem grupy związanej z atomem azotu. Ponadto wyizolowane zostały kwas [fosfonometylo(metylo)amino]fenylometylofosfonowy oraz kwasy alkilobis(metylofosfonowe), chociaż dla związku **35c** nie podano z jaką wydajnością udało się go otrzymać. W dalszej części rozdziału zawarte są wyniki związane z syntezą kwasów 1-(dialkiloamino)alkilofosfonowych z zastosowaniem hydrolizy odpowiednich estrów etylowych tych kwasów lub *N*-metylowania kwasów z użyciem paraformaldehydu i kwasu mrówkowego. Otrzymane związki zostały dobrze scharakteryzowane spektroskopowo, ale chociaż zostały otrzymane w formie krystalicznej nie zauważyłam oznaczonej dla nich temperatury topnienia. Jaki był tego powód?

Doktorantka stwierdziła także, że są one bardzo stabilne w trakcie ogrzewania z HCl i z nielicznymi wyjątkami (chodzi o związki **24j,24o-q**) nie ulegają rozpadowi. Dla zaobserwowanych produktów reakcji zostały zaproponowane odpowiednie mechanizmy reakcji.

W tym miejscu prosiłabym o uzasadnienie zastosowania związku **8a** do badań tworzenia jonu 1-fosfonoalkilowego, podczas gdy zapewne lepszym kandydatem byłby związek z dwoma pierścieniami aromatycznymi, a jeszcze lepszy z pierścieniami zawierającymi grupę(grupy) dostarczające elektrony.

Poproszę także o wyjaśnienie następujących kwestii:

- Czy w mechanizmie przedstawionym na schemacie 68 (str. 59) przed produktem pośrednim **22** można zaproponować występowanie produktu z przyłączonym do atomu azotu protonem (czyli *de facto* sól)? Jak wtedy wyglądałby przemieszczenie protonu oraz odpowiednich par elektronów w następnym etapie mechanizmu? Jakie mogą być wartości pK_a grup aminowych w kwasach aminoalkanofosfonowych? Dodatkowo, czy w mechanizmie przedstawionym na schemacie 81 (str. 65) podobnie jak wcześniej, możliwe jest wcześniejsze przyłączenie protonu do atomu azotu w produkcie pośrednim **39**? Czy dla reakcji przedstawionej na schemacie 82 może być również zaproponowany inny mechanizm?
- Skąd się wziął rozdział 0 (str. 42)?
- Jakie były inne źródła azotu w reakcji przedstawionej na schemacie 54 (str. 49), skoro suma wydajności produktów jest większa niż 100 %?
- Proszę o wytłumaczenie sformułowania: „*przeszkodzony sterycznie ester 34c*” (str. 53)
- Do tej części mam też pytania dotyczące części eksperymentalnej- dla związku **24t**- jakie są zakresy wartości przesunięcia chemicznego w widmie ^1H NMR? Jaka jest wartość stałej sprzężenia spinowo-spinowego dla sygnału o wartości δ 55.58? Czy wartość J odpowiada sprzężeniu się geminalnie położonych atomów C oraz P?
- Str. 50 (i dalej w pracy) Bardziej prawidłowe jest sformułowanie w widmie ^{31}P NMR danego związku niż *na* widmie. Można także powiedzieć na podstawie widma...

W rozdziale 3 Doktorantka omawia na początku reakcje czwartorzędowych soli amoniowych, dalej poświęcony jest syntezie i badaniu reaktywności soli *N,N,N*-trialkilo-*N*-(1-fosfonoalkilo)amoniowych w środowisku kwaśnym lub dla wybranych związków, w środowisku zasadowym. Jako dogodną drogę syntezy tytułowych soli czwartorzędowych Autorka wybrała reakcje estrów kwasów fosfonowych zawierających fragment aminy trzeciorzędowej, z odpowiednimi czynnikami alkilującymi, po czym przeprowadziła estry w kwasy fosfonowe. Alternatywnie, wyczerpujące *N*-alkilowanie kwasów 1-aminoalkilowych i hydroliza powstałej mieszaniny kwasów i monoestrów pozwoliły na otrzymanie 15 soli *N,N,N*-trialkilo-

N-(1-fosfonoalkilo)amoniowych z wydajnościami od 40-88% (oraz betainy w przypadku związku **12p**). Opis tych podejść do syntezy związków docelowych wskazuje na biegłość Doktorantki w zakresie syntezy organicznej. Otrzymane sole, w większości przypadków, okazały się związkami stabilnymi w roztworze HCl. Jedyne wyjątek stanowiła mieszanina soli *N,N,N*-trimetyloamoniowych kwasu 3-amino-3-fosfonopropanowego oraz pochodnej fosfonomonoestrowej, które pod wpływem HCl przekształcały się w kwas (*E*)-3-fosfonoakrylowy. Sole *N,N,N*-trialkilo-*N*-(1-fosfonoalkilo) amoniowe zostały także przebadane pod kątem ich reaktywności w środowisku zasadowym (NaOH w wodzie). Większość substratów była w tych warunkach stabilna. Do wyjątków należały podstawione pochodne aryłowe lub cykloheksylowe, które reagowały dając głównie produkty eliminacji, jeżeli struktura substratu na to pozwalała i/lub substytucji (w przypadku pochodnej **12i**). Warto dodać, że tylko w przypadku produktu **12l** otrzymane zostały dwa izomery (*E*) oraz (*Z*) 2-fenilo-1-metylowinylofosfonianu **17o**, **17o'** z wydajnością odpowiednio 43% i 2% (NMR), podczas gdy produkt substytucji **10o** powstał z wydajnością 8%. Autorka określiła wpływ grupy fosfonowej na reaktywność badanych czwartorzędowych soli amoniowych jako znaczny. Ostrożnie postulowała także udział jonu karbeniowego dla bardziej podstawionych związków, w wyniku czego powstały winylofosfoniany lub hydroksyalkilofosfoniany. Ta część wyników została opublikowana w pracy pt. „Synthesis and stability of 1-aminoalkylphosphonic acid quaternary ammonium salts” w czasopiśmie *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, 19 (29), 6422-6430. Związki te, dzięki swojej trwałości, zarówno w warunkach kwaśnych jak i zasadowych, mogą znaleźć zastosowanie jako ciecze jonowe, czy katalizatory przeniesienia fazowego oraz wykazywać aktywność biologiczną.

Zastosowanie soli diazoniowych jako potencjalnego źródła jonów karbeniowych zostało przedyskutowane w rozdziale 4 omawianej pracy doktorskiej. Autorka zestawiała metody otrzymywania soli alkanodiazoniowych oraz ich reakcje, zwłaszcza te stanowiące przedmiot dyskusji nad dowodem udziału jonów karbeniowych w reakcjach deaminacji prowadzących do otrzymania mieszanin produktów substytucji i eliminacji oraz produktów powstałych *via* przegrupowanie szkieletu węglowego cząsteczki. W tym rozdziale szczegółowo omówione są także reakcje deaminacji kwasów aminofosfonowych oraz kwasów 1-aminoalkilideno-1,1-difosfonowych i zestawione publikacje z zastosowaniem ich pochodnych diazoniowych. Doktorantka przedstawiła także struktury znanych produktów ubocznych takich jak azotany(III) organiczne, związki nitrowe oraz kwas alkilonitrołowy, który może ulec przekształceniu do oksadiazolu w przypadkach podstawników aromatycznych. Autorka przedstawiła także w pracy znaną z literatury koncepcję wyjaśnienia zjawiska retencji konfiguracji obserwowanej w reakcjach soli 1-fosfonoalkanodiazoniowych. Dzięki wspomaganie sąsiedniej grupy karboksylowej tworzy się pośredni lakton, przy czym następuje jednoczesna heteroliza wiązania C-N. W dyskusji tej części wyników przedstawiona została metodyka badań oraz sposób identyfikacji produktów przeprowadzonych reakcji. Autorka biegle przeprowadziła porównanie odpowiednich reakcji z udziałem prostych aminokwasów (Ala, Val) oraz ich fosfonowych analogów, które w przypadku pierwszej grupy związków pozwoliły na otrzymanie hydroksykwasów i kwasów 2-chlorokarboksylowych. Stwierdziła też, że fosfonowe mimetyki aminokwasów reagowały dając produkty substytucji i eliminacji lub substytucji i przegrupowania (czyli kwasy 1- lub 2-hydroksyalkilofosfonowe). Badania prowadzone na większej grupie związków skłoniły mgr inż. Annę Brol do dokonania podziału w zależności od głównie zachodzącej przemiany na związki zawierające podstawniki potencjalnie stabilizujące jon karbeniowy w pozycji α i nie ulegające przegrupowaniu (substytucja nukleofilowa), posiadające znaczną zawadę przestrzenną w pobliżu centrum reakcji (reakcje eliminacji), ulegające przegrupowanie jonu karbeniowego do bardziej podstawionych alkoholi oraz alkenów i kwasu fosforowego (III). Autorka zidentyfikowała także inne związki takie jak nitronitrozoalkany lub oksymy 1-nitroaldehydów oraz kwas fosforowy(III) i porównała z opisami dostępnymi w literaturze. Wyizolowała także oraz określiła strukturę 3,4-bis(4-metoksyfenilo)-2-okso-1,2,5-oksadiazolu. Trzeba tutaj wspomnieć, że metoda podana przez

Doktorantkę w pewnych przypadkach mogłaby stanowić alternatywę w otrzymywaniu kwasów hydroksyfosfonowych (zwłaszcza w porównaniu z metodą przedstawioną w poprzednim rozdziale), ale znane są łatwiejsze metody syntezy kwasów α -hydroksyfosfonowych. Ciekawym wynikiem jest zaproponowany produkt przegrupowania pierścienia fenyloвого – związek **19hh**, powstały z wydajnością około 20%, dla którego Autorka zaproponowała strukturę, wstępnie popartą porównaniem znanych izomerów, które mogły powstać w trakcie przegrupowania i dalszej reakcji przyłączenia grupy hydroksylowej. Dla tej transformacji zaproponowany jest także mechanizm. Czy w tym przypadku rozważana była także możliwość powstania mostkowego jonu benzeniowego? Wtedy atakująca cząsteczka wody przyłączy się do mniej zasłoniętego atomu węgla.

Do tej części pracy mam kilka uwag:

- Rozdział 4: „kwas azotawy” (użyty konsekwentnie w całej pracy doktorskiej) proponuję zastąpić bardziej poprawnym „kwasem azotowym(III)”.
- Czy przedstawiona struktura znanego z literatury kwasu **94** (Fig 33, str. 128) jest zgodna z nazwą?
- Co oznacza termin „trzeciorzędowy atom węgla” w odniesieniu do wniosku numer 2 (str. 135) w podsumowaniu wyników na końcu rozdziału?

W dalszej części pracy pt. „Rozpad wiązania C-O w solach 1-fosfonoalkilooksoniowych” Pani mgr inż. Anna Brol w sposób kompetentny opisała wybrane transformacje alkoholi w środowisku kwaśnym, ze szczególnym rozwinięciem reakcji kwasów 1-hydroksyalkilofosfonowych pod wpływem kwasów Brønsteda i kwasów Lewisa. Substraty do tej części badań zostały otrzymane w reakcji hydrolizy 1-hydroksyalkilofosfonianów dietylowych lub reakcji metanolizy 1-hydroksyalkilofosfonianów bis(trimetylosililowych). Estry dialkilowe kwasów 1-hydroksyalkilofosfonowych zostały z kolei otrzymane w reakcji odpowiednich aldehydów lub ketonów z fosforynem trietylowym i chlorowodorem. Okazało się, że produkty powstałe wyniku działania stosowanych odczynników (HCl, odczynnik Lucasa- $ZnCl_2/HCl$) różnią się w zależności od struktury substratu i użytego reagenta. Podczas gdy pochodne alifatyczne są trwałe, w przypadku kwasów arylo(hydroksy)metylofosfonowych **10i** i **10j** reakcja z HCl /HBr prowadziła do otrzymania produktu substytucji (chlorku/bromku) i/lub polimeru zawierającego fosfor (pod wpływem H_2SO_4). Natomiast w przypadku reakcji kwasów 1-hydroksyalkilofosfonowych z kwasami Autorka obserwowała powstawanie mieszaniny ketonu, kwasu fosforowego(III) oraz produktów substytucji i eliminacji (kwasów winylofosfonowych), w tym powstałych w wyniku przegrupowania. Co ciekawe, w przypadku związku **10c=10i** z odczynnikiem Lucasa (2h) wydajność chlorku **16i** wynosiła 69%, podczas gdy zastosowanie HBr (4h) prowadziło do kwasu bromoalkilofosfonowego **101i** (wydajność 97%). Ciekawą alternatywę otrzymywania kwasów bromoalkilofosfonowych stanowi reakcja metanolizy 1-hydroksyalkilofosfonianów bis(trimetylosililowych). Na przykładzie hydroksy(4- metoksyfenylo)metylofosfonianu dietylowego **102j**, otrzymany został bromek **101j** przekształcający się do kwasu 1-hydroksyalkilofosfonowego.

Do tej części mam dwa pytania:

- Czy w przypadku reakcji związku **102j** z TMSBr (str.165) obserwowała Pani powstawanie eteru metylowego (skoro reakcja prowadzona była w MeOH)?
- Czy reakcja związku **102i** z TMSBr może prowadzić do otrzymania kwasu bromo(fenylo)metylofosfonowego? Czy przeprowadzała Pani taką reakcję?

Najbardziej objętościowy rozdział pracy doktorskiej stanowi część eksperymentalną z podrozdziałami korespondującymi z omówieniem wyników. Ta część pracy napisana jest zwięźle, poparta licznymi widmami dokumentującymi otrzymane rezultaty. Doktorantka stosuje własne oznaczenia poszczególnych podrozdziałów np. **ABr148**, i chociaż nie są one uporządkowane rosnąco rozumiem, że Autorka odnosiła się do numerów przeprowadzonych przez Nią

eksperymentów, a których wyniki można podziwiać w przedstawionej pracy doktorskiej. Osobiście wolę też opisy eksperymentów w formie bezosobowej.

W tej części pracy moje wątpliwości wzbudziła zaczerpnięta z literatury charakterystyka spektroskopowa związku porównywanego z **101i** (str. 375). Czy dotyczy ona na pewno kwasu?

W części eksperymentalnej dostrzegłam niewiele błędów lub braków: czasami w opisach związków pojawiało się za dużo protonów (związki **10p**, **19d**) związki posiadały błędne wartości J_{H-P} (**10d**, **17p**), czasami też widma i opisy nie korespondowały ze sobą (**10k**, **17q**).

W tym miejscu należy też stwierdzić, że praca napisana jest bardzo starannie, znalezionych błędów jest niewiele i że w żaden sposób nie wpływają na pozytywną ocenę rozprawy.

Zestawione powyżej wyniki wraz z publikacją wyników własnych Pani mgr inż. Anny Brol wskazują na dużą znajomość tematyki oraz dobry warsztat pracy laboratoryjnej Doktorantki. Pracę czyta się z dużym zainteresowaniem. Znajdujące się w pracy doktorskiej oraz publikacji opisy technik badawczych, procedur syntetycznych, charakterystyki otrzymanych produktów oraz dane dotyczące badań heterolitycznego rozpadu wiązania węgiel-heteroatom w pochodnych kwasów alkilofosfonowych są szczegółowo i poprawnie opisane. Dowodem na to jest opublikowanie wyników, które musiały spełnić konieczne standardy związane z procesem ewaluacji i publikacji. Związki nieznanne z literatury zostały scharakteryzowane i porównane z referencyjnymi. Wszystkie schematy, rysunki, widma oraz tabele są ponumerowane, w tekście znajdują się odsyłacze do rysunków, widm, schematów i tabel. Praca zawiera odniesienia do 195 źródeł literaturowych - publikacji i patentów oraz odniesień do baz danych, przy czym warto dodać, że niektóre pozycje zawierają kilka podpunktów. Źródła dobrano i wykorzystano prawidłowo. Spis rzeczy i odsyłacze wykorzystano prawidłowo. Doktorantka doskonale opanowała technikę pisania opracowań naukowych, umiejętnie interpretuje uzyskane dane, potrafi przeprowadzić dyskusję otrzymanych wyników i wyciągać właściwe wnioski. Na pochwałę zasługuje zastosowanie przez Autorkę w pracy odnośników literaturowych zawierających tytuły publikacji, a także przypisów Autorki dotyczących literatury z baz danych (Chemical Abstract, Reaxys), zarówno w formie przypisów dolnych jak i końcowych co pozwala czytelnikowi na sprawną weryfikację omawianych kwestii. Jako Recenzentka muszę także podkreślić szczególnie estetyczny wygląd pracy, kolejne rozdziały pracy umieszczone są na kartkach o odmiennym kolorze, znacznie ułatwiającymi orientację w przedstawionej mi do oceny pracy doktorskiej.

Wniosek końcowy

W mojej opinii praca doktorska Pani mgr inż. Anny Brol spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. (z późniejszymi zmianami) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tj. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 z późn. zm.) i może być podstawą nadania stopnia naukowego doktora, w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne. Wobec tego stawiam wniosek o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Brol do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie biorąc pod uwagę obszerny pod względem metodologicznym, wartościowy naukowo poziom merytoryczny badań, logiczną i klarowną dyskusję uzyskanych wyników ukazujący wiedzę Doktorantki w zakresie analizowanej treści i wysoką jakość przygotowanej dysertacji, a także dobry dorobek publikacyjny i aplikacyjny zgłaszam wniosek o wyróżnienie.

Z poważaniem,

