



Szczecin, 19.01.2024 r.

**Dr hab. inż. Magdalena Urbala, prof. ZUT**  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych  
Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin  
[mu@zut.edu.pl](mailto:mu@zut.edu.pl)

### **Recenzja rozprawy doktorskiej**

**mgr inż. Moniki Heby**

pt. " **Badania nad katalityczną racemizacją w dynamicznym rozdziale kinetycznym**"

**Promotor: dr hab. inż. Nikodem Kuźnik Prof. Pol. Śl.**

Podstawą formalną opracowania niniejszej recenzji jest pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej Pani prof. dr hab. inż. Doroty Neugebauer z dnia 15 listopada 2023r. (RDNCh.512.17.2023). Po analizie treści przedmiotowej dysertacji stwierdzam, że jej tematyka jest zgodna z moimi zainteresowaniami naukowymi, co pozwala mi podjąć się opracowania recenzji merytorycznej tej rozprawy. Jednocześnie oświadczam, że nie istnieją jakiegokolwiek okoliczności mogące wywołać wątpliwości co do mojej bezstronności, w szczególności nie prowadziłam i nie prowadzę z Panią mgr inż. Moniką Hebą żadnych wspólnych badań naukowych oraz nie jesteśmy współautorkami publikacji naukowych.

Tematyka pracy doktorskiej dotyczy procesów katalitycznej racemizacji w dynamicznym rozdziale kinetycznym (DKR), tj. metody otrzymywania chiralnie czystych produktów organicznych (enancjomerów), będącą połączeniem enzymatycznego rozdziału kinetycznego z reakcją racemizacji *in situ*. Jako czynniki racemizujące stosuje się m.in. kompleksy metali przejściowych zwykle palladu lub znacznie tańszego rutenu (procesy chemoenzymatycznego rozdziału dynamicznego związków chiralnych). Co ważne, metodą tą można uzyskać enancjomerycznie wzbogacony produkt z wydajnością bliską 100%. Klasyczne metody syntezy związków chiralnych nie zapewniają odpowiedniej czystości enancjomerycznej oraz wydajności. Konieczne jest zatem zastosowanie metody syntezy asymetrycznej lub biokatalizy, która w szerszym stopniu spełnia wymagania tzw. „zielonej chemii”. Rozwój metod prowadzących do otrzymywania enancjomerycznie czystych związków organicznych, szczególnie z udziałem biokatalizatorów jest obecnie największym wyzwaniem w chemii organicznej, zarówno z punktu widzenia naukowego, jak i przemysłu głównie farmaceutycznego lub spożywczego. Zatem tematyka pracy jest ważna i aktualna z punktu widzenia naukowego oraz aplikacyjnego, a jej podjęcie w pełni uzasadnione.

**Struktura i strona edytorska rozprawy:** opiniowana rozprawa doktorska liczy 179 stron maszynopisu w języku polskim, co spełnia zwyczajowo przyjęte standardy. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym w ramach pracy rezultatom badań. Dysertacja ma typowy układ dla tego typu opracowań. Pracę rozpoczyna *Spis treści* oraz *Wykaz skrótów* oraz *Wstęp*, a jej zasadnicze części stanowią kolejno *Część literaturowa* (50 stron), *Część badawcza* (74 strony), w której Autorka zawarła *Cele i założenia badawcze* (Rozdział 4 pracy), *Część eksperymentalna* (21 stron), *Wnioski końcowe* (13 strony, rozdział 8), *Bibliografia* (17 stron, rozdział 10), Załączniki (2 strony, rozdział 11) oraz *Podziękowania* (rozdział 12). *Bibliografia* zawiera aż 199 pozycji, na które składają się przede wszystkim publikacje (głównie w uznanych czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej), 3 pozycje monograficzne (odnośniki nr 2, 38 i 93), 1 patent o zasięgu międzynarodowym (odnośnik nr 41) i 1 patent polski współautorstwa Doktorantki (odnośnik nr 198). Dobór cytowanej literatury świadczy o dobrej orientacji Autorki w reprezentowanej dziedzinie wiedzy. Jednakże należy podkreślić, że na 199 pozycji literaturowych jedynie 20 pozycji (w tym 4 współautorstwa Doktorantki) pochodzi z ostatnich 5 lat (z zakresu czasowego 2019-2023) – dlaczego?.

Zaprezentowana struktura pracy w pełni odpowiada oczekiwaniom stawianym pracom doktorskim, a jej strona edytorska nie budzi większych zastrzeżeń. Rozprawa napisana jest starannie, poprawnym językiem i zobrazowana dobrze opracowanymi rysunkami, przedstawiającymi wzory opisywanych związków, schematy reakcji czy widma oraz tabelami i wykresami z wynikami badań, które dopełniają przedstawianą treść i wskazują na łatwość poruszania się Doktorantki w podjętej przez siebie tematyce badawczej.

Ogólnie rozprawa napisana jest poprawnie językowo, chociaż można dostrzec drobne problemy Doktorantki z poprawnością frazeologiczną formułowanych komentarzy, a także pewnego mankamenty w konstrukcji wyводу logicznego poruszanych zagadnień (co zostanie mówione w kolejnej części recenzji). Z obowiązku recenzenta muszę podkreślić, że w pracy pojawiają się drobne błędy edytorskie, stylistyczne czy lapsusy językowe, które nie umniejszają one mojej pozytywnej oceny merytorycznej pracy. Dla przykładu Autorka pisze:

– na str. 8: „Praca ta porusza kwestie nie tylko otrzymania aktywnych katalizatorów, lecz również ich zastosowania w procesie DKR, w szczególności we współpracy z enzymem Lipazą B.” podczas ,gdy powinno być raczej „w obecności” lub „przy zastosowaniu” enzymu;

– na str. 23: „Reakcje udało się przeprowadzić przy niskim obciążeniu katalizatora wynoszącym od 1 do 0,5 mol%.” – raczej od 0,5 do 1 %mol. oraz jako skrót powinien być użyty „%mol.” a nie „mol%”;

– na str. 27: „Enzym subtylizyna był kandydatem wybranym do tych reakcji, ..” – kandydatem?

– na str 36: „Istnieje spora ilość zsyntezowanych kompleksów rutenu.” – ilość czy liczba?

– na str. 72: „Na całkowitą racemizację próbki alkoholu trzeba jednak czekać więcej niż 24 godz.” może lepiej „Całkowitą racemizację próbki alkoholu obserwowano po upływie co najmniej 24 godzin.”;

– na str. 78: „... obniżyć użytą do reakcji ilość kompleksu z 0,01 mmol na 0,003 mmol ...” – mmola;

- na str. 84: „Wynik 96% ee pokazuje, że ” – „Wartość ee wynosząca 96% wskazuje, że .... ;
- na str. 99: „Prawdopodobnie przyczyną tego była spora obecność niesfunkcjonalizowanych grup hydroksylowych...” – może po prostu „...obecność niesfunkcjonalizowanych grup hydroksylowych...”;
- na str. 102: „Pozostałe po reakcji przesącze...” – „Pozostały po reakcji przesącz...”
- na str. 108: „ligand cyklopentadienylowy podstawiony pięcioma fenylami” – grupami fenylowymi;
- na str. 135: „Celem przeprowadzonych eksperymentów było stworzenie heterogenicznego układu katalitycznego...” raczej „opracowanie”.

Dodatkowo zastosowany w pracy sposób numeracji opisywanych kolejno kompleksów rutenu tj. Ru(0), Ru(1)... (Ru(10) wprowadza czytelnika w błąd, ponieważ nawiązuje do powszechnie stosowanego sposobu cytowania tego typu kompleksów tj. M(stopień utlenienia), mimo iż Autorka zastosowała tu cyfry arabskie (stopień utlenienia metalu w kompleksie podawany jest w postaci cyfry rzymskiej). W mojej opinii korzystniej było użyć innych oznaczeń np. [Ru]-1, [Ru]-2, ... [Ru]-10.

**Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej:** Zgodnie z tytułem niniejsza rozprawa pt. „*Badania nad katalityczną racemizacją w dynamicznym rozdziale kinetycznym*” poświęcona jest badaniom nad opracowaniem heterogenicznych układów katalitycznych typu kompleks rutenu-enzym aktywnych w procesach racemizacji i docelowo dynamicznego rozdziału kinetycznego z udziałem aromatycznych alkoholi II-rzędowych, tj. (S)-1-fenyl-etanolu (substrat modelowy) i (S)-1-(1-naftylo)-etanolu.

**Cele i założenia badawcze pracy** zostały zdefiniowane jako pierwszy punkt *Części badawczej* pracy (Rozdział 4, str. 62). Autorka wskazuje na potrzebę opracowania układów katalitycznych, szczególnie heterogenicznych dla zastosowania w procesie DKR na bazie kompleksów rutenu, które są jednocześnie katalizatorami racemizacji. Generalnie cel pracy został przedstawiony poprawnie, jednakże w sposób mało sprecyzowany, a przede wszystkim nie został wyszczególniony jasno zakres zaplanowanych prac badawczych. Mianowicie, czy nadrzędnym celem pracy było opracowanie heterogenicznych katalizatorów rutenowych aktywnych w procesach racemizacji czy jednak, tak jak Autorka wywodzi w rozdziale *Wnioski końcowe*, w wybranych procesach DKR? Co więcej, w pierwszym akapicie tego punktu pracy przedstawione zostały cechy układu katalitycznego dedykowanego DKR – niestety znów nieco ogólnikowo, ponieważ co w istocie oznacza, że układ katalityczny powinien „wykazywać kinetykę, która będzie odpowiadać aktywności wspomnianego enzymu” czy „występować w postaci heterogenicznej, tak by w przyszłości można było zastosować taki układ katalityczny w odpowiednim reaktorze”? Brakuje także istotnych informacji dotyczących kryteriów wyboru zastosowanych kompleksów w Ru, substratu modelowego czy nośników do immobilizacji homogenicznych kompleksów Ru czy omówienia samego procesu immobilizacji i odpowiedniego zakwalifikowania otrzymywanych w pracy katalizatorów rutenowych (czy są to w istocie katalizatory heterogeniczne czy raczej heterogeniczowane?). Natomiast, w tym miejscu rozprawy, w podpunkcie 4.1, Doktorantka dość szczegółowo opisuje ogólną charakterystykę wybranych nośników mezoporowatych materiałów krzemionkowych (tj. SBA-15, MCM oraz MCF) oraz węglowych (tj. nanorurek węglowych). W mojej opinii dane literaturowe dotyczące nie tyle charakterystyki nośników, co charakterystyki i aktywności heterogenicznych

katalizatorów rutenowych powinny znaleźć się raczej w Części literaturowej pracy, ponieważ stanowią istotną część zaplanowanych prac badawczych.

**Część Literaturowa** składa się z trzech głównych rozdziałów pt. Dynamiczny rozdział kinetyczny (DKR) (Rozdział 1), Enzymy w DKR (Rozdział 2) i Racemizacja (Rozdział 3) i przedstawia aktualny stan wiedzy dotyczący procesów dynamicznego rozdziału kinetycznego. Przegląd literatury został wzbogacony schematami przemian, które w sposób metodyczny ułatwiają czytelnikowi podążanie za omawianymi danymi literaturowymi. Jednakże szkoda, że w zakończeniu tej części pracy zabrakło analizy i podsumowania zebranych informacji, uzasadniających zarówno podjęcie tematu, jak i sprecyzowanie celów pracy badawczej.

W Rozdziale 1 Doktorantka omawia kolejno znane strategie otrzymywania czystych enancjomerycznie związków, w tym podstawy syntezy asymetrycznej, rozdziału kinetycznego i dynamicznego rozdziału kinetycznego, przy czym co ważne, z wyraźnym uwypukleniem podejścia ekonomicznego i technologicznego, istotnego z punktu widzenia przemysłowego. Dla przykładu na str. 12, 14 oraz 39 Autorka wymienia szereg czynników, które powinny być brane pod uwagę przy wyborze metody syntezy optycznie czystych związków, przy czym z obowiązku recenzenta muszę podkreślić, że zabrakło tu obecnie najważniejszych kryteriów, mianowicie coraz bardziej restrykcyjnych wymogów ochrony środowiska i szeroko rozumianego bezpieczeństwa pracy. Ponadto, przywołując Rysunek 4 oraz Rysunek 5 (najważniejszy z punktu widzenia tematu rozprawy ogólny schemat przedstawiający dynamiczny rozdział kinetyczny) rodzi się pytanie dlaczego Autorka nie ujęła w nich istotnych informacji o relacjach pomiędzy wartościami stałych szybkości poszczególnych reakcji oraz o maksymalnej wydajności głównego produktu enancjomerycznego? W kolejnych podrozdziałach Pani mgr Heba kolejno opisuje znane z literatury procesy DKR alkoholi (pkt. 1.1.), kompleksy Ru w DKR (pkt.1.2.) i inne kompleksy metali w DKR alkoholi (pkt.1.3.) wraz z elementami mechanizmów reakcji oraz DKR amin (pkt. 1.4.). Doceniając duży wkład pracy Doktorantki i chęć dokładnego przedstawienia poruszanych zagadnień wydaje mi się, że ostatni podrozdział dotyczący DKR amin można było pominąć, ponieważ nie dotyczy zakresu zaplanowanych badań, tj. procesów DKR z udziałem alkoholi II-rzędowych. Z drugiej strony zabrakło wprowadzenia uzasadniającego wybór alkoholi jako substratów, istotnego z punktu widzenia formułowania celu/celów pracy, a także szerszego omówienia elementów katalizy homogenicznej tj. szeroko rozumianej reakcji izomeryzacji (stereoselektywności) z udziałem rozpuszczalnych i immobilizowanych (heterogenizowanych) kompleksów metali przejściowych, czy danych dotyczących użycia cieczy jonowych jako rozpuszczalnika tych reakcji.

W Rozdziale 2 Autorka przedstawia interesujące aspekty dotyczące enzymów jako biokatalizatorów, dotyczące głównie zalet i ograniczeń podczas ich stosowania w procesach DKR. Szkoda, że nie przedyskutowała szerzej ważnej kwestii kompatybilności enzymów z kompleksami metali przejściowych zasadniczej dla metody syntezy *one-pot*, o której mówi.

Ostatni Rozdział 3 *Części Literaturowej* traktuje o podstawach racemizacji i metodach prowadzenia tych reakcji, takich m.in., jak zastosowanie odpowiednio wysokiej temperatury, zasad, kwasów czy enzymów. Jednakże biorąc pod uwagę tytuł dysertacji „*Badania nad katalityczną racemizacją w dynamicznym rozdziale kinetycznym*”, a także fakt, że racemizacja jest nieodłącznym elementem procesów DKR w mojej opinii tym właśnie podrozdziałem należało rozpocząć przegląd literaturowy i zawrzeć w nim także przedstawienie kompleksów metali przejściowych

jako katalizatorów racemizacji (katalizy stereoselektywnej), a następnie omówić wybrane procesy dynamicznego rozdziału kinetycznego.

Kolejną częścią, najważniejszą dla całej rozprawy jest *Część badawcza*, która zawiera wyniki badań własnych oraz ich dyskusję. Powtórzę, że Autorka nie wyszczególniła podstawowych założeń badań i oczekiwań odnośnie wyników, co utrudnia ich interpretację. Jak wspomniano wcześniej, *Część badawcza* rozpoczyna się przedstawieniem celu i założeń badawczych pracy (Rozdział 4), a następnie – „Syntezy kompleksów rutenu” (Rozdział 5). Doktorantka w bardzo systematyczny uporządkowany sposób, krok po kroku, opisuje metodologię syntezy wybranych czterech kompleksów rutenu oznaczonych w pracy symbolami Ru(4) (pkt. 5.1), Ru(5) (pkt. 5.2), Ru(10) (pkt. 5.3), Ru(13) (pkt. 5.4) i ich identyfikację metodą  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR, a także każdorazowo w formie tabelarycznej przedstawia interesujące wyniki ich aktywności katalitycznej w reakcji racemizacji modelowego (S)-1-fenylloetanolu. Ze względu na fakt, iż wybrane kompleksy Ru są znane z literatury, w mojej opinii ten podrozdział powinien dotyczyć wyłącznie ich katalitycznej aktywności w wytypowanej modelowej reakcji racemizacji, tym bardziej, że podsumowaniem tego etapu prac eksperymentalnych jest właśnie zestawienie ich aktywności katalitycznej (Tabela 15) i na ich podstawie – wybór dwóch kompleksów Ru do dalszych badań oznaczonych jako (Ru(5) i Ru(10)). Natomiast sama synteza i identyfikacja znanych kompleksów powinna zostać ujęta w *Części eksperymentalnej* dysertacji (nie znalazłam tu istotnych zmian w metodologii mogących wpłynąć na aktywność katalityczną tych kompleksów). Ponadto, mam nieco więcej zastrzeżeń to tej części dysertacji:

- (1) czy aktywność tych wybranych kompleksów Ru w stereoselektywnej syntezie lub/i racemizacji z udziałem alkoholi II-rzędowych była już wcześniej przedstawiana w literaturze?
- (2) w każdym podrozdziale opis metodologii syntezy i widm  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR tych kompleksów zajmuje około 5 stron pracy, natomiast wyniki ich aktywności katalitycznej ok. pół strony (wliczając tabele wynikowe), co nie jest zasadne z punktu widzenia tematu rozprawy;
- (3) w całej pracy brakuje omówienia podstaw eksperymentalnych i analitycznych testu racemizacji (w *Części eksperymentalnej* na str. 157 jest tylko podana krótka i niepełna metodyka prowadzenia reakcji i analizy mieszanin poreakcyjnych). W naukowych opracowaniach tego typu niezbędne jest podanie szczegółowych danych pozwalających na powtórzenie eksperymentów. Do prawidłowej interpretacji wyników ważne są także odpowiedzi na pytania: czy reakcje prowadzono tylko w temperaturze 25°C (RT) oraz czy temperatura była utrzymywana na stałym poziomie 25°C (w przypisach tabel wynikowych podano RT jako temperaturę)?; dlaczego wprowadzono *t*-BuOK jako zasadę i dlaczego akurat w ilości 0,009 mmola? dlaczego zastosowano toluen jako rozpuszczalnik? Dlaczego jako gaz inertny zastosowano azot, a nie bardziej „bezpieczny” dla katalizatora rutenowego argon, co jest ważne, gdy reakcje prowadzi się w zakręcanych fiolkach, a nie w aparaturze ze stałym przepływem azotu? Czy pobierano próbki z reaktora w czasie (uwaga – atmosfera azotu) czy każdorazowo wykonywano nową reakcję? Jak dokładnie prowadzono analizę jakościową i ilościową uzyskanych mieszanin poreakcyjnych?
- (4) w dysertacji Autorka części przywołuje aspekty praktyczne omawianych metod reakcji (co jako technolog uważam za bardzo wartościowe i ważne, szczególnie przy opracowaniu nowych układów katalitycznych czy nowych procesów), ale jednocześnie stężenie użytego

kompleksu Ru czy substratu optycznie czynnego podaje w mmolach, co zasadniczo utrudnia dyskusję otrzymanych wyników. Dla przykładu kompleks Ru(5) wykazywał bardzo dużą aktywność w reakcji (S)-1-fenylloetanolu już po upływie początkowych 15 min (pkt. 5.2), dlatego też Doktorantka prawidłowo przeprowadziła test początkowo w krótszym czasie reakcji, a następnie (wobec nadal bardzo wysokiej aktywności,  $ee < 1$  po upływie 1 min.) – przy mniejszym stężeniu pre-katalizatora. I tu pojawił się problem w określeniu jego stężenia, ponieważ co w istocie dla chemika/technologa oznacza zmniejszenie ilości kompleksu z 0,01 mmoli na 0,003 mmol” (str. 78)? Umownie w katalizie homogenicznej stężenie prekursora [Ru] określa się w %mol. lub ppm, a rzadziej jako stosunek molowy substratu do kompleksu.

Szczególne interesujące są nowatorskie prace dotyczące immobilizacji wybranych kompleksów rutenu tj. Ru(5) i Ru(10) na nośnikach krzemionkowych i węglowych tj. piankach typu MCF i ich funkcjonalizowanych pochodnych oraz SBA-15, a także wielościennych nanorurkach węglowych (MWCNT), w tym w układzie z cieczą jonową, przedstawione kolejno w Rozdziałach 6 i 7. Na podstawie analizy treści rozprawy, w mojej opinii badania te należy traktować jako prace rozpoznawcze lub badania wstępne, ale uzyskane wyniki są bardzo obiecujące i wartościowe. Ten fragment dysertacji wskazuje na umiejętności merytorycznego planowania prac badawczych i dobre podejście Doktorantki do wyzwań syntetycznych, ponieważ uzyskane wyniki aktywności katalitycznej immobilizowanych katalizatorów rutenowych prawidłowo przeanalizowała i zweryfikowała pod względem budowy molekularnej sposobu syntezy i oczyszczania katalizatora lub/i modyfikacji układu reakcyjnego. Dla przykładu w pierwszym etapie Doktorantka syntetyzowała piankę mezzoporowatą typu MCF, które poddała funkcjonalizacji chlorkiem 4-chlorometylobenzoilu (CMBC-MCF) i immobilizacji kompleksu rutenu. Ponieważ testy aktywności katalitycznej nie przyniosły oczekiwanych rezultatów Doktorantka słusznie założyła, że należy dodatkowo zmodyfikować nośnik MCF w celu zablokowania grup hydroksylowych oraz poprawy sterycznego dostępu substratu chiralnego do atomu rutenu. Dlatego też na nośnik MCF wprowadziła początkowo łącznie silanowy w postaci 3-aminopropylotrietoksysilanu (APTS) i heksametylodisilazanu (HMDS) (CMBC-am1-MCF i CMBC-am2-MCF), a następnie chlorek 4-chlorometylobenzoilu, dzięki czemu możliwe było przeprowadzenie reakcji z kompleksem rutenu (Podrozdział 6.2), otrzymując nowe efektywne katalitycznie układy rutenowe. Ponadto, Doktorantka słusznie zauważyła, że nieodłącznymi elementami nowoczesnej katalizacji jest możliwość recyklingu katalizatorów. Dlatego też podjęła się próby recyklingu wybranych heterogenicznych katalizatorów i wykazała, że mogą być one efektywnie recyklowane zarówno do procesu racemizacji modelowego (S)-1-fenylloetanolu, jak i do procesu DKR z octanem izopropenylu w obecności lipazy (Novozyme® 435). Warto podkreślić również, że do identyfikacji i szerszej analizy budowy i struktury otrzymanych nośników i katalizatorów heterogenicznych zostały zastosowane właściwie dobrane metody instrumentalne tj. m.in.  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR, IR, TGA, SEM-EDS, ICP-OES (oznaczenie ilości Ru).

Z obowiązku recenzenta muszę podkreślić, że w omawianym fragmencie dysertacji pojawiają się pewne nieścisłości. Na str. 97 Autorka pisze, że „Dzięki przyłączeniu do MCF fragmentu benzyłowego mogłam przeprowadzić reakcję z kompleksem **Ru(0)**, aby finalnie uzyskać immobilizowany kompleks

benzylowy przyłączony do MCF, analog kompleksu **Ru(10)** [Schemat 54].” W dyskusji dotyczącej identyfikacji otrzymanego katalizatora Pani Magister nie przedstawiła wyjaśnienia dotyczącego transformacji Ru(0), w kompleks Ru(10). A zatem czy rzeczywiście podczas syntezy na atomie rutenu następowała reakcja wymiany ligandu karbonylowego CO na chlorkowy Cl<sup>-</sup> i powstawał analog kompleksu Ru(10)? W jaki sposób zostało to dowiedzione? Ponadto, ponownie pojawiły się problemy ze jednoznacznym wskazaniem stężenia katalizatora w układzie reakcyjnym – począwszy od pierwszych testów katalizatorów heterogenicznych, do reakcji wprowadzano 30mg katalizatora, 0,25 mmola alkoholu i 0,027 mmola tBuOK (Tabela 16), a w przypadku badań nad jego recyklem ilości „wyższe o 20 mg wartości zarówno kompleksu, jak i zasady aktywującej” (str. 107) tj. 50 mg katalizatora i 0,16 mmola tBuOK oraz 0,73 mmola alkoholu (Tabela 19), co nie jest poprawnym sformułowaniem (tBuOK i alkoholu było po prostu dwukrotnie więcej w stosunku do standardowego eksperymentu). Muszę tu także podkreślić, że w *Części eksperymentalnej* pracy brakuje metodologii prowadzenia reakcji z udziałem nośników wyjściowych czy immobilizowanych katalizatorów. Dodatkowo, doceniając chęć Pani mgr Moniki Heby skrupulatnego przedstawienia i modyfikacji uzyskiwanych krok po kroku wyników badań muszę podnieść, że w mojej opinii korzystniejsze byłoby zaprezentowanie w pierwszej kolejności syntezy katalizatorów wraz z ich charakterystyką a następnie wyników badań katalitycznych. Myślę, że pozwoliłoby to Autorce na szersze i bardziej kompleksowe przedyskutowanie wyników badań.

W *Części eksperymentalnej* (Rozdział 8) Doktorantka przedstawiła czytelny opis metodologii syntezy poszczególnych związków ligandów i kompleksów rutenu, nośników i ich funkcjonalizacji wraz z ich podstawową identyfikacją, a także procedury prowadzenia reakcji racemizacji i procesu DKR. Jak wspomniałam wcześniej, w pracy nie znalazłam omówienia analizy jakościowej i ilościowej mieszanin poreakcyjnych procesu racemizacji i DKR metodą chromatografii gazowej. Uzupełnieniem tej części dysertacji są przykładowe chromatogramy racemicznego 1-fenyletanolu (Załącznik 1), czystego enancjomerycznie estru – octanu (*R*)-1-fenyletylu (Załącznik 2) oraz racemicznego 1-(1-naftylo)etanolu (Załącznik 3) przedstawione w Rozdziale 11, choć w mojej opinii (po odpowiednich poprawkach głównie określenia czasów retencji związków przy badanych warunkach chromatografowania) powinny one znaleźć się właśnie w brakującym podrozdziale/fragmencie dotyczącym analizy jakościowej i ilościowej.

Pracę doktorską kończy rozdział pt. *Wnioski końcowe*, który w sposób szczegółowy podsumowuje wszystkie wykonane w ramach doktoratu wyniki, w tym, co ważne, nowości naukowe dotyczące szczególnie opracowaniu immobilizowanych kompleksów rutenu dedykowanych procesom racemizacji i dynamicznego rozdziału kinetycznego z udziałem aromatycznych alkoholi II-rzędowych, będące przedmiotem trzech publikacji naukowych a także patentu polskiego, których Pani mgr Heba jest pierwszą współautorką (odnośniki literaturowe nr 189, 190, 198 i 199). Z mailowej informacji uzyskanej od Promotora prof. PŚI. Nikodema Kuźnika wiem, że Doktorantka uczestniczyła w realizacji projektu badawczego pod kierownictwem prof. A. Jarzębskiego pt. "Opracowanie wysokosprawnych układów katalityczno-procesowych dla reakcji tandemowych/kaskadowych. Przykładowe zastosowania w dynamicznym rozdziale kinetycznym mieszanin racemicznych", finansowanego przez NCN w latach 2017-2020 – szkoda, że Pani Magister nie podkreśliła tego w swojej pracy – to bardzo ważne osiągnięcie.

**Ocena końcowa rozprawy doktorskiej:** na podstawie analizy treści dysertacji, poruszonych problemów badawczych i naukowych, a także zastosowanych metod ich rozwiązania i uzyskanych wyników stwierdzam, że moja ogólna ocena pracy jest pozytywna. Pani mgr inż. Monika Heba podjęła aktualną tematykę badawczą, przedstawiła oryginalne podejście do problemu badawczego, posiada ugruntowaną wiedzę w dziedzinie syntezy związków allilowych, jaki i produktów ich izomeryzacji, wykazała kompetencje i umiejętności w prowadzeniu kompleksowych i nowatorskich badań naukowych, posiadających nie tylko wymiar badań podstawowych, ale także, co bardzo istotne, aplikacyjnych. Co więcej, innowacyjne rozwiązania dotyczące opracowanych heterogenicznych katalizatorów racemizacji stały się podstawą patentu polskiego. Uwagi i zastrzeżenia wymienione w recenzji, w części o charakterze dyskusyjnym, mają na celu zwrócenie uwagi na staranność w opracowywaniu i prezentacji wyników badań oraz podniesienie jakości przyszłych opracowań Doktorantki.

Na podstawie oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Moniki Heby pt. *„Badania nad katalityczną racemizacją w dynamicznym rozdziale kinetycznym”* stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 ust. 1-3 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, z dnia 20 lipca 2018 r. (t.j. Dz. U. 2022, poz. 574 z późn. zm.) i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o dopuszczenie mgr inż. Moniki Heby do dalszych etapów przewodu o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauk chemicznych.

