

Prof. dr hab. inż. Anna Dołęga
Katedra Chemii Nieorganicznej
e-mail: anndoleg@pg.edu.pl

Gdańsk, 21.12.2023 r.

Recenzja części jawnej pracy doktorskiej mgr. inż. Ryszarda Grzesika pt. "Innowacyjne chelaty do celów nawozowych"

Informacje wstępne

Praca "Innowacyjne chelaty do celów nawozowych" to doktorat wdrożeniowy, w którym wyróżniono część jawną i część tajną stanowiącą tajemnicę przedsiębiorstwa. Również recenzja składa się z dwóch części – oceny części jawnej i części tajnej. Praca doktorska Kandydata powstała w Katedrze Chemii Organicznej i Bioorganicznej i Biotechnologii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej pod kierunkiem dr. hab. inż. Nikodema Kuźnika, profesora Politechniki Śląskiej w odpowiedzi na zapotrzebowanie partnera przemysłowego, którym były Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. (ZAK S.A.). Opiekunem pomocniczym doktoratu była dr. Ewa Pankalla z Departamentu Rozwoju Grupy Azoty ZAK S.A.

Podczas oceny pracy doktorskiej mgr. inż. Ryszarda Grzesika stosowałam kryteria przedstawione w **Art. 187. Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” Dz. U. z 2023 r. poz. 742, 1088, 1234, 1672, 1872, 2005.**

„Art. 187. 1. Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej.

2. Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej albo oryginalne dokonanie artystyczne.

3. Rozprawę doktorską może stanowić praca pisemna, w tym monografia naukowa, zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, praca projektowa, konstrukcyjna, technologiczna, wdrożeniowa lub artystyczna, a także samodzielna i wyodrębniona część pracy zbiorowej.

4. Do rozprawy doktorskiej dołącza się streszczenie w języku angielskim, a do rozprawy doktorskiej przygotowanej w języku obcym również streszczenie w języku polskim. W przypadku gdy rozprawa doktorska nie jest pracą pisemną, dołącza się opis w językach polskim i angielskim.”

Pana mgr. inż. Ryszarda Grzesika nazywam w recenzji Doktorantem lub Kandydatem (do stopnia naukowego Doktora).

Ocena celu rozprawy i części literaturowej

Do części jawnej rozprawy należy jej mniejszy fragment obejmujący Cel pracy oraz Część literaturową. Z celem określonym jako poszerzenie portfolio spółki ZAK o kolejne nawozy specjalistyczne nie mogę oczywiście dyskutować, gdyż ocena strategii rozwoju dużej firmy

ADeT

przemysłowej przekracza moje kompetencje. Zadania pracy doktorskiej zostały dosyć precyzyjnie i zrozumiale opisane jako opracowanie metody syntezy nowych, łatwo przyswajalnych, biodegradowalnych a ponadto „czystych patentowo” związków koordynacyjnych kilku niezbędnych mikroelementów. Prowadzone prace będą wymagały zarówno wyselekcjonowania odpowiednich prekursorów (ligandów chelatowych) związków koordynacyjnych, przeprowadzenia syntez w różnych skalach, scharakteryzowania produktów tych syntez. Wybrane produkty zostaną użyte jako dodatki do nawozów stałych i ciekłych zaś ich wpływ na wzrost roślin zostanie porównany do wpływu prostych soli nieorganicznych tych samych biopierwiastków. Zarówno cel pracy jak i etapy realizacji zostały prawidłowo sformułowane i przedstawione jako logiczny ciąg zdarzeń.

- *Jedyna moja uwaga, która dotyczy zresztą całej pracy to używanie przez Kandydata w różnych miejscach rozprawy określenia „projekt z dofinansowaniem”. Nie bardzo wiadomo o jaki projekt chodzi, w pracy wymieniono różne projekty (np. w podziękowaniach dla Promotora lub jako odnośnik 20), a na pewno miały one jakąś swoją pełną nazwę i jej należałoby w różnych miejscach w doktoracie używać – szczególnie jeżeli badania były finansowane z tych projektów. Alternatywą byłoby wymienienie źródeł finansowania w jednym miejscu i nie wspomnianie o nich w tak wielu miejscach w rozprawie.*

Część literaturowa pracy została przedstawiona na 40 stronach i składa się z kilku różnych wątków. Doktorant opisał bieżące trendy w produkcji rolnej, produkty Grupy Azoty, następnie biopierwiastki i ich zawartość w organizmach żywych i wreszcie organiczne związki mogące pełnić rolę ligandów chelatujących jony metali. Przyznam, że przeczytałam tę część pracy z żywym zainteresowaniem ze względu na aktualność tematyki. W pierwszym rozdziale Doktorant wspomina m.in. o stale rosnącej produkcji biopaliw z produktów rolnych. Powszechnie wiadomo że od 1 stycznia 2024 roku benzyna Pb95 z symbolem E5 zostanie wycofana ze stacji benzynowych i zastąpi ją paliwo oznaczone symbolem E10, zawierające zwiększony udział biokomponentów. Na pewno ważne dla czytającego pracę jest poznanie wachlarza produktów nawozowych firmy Azoty, które opisuje mgr. inż. R. Grzesik ponieważ odwołuje się on do nazw handlowych w treści rozprawy. Kandydat wymienia w tej części pracy problemy związanych ze stosowaniem dodatków do nawozów. Azotan amonu może okazać się niestabilny w obecności katalizatorów reakcji redoks, a takimi są na przykład związki miedzi(II). Problemy ze związkami nieorganicznymi, mogą polegać również na tym, że już po syntezie ulegają tzw. starzeniu, czyli różnym przemianom w trakcie przechowywania (np. utracie wody). To „starzenie” potrafi diametralnie zmienić ich właściwości, w tym tak istotną z punktu widzenia zastosowań rolniczych rozpuszczalność. Dobrze było przekonać się na podstawie recenzowanej rozprawy, że jej autor zdaje sobie sprawę z tych wszystkich problemów. W części poświęconej nawożeniu mikroelementami autor pracy odwołuje się do swoich doświadczeń związanych z pracą w ZAK S.A. przytaczając przykłady gotowych rozwiązań wytwarzanych w macierzystym zakładzie pracy. Część ta obejmuje również ogólny opis roli jaką mikroelementy odgrywają w życiu roślin i przytacza objawy ich niedoboru.

Bardzo obszerny jest rozdział poświęcony związkom potencjalnie tworzącym kompleksy chelatowe z jonami metali. Autor wskazuje na zwiększone stałe trwałości kompleksów chelatowych w porównaniu do związków kompleksowych metali z ligandami monodentnymi. W rozdziale wymienione zostały liczne ligandy wielokleszczowe, przede wszystkim związki z grupami karboksylowymi, aminowymi i hydroksylowymi – te ostatnie to fenole, cukry i ich pochodne. Autor opisywał wybrane właściwości i potencjał aplikacyjny poszczególnych grup związków, a ponadto usystematyzował omawiane związki od najmniej do najbardziej złożonych co bardzo mi się

AMT

podobało. W części teoretycznej Pracy Doktorskiej znalazło się bardzo wiele ciekawych i kluczowych z punktu przeprowadzanych następnie eksperymentów informacji.

W odniesieniu do części literaturowej mam pewne bardziej istotne i drobne spostrzeżenia, które przedstawiam poniżej:

- Jestem zaskoczona pozytywnym wpływem glinu, ceru, czy też lantanu na wzrost roślin (**strona 20**). Zupełnie nie umiem sobie tego wytłumaczyć. O ile kobalt czy nikiel wchodzi w skład kofaktorów lub enzymów to żadnych białkach, lub innych naturalnych systemach zależnych od lantanowców nie słyszałam. Czy autor może rozwinąć tę kwestię na obronie? Skąd pochodzą te informacje?
- Bor jest przede wszystkim niemetalem i tworzy typowe dla niemetali związki kowalencyjne. Chociaż nie są to typowe związki koordynacyjne to nie można jednak twierdzić, że bor nie tworzy chelatów (**strona 21**), np.: Hohaus, E. (1982), Boron chelates and boron-metal chelates. VIII. Constitution of Boron Chelates with C=N Groups. Z. anorg. allg. Chem., 484: 41-52.
- Chemia roztworów wodnych molibdenianów jest dość złożona ze względu na zależne od pH i stężeń reakcje kondensacji do oksoklastrów. W pH obojętnym i zasadowym molibden występuje przede wszystkim w postaci tetraedrycznych molibdenianów. Zatem rzeczywiście tworzenie i izolacja zdefiniowanych kompleksów kleszczowych może być utrudnione. Nie jest jednak prawdą, że molibden nie ulega chelatacji ze względu na niemożność tworzenia odpowiednich wiązań (stwierdzenie Doktoranta **ze strony 23**). Jako przykład przytaczam dość wiekową publikację, w której badano wiązanie z M(VI) z ligandem aminodikarboksylowym: Kula, R. J. (1966), Solution Equilibria and Structures of Molybdenum (VI) Chelates. N-Methyliminodiacetic Acid. Anal. Chem. 38, 1382-1388. Ponadto z wyjątkiem nitrogenazy, we wszystkich enzymach molibdenowych molibden występuje jako kofaktor molibdenowy Moco, składający się z molibdenu związanego kowalencyjnie z chelatującym, ditiolanowym fragmentem molibdopteryny. Struktura molibdopteryny wiążącej Mo jest zachowana u eukariontów i bakterii (Fischer, K., Llamas, A., Tejada-Jimenez, M., Schrader, N., Kuper, J., Ataya, F. S., Galvan, A., Mendel, R. R., Fernandez, E., & Schwarz, G. (2006). Function and structure of the molybdenum cofactor carrier protein from Chlamydomonas reinhardtii. J. Biol. Chem. 281, 30186–30194.
- W Tabeli 1 **na stronie 25** znalazł się niewielki błąd dotyczący zapisu $Zn(OH)_3^-$
- Związki na **Rysunkach 1 - 5** powinny być podpisane w języku polskim ponieważ rozprawa doktorska została przygotowana w języku polskim.
- O zwiększonej stabilności kompleksów metali z ligandami makrocyklicznymi (**strona 32**) warto było wspomnieć w rozdziale 1.4.2, tam gdzie dyskutuje Pan stałe trwałości związków kompleksowych.
- Nie rozumiem stwierdzenia zamieszczonego u góry **strony 43**, iż „cząsteczkę kwasu fulwowego tworzą pierścienie benzenowe połączone za pomocą wiązań wodorowych w układ polimeryczny”. W jaki sposób pierścienie benzenowe mogą się łączyć za pośrednictwem wiązań wodorowych?
- Rysunek 30, **strona 48**, powinno być „zasady Schiffa”.
- Lista odnośników literaturowych została przygotowana w bardzo niedbały sposób. Nie zostały one zacytowane w zgodzie z obowiązującymi normami. Przytoczę tu tylko jeden przykład, ale jest ich w treści pracy więcej. W odnośniku 31 podano tylko tytuł publikacji, ale

Wiel

„na szczęście” został on jeszcze powtórzony jako odnośnik 39 – tym razem podano również autora, nazwę czasopisma etc. ale nadal nie użyto np. obowiązującego skrótu nazwy czasopisma. Tylko około połowa z 84 odnośników, które posłużyły Kandydatowi do przygotowania części teoretycznej to prace oryginalne, przeglądowe lub podręczniki. Autor opiera się w wielu miejscach na adresach internetowych, które potrafią być bardzo ulotną formą gromadzenia wiedzy. Za pewien czas przytoczone informacje nie będą mogły być zweryfikowane. Na pewno bardziej wiarygodne są przytaczane przez Doktoranta raporty, chciałabym jednak wiedzieć czy są one w jakikolwiek sposób udostępniane.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Szczegółowe uwagi odnoszące się do utajnionej części pracy zostały ujęte w odrębnej części recenzji. Część teoretyczna pracy doktorskiej stanowi bardzo ciekawy zbiór informacji praktycznych dotyczących produkcji i zastosowania nawozów azotowych. Należy dodać, iż opis przedstawiony przez Kandydata w jawnej części teoretycznej zawierał jedynie wstępne informacje potrzebne do selekcji związków-kandydatów do dalszych badań. Dość ogólną część teoretyczną uzupełnia zdecydowanie bardziej obszerna i pracochłonna analiza informacji przeprowadzona w części tajnej. Analiza ta dotyczy właściwości i kosztu wybranych związków organicznych jako potencjalnych ligandów chelatujących jony metali. Dopiero na podstawie tych szczegółowych informacji wyłonione zostały związki o odpowiednich cechach aplikacyjnych takich jak zdolność do wiązania metali, biodegradowalność, umiarkowany koszt zakupu, a jednocześnie innowacyjność, gdyż otrzymane kompleksy powinny stać się przedmiotem zastrzeżenia patentowego. Wyselekcjonowane związki organiczne zostały przez Doktoranta zastosowane do otrzymania związków kompleksowych wybranych mikroelementów, a te z kolei do otrzymania prototypowych nawozów. Część tajna zwiera opis syntez, charakterystykę produktów i wyniki wstępnych badań wpływu nowych dodatków na wzrost roślin, przy czym porównano kosztowne chelaty do prostych soli nieorganicznych odpowiednich biopierwiastków. Przeprowadzone badania pozwoliły na zaproponowanie kilkunastu nowych formułacji nawozowych wzbogaconych w mikroelementy. Za główne niedociągnięcie uważam brak w pracy niektórych analiz otrzymanych substancji, które mogłyby wskazać na obecność nowych faz w otrzymanych próbkach związków kompleksowych. Do takich technik należą proszkowa dyfrakcja rentgenowska i spektroskopia FTIR ATR w ciele stałym. Badania nowych związków powinny zostać uzupełnione o określenie stężeń metali w otrzymanych próbkach za pomocą ICP-MS lub ASA.

Aktywność naukowa Kandydata znajduje odzwierciedlenie w jego obszernym dorobku naukowym składającym się z 7 publikacji, 11 wystąpień konferencyjnych oraz 14 patentów i zgłoszeń patentowych.

Stwierdzam, iż przedstawiona mi do oceny rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej i w związku z tym spełnia wymagania Art. 187. Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” oraz wnioskuję o dopuszczenie mgr. inż. Ryszarda Grzesika do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Anna Dołęga