

dr hab. Marta Ziegler-Borowska, prof. UMK

Toruń, 22.05. 2026 r.

Zespół Chemii Medycznej

Katedra Chemii Biomedycznej i Polimerów

Wydział Chemii UMK

ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

email: martaz@umk.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Mikołaja Waltera
pt. „Zastosowanie mechanochemii w syntezie związków organicznych”**

Recenzja została sporządzona w odpowiedzi na pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Gdańskiej dr. hab. inż. Marka Tobiszewskiego, prof. uczelni z dnia 15 kwietnia 2026 r. w związku z prowadzeniem przewodu doktorskiego Pana mgr inż. Mikołaja Waltera i powierzeniem mi funkcji recenzenta przez Radę Dyscypliny Nauki Chemiczne PG.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Mikołaja Waltera została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem dr. hab. inż. Sebastiana Demkowicza, prof.PG i dotyczy bardzo ważnej oraz aktualnej tematyki poszukiwania nowych i skutecznych metod syntezy związków organicznych.

Metody mechanochemiczne należą obecnie do dynamicznie rozwijających się narzędzi syntezy organicznej, a ich znaczenie wykracza poza aspekt czysto metodyczny. Rozwój tych metod wynika przede wszystkim z rosnącego znaczenia zasad zielonej chemii oraz potrzeby ograniczania negatywnego wpływu procesów chemicznych na środowisko. W mechanochemii energia mechaniczna, najczęściej dostarczana podczas mielenia reagentów, wykorzystywana jest do inicjowania i prowadzenia reakcji chemicznych, przy całkowitej eliminacji rozpuszczalników lub znacznym ograniczeniu ich ilości. Pozwala to nie tylko na zmniejszenie ilości generowanych odpadów i redukcję zużycia energii, lecz także na skrócenie czasu reakcji oraz zwiększenie wydajności syntezy. W licznych przypadkach umożliwia również otrzymanie produktów trudnych do uzyskania metodami konwencjonalnymi.

Z tych względów mechanochemia znajduje coraz szersze zastosowanie zarówno w syntezie związków organicznych, jak i w chemii materiałowej czy farmaceutycznej. Dynamiczny rozwój tej dziedziny potwierdza jej duży potencjał aplikacyjny oraz zasadność podejmowania badań ukierunkowanych na wykorzystanie tych metod w nowoczesnej syntezie.

Pan mgr inż. Mikołaj Walter w ramach swoich badań Pan mgr inż. Mikołaj Walter podjął się opracowania i zoptymalizowania mechanochemicznych metod reakcji metylowania amin drugorzędowych, otrzymywania niesymetrycznych disulfidów oraz reakcji α -sulfenyłowania związków karbonylowych. Wybór optymalizowanych typów reakcji wynikał przede wszystkim z ich potencjalnego wykorzystania w szeroko rozumianej chemii farmaceutycznej.

Praca zatytułowana „*Zastosowanie mechanochemii w syntezie związków organicznych*” została napisana w formie monografii z klasycznym podziałem na część literaturową oraz eksperymentalną z dyskusją wyników. Obejmuje ona 156 stron, a jej struktura jest dopasowana do przyjętego przez Doktoranta planu badawczego. Na część literaturową monografii składa się 6 rozdziałów poprzedzonych streszczeniem w językach polskim i angielskim oraz wstęp.

Doktorant bardzo sprawnie wprowadza w tematykę rozprawy, omawiając zagadnienia związane z podstawami teoretycznymi oraz zasadami prowadzenia reakcji metodami mechanochemicznymi. Uzasadnia też na podstawie literatury przedmiotu ważność podjętej tematyki badawczej oraz przede wszystkim zalety omawianych metod. Na uwagę zasługuje również fakt, że Doktorant bardzo umiejętnie omawia zagadnienia związane z historią mechanochemii, co świadczy o jego zainteresowaniu tematyką oraz tzw. „szerokich horyzontach”. Oczywiście Doktorant nie ustrzegł się drobnych błędów stylistycznych, językowych oraz niefortunnnych sformułowań takich jak: „prebiotyczna Ziemia”, tłuczek (zamiast pistel) czy „manifestujące się różnice”, które nie wpływają jednak na wysoką ocenę tej części pracy. Należy również podkreślić, że jest to bardzo zwarte i merytoryczne wprowadzenie, zawierające najistotniejsze informacje, które z powodzeniem mogłoby stanowić podstawę do dobrego artykułu przeglądowego.

Najobszerniejszą częścią rozprawy (86 stron) jest opis i dyskusja uzyskanych przez Doktoranta wyników popartych częścią eksperymentalną.

W rozdziale 2 „Cel i zakres pracy” Pan mgr inż. przedstawia w punktach cele badawcze, jakie wytyczył i postanowił osiągnąć (tutaj pojawiają się niefortunne sformułowania „wyznaczone mi zostało zdanie” oraz „hipoteza robocza”). Szkoda, że Doktorant nie zamieścił

w tym rozdziale uzasadnienia podjętych badań (znajduje się ono w dyskusji wyników) oraz ewentualnych możliwości osiągnięcia postawionych celów.

Rozdział 3 zatytułowany „Dyskusja wyników”, stanowi w istocie przedstawienie, omówienie i dyskusję uzyskanych wyników.

Pierwszym z realizowanych celów było opracowanie i optymalizacja reakcji *N*-metylowania amin drugorzędowych. Realizując zadanie badawcze, Doktorant w pierwszym etapie otrzymał aminy pierwszorzędowe w klasycznej reakcji rozpuszczalnikowej, używając jako substratów pochodnych benzaldehydu i amin pierwszorzędowych, a następnie po przekształceniu w odpowiednie chlorowodorki poddał je reakcji *N*-metylowania metodą mechanochemiczną. Częściowo rozumiem uzasadnienie Doktoranta wyjaśniające, dlaczego zdecydował się do syntezy substratów (amin drugorzędowych) użyć klasycznego podejścia, jednak w świetle argumentów przemawiających za odejściem od reakcji rozpuszczalnikowych wydaje się to niespójne z celem pracy. Twierdząc, że zależało mu na otrzymaniu dużych ilości substratów, niejako minimalizuje zasadność rozwijania metod mechanochemicznych w syntezie na dużą skalę. W tej części opisu badań pojawia się również zdanie „Niektóre produkty przejściowe, powstające z aldehydu (...)” Czy Doktorant rzeczywiście miał na myśli produkty „przejściowe” czy „pośrednie”? **Proszę Pana mgr inż. o wyjaśnienie podczas obrony różnic pomiędzy produktem pośrednim a stanem przejściowym i odniesienie się w tym kontekście do cytowanego zdania.**

Kolejnym etapem było przeprowadzenie reakcji *N*-metylowania ponad dwudziestu otrzymanych amin drugorzędowych, które najpierw Doktorant przekształcił w odpowiednie chlorowodorki, a następnie metylował za pomocą formaldehydu otrzymując 26 amin trzeciorzędowych różniących się strukturalnie. Wysokie wydajności oczekiwanych produktów reakcji mechanochemicznego metylowania potwierdziły, że optymalizacja procesu przebiegła w sposób prawidłowy. Doktorant podjął również próbę wyjaśnienia wyników odbiegających od pozostałych, czyli syntez ze stosunkowo niską wydajnością oczekiwanego produktu: związek **15** (zawierający w swojej strukturze fragment fenolowy oraz atomy bromu), produkt **14** (zawierający zamiast jednego atomu bromu fluor) oraz produkt **16** (jeden atom bromu został zastąpiony chlorem). W celu zrozumienia tych wyników, Pan mgr inż. przeprowadził reakcje metylowania w sposób klasyczny (metoda rozpuszczalnikowa) i mechanochemiczny, porównując wydajności dwóch konkurencyjnych produktów: oczekiwanego oraz cyklicznego.

Doktorant dość umiejętnie starał się wytłumaczyć mechanizmy tworzenia obu produktów oraz warunki wpływające na ich konkurencyjność. **Zastanawiające jest jednak, czy nie warto było podjąć próby zbadania kinetyki reakcji. Otrzymane przez Doktoranta wyniki oraz dyskusja mogą prowadzić, moim zdaniem, do pojęć produktu kinetycznego i termodynamicznego.**

Kolejnym etapem pracy badawczej Pana mgr inż. Mikołaja Waltera była synteza związków siarkoorganicznych. W pierwszym etapie Doktorant otrzymał metodą rozpuszczalnikową kwas fosforditiowy oraz tiole, które następnie przekształcał w niesymetryczne disulfidy, otrzymując szereg różnych pochodnych z wysokimi wydajnościami. Pomimo napotkanych trudności aparaturowych Pan mgr inż. podjął próbę otrzymania tych pochodnych metodą mechanochemiczną. Prowadziło to jednak głównie do otrzymywania produktów symetrycznych lub mieszanin związków, których nie udało się rozdzielić ani wyizolować. W związku z tym, niesymetryczne disulfidy otrzymane zostały w klasycznej, rozpuszczalnikowej syntezie. Doktorant umiejętnie poradził sobie również z problemami, jakie napotkał podczas izolacji pochodnych zawierających grupy karboksylowe, przekształcając je w odpowiednie estry. Na uwagę zasługuje ogrom pracy, jaki Doktorant włożył w ten etap badań. Otrzymano prawie 40 niesymetrycznych disulfidów z bardzo wysokimi wydajnościami (niemal ilościowo).

Ostatnim etapem pracy badawczej było opracowanie i optymalizacja mechanochemicznej metody α -sulfenylowania związków karbonylowych. Doktorant otrzymał w opracowanych przez siebie warunkach 6 pochodnych acetyloacetonu, 6 pochodnych acetylooctanu etylu oraz 6 pochodnych malonianu dietylu. Wszystkie reakcje α -sulfenylowania w zoptymalizowanych warunkach przebiegły z bardzo wysokimi wydajnościami. Dodatkowo Doktorant otrzymał za pomocą opracowanej metody (po niewielkich modyfikacjach) 6 kolejnych związków będących pochodnymi malononitrylu.

Wszystkie opisane przez doktoranta podejścia syntetyczne poparte są zamieszczonym w Rozdziale 4 opisem eksperymentalnym, a struktura otrzymanych związków została udowodniona za pomocą metod spektroskopowych. Szkoda jednak, że Doktorant nie zamieścił w pracy choćby miniatur widm NMR. Doceniam intencje Autora, które polegały zapewne na „oszczędzeniu” objętości pracy, ale zamieszczenie jedynie opisu nie pozwala czytającemu na ocenę jego poprawności.

Doktorant zebrał wyniki oraz hipotezy przedstawione w dyskusji w rozdziale zatytułowanym „Podsumowanie”. Jest to prawidłowe, jednak ze względów naukowych i poznawczych, moim zdaniem, **powinny w pracy znaleźć się również jasno sformułowane wnioski.**

To, co szczególnie chciałam podkreślić jako wartościowe w pracy, to opisanie i przedyskutowanie także negatywnych wyników podjętych prób. Jest to bardzo cenne z punktu widzenia poznawczego i naukowego, w szczególności w pracach zajmujących się syntezą, a nie jest popularne. Wyniki negatywne często dostarczają równie cennych, a niekiedy nawet bardziej wartościowych informacji niż rezultaty pozytywne.

Pan mgr inż. Mikołaj Walter, na dzień złożenia pracy, był współautorem 3 artykułów naukowych (dwa są bezpośrednio związane z rozprawą) opublikowanych w czasopiśmie z listy JCR. Ponadto Doktorant uczestniczył w 9 konferencjach naukowych.

Podsumowując, wysoko oceniam wybór ambitnego i aktualnego tematu badawczego. Uważam, że postawiony przez Doktoranta cel pracy został zrealizowany. Bardzo wysoko oceniam pracowitość oraz biegłość Doktoranta w metodach syntezy i charakterystyki związków organicznych. Na uwagę zasługują również umiejętność wyciągania wniosków z niepowodzeń i konsekwencja w osiągnięciu wyznaczonego celu badawczego. Świadczy to o ugruntowanej wiedzy, umiejętności jej przełożenia na praktykę oraz dojrzałości naukowej.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pana mgr inż. Mikołaja Waltera spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w myśl obowiązującej Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz.U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.) i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Mikołaja Waltera do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Dr hab. Marta Ziegler-Borowska, prof. UMK