

Dr hab. inż. Jacek Nycz Prof. UŚ

Katowice, 4 maja 2026 r.

RECENZJA

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

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Mikołaja Waltera została wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Sebastiana Demkowicza, prof. uczelni, w Katedrze Chemii Organicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

Mechanochemia jest dziedziną chemii zajmującą się reakcjami inicjowanymi lub przyspieszonymi przez działanie sił mechanicznych. Obejmuje procesy zachodzące w wyniku bezpośredniego oddziaływania energii mechanicznej na materię, prowadzące do zmian strukturalnych, tworzenia i zrywania wiązań chemicznych oraz inicjowania reakcji w fazie stałej lub na granicach faz. Do klasycznych źródeł energii w mechanochemii należą m.in. mielenie w młynach kulowych, tarcie, zgniatanie czy ścinanie. W przeciwieństwie do tradycyjnych metod syntezy, mechanochemia często umożliwia prowadzenie reakcji bez użycia rozpuszczalników, co wpisuje się w założenia zielonej chemii sformułowane przez Paula Anastasa i Johna Warnera, zakładające minimalizację negatywnego wpływu procesów chemicznych na środowisko.

Istotną cechą procesów mechanochemicznych jest lokalny i niejednorodny sposób dostarczania energii do układu reakcyjnego. Prowadzi to do powstawania tzw. „gorących punktów” o wysokiej energii, w których możliwe jest chwilowe przekroczenie barier aktywacji. W efekcie możliwe stają się przemiany wymagające w warunkach klasycznych wysokiej temperatury, podwyższonego ciśnienia lub zastosowania toksycznych rozpuszczalników. Mechanochemia stanowi zatem nie tylko alternatywę dla klasycznych metod syntezy, ale także narzędzie umożliwiające dostęp do nowych ścieżek reakcyjnych.

Można rozważyć również potencjalną rolę procesów mechanochemicznych w chemicznej ewolucji prowadzącej do powstania życia. W okresie archaiku (ok. 4,0–2,5 mld lat temu), charakteryzującym się intensywną aktywnością tektoniczną i wulkaniczną, energia mechaniczna generowana przez procesy geologiczne mogła sprzyjać powstawaniu reaktywnych powierzchni mineralnych i inicjowaniu reakcji chemicznych. Szczególne znaczenie mogły mieć minerały zawierające żelazo, azot, siarkę czy fosfor, które pod wpływem deformacji mechanicznej mogły wykazywać zwiększoną reaktywność chemiczną. W tym kontekście mechanochemia mogła pełnić rolę naturalnego „reaktora chemicznego” w skali planetarnej.



Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Mikołaja Waltera

W ostatnich latach w zespole prof. Sebastiana Demkowicza prowadzone są intensywne badania nad zastosowaniem mechanochemii w syntezie związków zawierających heteroatomy, takie jak azot, siarka oraz fosfor. Celem pracy doktorskiej Pana mgr inż. Mikołaja Waltera było opracowanie nowych procedur syntezy związków organicznych z wykorzystaniem technik mechanochemicznych, w szczególności: mechanochemicznej procedury *N*-metylowania amin drugorzędowych metodą redukcyjnej aminacji, syntezy niesymetrycznych disulfidów z wykorzystaniem pochodnych kwasu neopentylidenofosforoditiowego, α -sulfenyłowania związków karbonylowych z użyciem tych samych reagentów. W pierwszym etapie badań Doktorant opracował wydajną metodę *N*-metylowania amin drugorzędowych, umożliwiającą otrzymanie 26 produktów w krótkim czasie i bez użycia rozpuszczalników. Ponadto zaobserwował nietypową reaktywność prowadzącą do powstawania 3-fenyl-3,4-dihydro-2*H*-benzo[*e*][1,3]oksazyny i jej analogów oraz zaproponował mechanizm tej przemiany (rysunek 47). W drugim etapie opracował mechanochemiczną metodę syntezy niesymetrycznych disulfidów, uzyskując 32 związki w sposób wydajny, prosty technologicznie i łatwy do skalowania, z możliwością nieskomplikowanej izolacji produktów. W trzecim etapie badań opracował procedury α -sulfenyłowania związków 1,3-dikarbonylowych. Pomimo zróżnicowanej reaktywności substratów, uzyskane metody okazały się efektywne dla szeregu istotnych przykładów. Całość pracy dowodzi, że Doktorant opracował nowoczesne, wydajne i bardziej przyjazne środowisku metody syntezy chemicznej o potencjale aplikacyjnym.

Rozprawa została przedstawiona na 156 stronach i obejmuje następujące rozdziały: wykaz skrótów i symboli, streszczenie (w języku polskim i angielskim), część teoretyczną (przegląd literaturowy), cel i zakres pracy, dyskusję wyników, podsumowanie, część eksperymentalną oraz literaturę. Bibliografia obejmuje 115 pozycji, od roku 1902 do 2026, przy czym dominują aktualne doniesienia naukowe, co potwierdza aktualność podjętej tematyki.

Doktorant jest współautorem trzech artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych. Dwie z tych prac (Sci Rep 14, 8810 (2024) oraz Sci Rep 16, 351 (2026)) stanowią część rozprawy doktorskiej, natomiast trzecia (Crystal Growth & Design 25, 242–252 (2024)) nie została w niej ujęta. W obu publikacjach wchodzących w skład dysertacji Doktorant jest pierwszym autorem. Ponadto jest współautorem dziewięciu prezentacji konferencyjnych (w tym jednej zagranicznej).

Sposób zaplanowania badań, prezentacji wyników oraz ich analizy świadczy o wysokich kompetencjach naukowych Doktoranta i jego dobrym przygotowaniu do prowadzenia samodzielnej pracy badawczej.

Pomimo wysokiej wartości naukowej pracy, jako recenzent pozwalam sobie wskazać kilka uwag i niedociągnięć.



Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Mikołaja Waltera

- W mojej ocenie tytuł dysertacji „Zastosowanie mechanochemii w syntezie związków organicznych” jest zbyt ogólny i nie oddaje w pełni zakresu podjętych badań. Bardziej adekwatne byłoby doprecyzowanie go, np. w formie: „Zastosowanie aktywowanych disulfidów i metod mechanochemicznych w nowoczesnych transformacjach związków organicznych: od *N*-metylowania amin do α -sulfenylowania związków karbonylowych”.
- W 50-stronicowym przeglądzie literaturowym nadmiernie rozbudowano opis zastosowania mechanochemii, zamiast skupić się na omówieniu analizowanych reakcji oraz techniki wykorzystanej na ich potrzeby.
- Miejscami zastosowane słownictwo jest niewłaściwe — należałoby je skorygować, np. „wyliminować” zastąpić „ograniczyć”, a „medium reakcyjnego” – „środowiskiem reakcyjnym” lub po prostu „rozpuszczalnikiem”. Najbardziej naturalne i najczęściej używane w chemii będzie: „rozpuszczalnika”.
- Inny przykład „1.5.4. Alternatywna selektywność” – tytuł jest nieprecyzyjny, ponieważ selektywność jest cechą binarną (reakcja jest selektywna albo nie).
- Prowokacyjny dla każdego syntetyka tytuł „1.5.5. Synteza niemożliwa do przeprowadzenia w roztworze.”
- Nieprecyzyjne jest stwierdzenie „z wykorzystaniem nierozpuszczalnych halogenków aromatycznych (Rysunek 31)”. Przedstawiony pigment Violet 23 został bowiem scharakteryzowany metodą UV–Vis w kilku rozpuszczalnikach (dioksan, DCM oraz THF), co wskazuje na jego rozpuszczalność w tych układach.
- Autor miejscami wykazuje brak obiektywizmu, krytykując jedne metody, a jednocześnie bezkrytycznie przedstawiając inne, bez uwzględnienia ich ograniczeń. Przykładowo (s. 62) wskazuje, że „najczęściej stosowanymi odczynnikami są jodek metylu i siarczan(VI) dimetylu, które są rakotwórcze i niebezpieczne dla środowiska”, po czym jako alternatywę podaje reakcję Eschweilera–Clarke’a z użyciem formaldehydu i kwasu mrówkowego, pomijając fakt, że formaldehyd również jest uznawany za substancję rakotwórczą (Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) sklasyfikowała formaldehyd w 2004 roku jako substancję rakotwórczą dla ludzi. Ocena ta opierała się na danych dotyczących związku między rakiem nosogardzieli oraz białaczką a narażeniem na formaldehyd).
- Autor stwierdza: „W ramach przeprowadzonych przeze mnie badań udało mi się z dużym powodzeniem przeprowadzić mechanochemiczną syntezę szeregu związków organicznych z wykorzystaniem młyna kulowego, bez konieczności zastosowania rozpuszczalnika oraz



Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Mikołaja Waltera

z wykazaniem zalet mechanochemii nad klasyczną syntezą w roztworze”, pomijając fakt, że do izolacji produktów stosował rozpuszczalniki organiczne.

- Błąd typograficzny (s. 25): jednostka „mieszaniny reakcyjnej [μl]” powinna być zapisana jako „mieszaniny reakcyjnej [μL]”.
- Brak spacji — zapis „100°C” powinien być poprawiony na „100 °C” także w innych częściach pracy.
- Str. 68. Schemat reakcji mający wyjaśniać wyniki przedstawione w tabeli 2 jest nieczytelny, gdyż podstawniki R^1 i R^2 , nie są zdefiniowane. Przedstawione wydajności reakcji są bardzo zróżnicowane (od 95% do 28%), a towarzysząca im dyskusja jest mało przejrzysta. Analogicznie w przypadku rysunku 55.
- W podsumowaniu Doktorant posłużył się niezręcznym sformułowaniem „prowadziłem badania nad wykorzystaniem energii mechanicznej”; bardziej adekwatne byłoby np. „prowadziłem badania nad możliwościami zastosowania mechanochemii”. Podobnie wyrażenie „wyeliminowano problem rozpuszczalności” wymaga doprecyzowania lub złagodzenia, np. „ograniczono problem rozpuszczalności” lub „przewyciężono trudności związane z rozpuszczalnością”.
- Część eksperymentalna: W kilku miejscach autor nie zachował spójności ani precyzji w zapisie ilości dodawanych reagentów, np.: „(str. 134) potas (69,1 mg, 0,5 mmol, 1 eq.) oraz acetyloaceton (50,06 mg, 0,5 mmol, 1 eq.)”, (str. 137) potasu (69,1 mg, 0,5 mmol, 1 eq.) oraz acetylooctan etylu (65,07 mg, 0,5 mmol, 1 eq.), (str. 141) potasu (69,1 mg, 0,5 mmol, 1 eq.) oraz malonian dietylu (80,08 mg, 0,5 mmol, 1 eq.). (str. 144) potasu (69,1 mg, 0,5 mmol, 1 eq.) oraz malononitryl (33,03 mg, 0,5 mmol, 1 eq.). Dla wszystkich otrzymanych produktów brak jest informacji co do masy tylko procent.
- Cytowana literatura zawiera szereg niedociągnięć formalnych. Do najważniejszych należą brak konsekwentnego stosowania skrótów nazw czasopism, niespójny styl zapisu bibliograficznego (mieszanie pełnych nazw i skrótów), niejednolity format zapisu autorów i tytułów, a także sporadyczne błędy w interpunkcji oraz formatowaniu danych bibliograficznych (np. DOI, tomy, strony).

Uwagi te jednak nie umniejszają wartości pracy i recenzent ma nadzieję, że niektóre z nich zostaną wzięte pod uwagę w dalszej działalności publikacyjnej Doktoranta.

W podsumowaniu stwierdzam, że zawartość merytoryczna, jakość i poziom pracy naukowej omawianej rozprawy to przykład bardzo solidnej dysertacji doktorskiej, która spełnia wszystkie wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 18 lipca 2018 r. prawo - o szkolnictwie wyższym i nauce. Z pełnym przekonaniem wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Wydziału Chemii, Politechniki



UNIwersYTET ŚLĄSKI
INSTYTUT CHEMII

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Mikołaja Waltera

Gdańskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Mikołaja Waltera do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Katowice, 4 maja 2026 r.

Jacek Nycz