

Recenzja pracy doktorskiej

mgr inż. Natalii Sienkiewicz

„EPOKSYDOWE NOŚNIKI KATALIZATORÓW KOMPLEKSOWYCH SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE”

wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej pod kierunkiem dr hab. inż. Krzysztofa Strzelca, prof. PŁ.

1. Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest praca wykonana przez panią mgr inż. Natalię Sienkiewicz dotycząca otrzymywania żywic epoksydowych usieciowanych oligomerami tiouretanowymi, na których immobilizowano kompleksy palladowe i platynowe tradycyjną metodą rozpuszczalnikową oraz w warunkach nadkrytycznego dwutlenku węgla i badania aktywności tak otrzymanych heterogenizowanych układów katalitycznych w modelowych reakcjach Mizoroki-Hecka oraz uwodornienia aldehydu cynamonowego.

Rozprawa doktorska została napisana pod kierunkiem prof. Krzysztofa Strzelca z Politechniki Łódzkiej. Praca obejmuje 5. głównych rozdziałów o łącznej objętości 203 stron, 31 tabel i 46 rysunków. Wykaz literatury zawiera 188 prac, w większości opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych o międzynarodowym zasięgu.

2. Ocena merytoryczna

2.1. Ocena ogólna

Badania, które podjęła doktorantka, mają zarówno walor poznawczy jak i praktyczny. Koncepcja pracy – selektywnych układów katalitycznych złożonych z kompleksów Pd(II) oraz Pt(II) naniesionych na żywicach epoksydowych usieciowanych oligomerami tiouretanowymi – wpisuje się we współczesne trendy badań nad katalizą organiczną, co doktorantka zilustrował w części teoretycznej rozprawy doktorskiej.

W zakresie syntezy żywic polimerowych innowacyjną koncepcją zawartą w pracy było wykorzystanie politiouretanów jako utwardzaczy żywic epoksydowych. Warto zaznaczyć, że dotąd nie było w literaturze wzmianek o tego typu utwardzaczach tych żywic. Użycie niestosowanego dotychczas typu utwardzaczy, umożliwiło kontrolowane wprowadzanie w strukturę polimeru grup potencjalnie wiążących kompleksy metali przejściowych bez konieczności dodatkowej funkcjonalizacji żywicy. Ta nowa klasa polimerowych nośników katalizatorów posiada inherentne centra koordynacji metali wprowadzane już na etapie tworzenia sieci przestrzennej żywicy, dzięki czemu odeszła konieczność dodatkowej funkcjonalizacji otrzymanych matryc. Ponadto, oprócz doniesień dotyczących wykorzystania żywic zawierających ugrupowania epoksydowe do immobilizacji enzymów, w literaturze nie było jak dotąd informacji o wykorzystaniu ich jako nośników katalizatorów kompleksowych w syntezie organicznej. Prosta technologia syntezy, wysoka dostępność, a co za tym idzie niska cena szerokiej gamy żywic epoksydowych,

stanowiących główny substrat w syntezie badanych żywic sprawia, że szacunkowe koszty wytworzenia proponowanych materiałów są niewielkie.

Drugą, innowacyjną koncepcją było zastosowanie nadkrytycznego dwutlenku węgla do immobilizacji kompleksów metali na matrycy polimerowej. Zastosowanie w badaniach warunków nadkrytycznych umożliwiło poprawę dyspersji kompleksu metalu na powierzchni matrycy polimerowej w stosunku do standardowej immobilizacji w procesie równoważenia z roztworu prekursora. Zastosowanie w trakcie procesu otrzymywania nośnika procedur obejmujących zmienne warunki sieciowania jak również wykorzystanie nowatorskich metod immobilizacji kompleksów metali (warunki nadkrytyczne), pozwoliło na uzyskanie wysokiej kontroli mikrootoczenia centrów katalitycznych.

Użyteczność zastosowania wcześniej wspomnianych nowych koncepcji, potwierdzono badając aktywność katalityczną i selektywność otrzymanych układów w dwóch kluczowych etapach syntezy ważnych związków organicznych, którymi były: reakcja Mizoroki-Hecka oraz uwodornienie aldehydu cynamonowego. Obie te reakcje mają szerokie znaczenie technologiczne i przemysłowe, a jednocześnie dobór dwóch typów procesów, przeprowadzanych w dwóch bardzo różnych warunkach, stanowi przekonujący argument na rzecz tego, że na użytych matrycach epoksydowo-tiouretanowych można będzie z powodzeniem budować w przyszłości heterogeniczne układy katalityczne dla wielu innych, kluczowych technologicznie reakcji organicznych.

Wszystko to powoduje, że opisane w pracy badania niewątpliwie wpisują się w ważny nurt badań podejmowanych przez szereg światowych koncernów i jednostek naukowych, dodając do nich kolejną, ważną „cegiełkę”. Badania te również dobrze wpisują się w ogólny zakres prac prowadzonych od kilku już lat w zespole budowanym przez dra hab. Krzysztofa Strzelca.

2.2. Ocena szczegółowa

Rozprawa ma typowy układ pracy eksperymentalnej i obejmuje 5. podstawowych części „Wprowadzenie” (I), „Część Literaturowa” (II), „Badania Własne” (III), „Część Eksperymentalna” (IV), „Wnioski” (V) i części końcowe „Podsumowanie”, „Streszczenie”, „Abstract” i „Literatura Cytowana”

Wprowadzenie (I):

Wprowadzenie zawiera tylko jeden podrozdział „Charakterystyka Przedmiotu Badań”, który w dość prosty i klarowny sposób przedstawia cel i zakres prowadzonych badań. Autorka wprowadza podstawowe pojęcia dotyczące katalizy i żywic epoksydowych oraz wyjaśnia ogólny zamysł pracy, to jest zamiar otrzymania heterogenizowanych katalizatorów palladowych i platynowych na matrycach epoksydowo-tiouretanowych i zbadanie ich aktywności na wybranych reakcjach organicznych. Oprócz dwóch drobnych potknięć językowych (opisanych dokładniej w uwagach redakcyjnych) recenzent nie zgłasza żadnych uwag do tej części pracy.

Część literaturowa (II)

Część ta jest napisana klarownie, starannie, obficie zilustrowana. Liczy ona 55 stron, 28 schematów, 15 rysunków i jest oparta na 155 publikacjach naukowych. Składa się na nią 5 podrozdziałów – pierwszy i drugi wprowadza ogólne pojęcia dotyczące katalizatorów i metod ich heterogenizowania z użyciem matryc polimerowych, trzeci omawia szczegółowo ogólnie znane nośniki polimerowe, metody ich charakteryzowania oraz dokonuje ich przeglądu ze szczególnym zwróceniem uwagi na będące przedmiotem badań autorki matryce epoksydowe i poliuretanowe, czwarty omawia stosowane dotychczas katalizatory w przy reakcji Hecka i uwodornienia i wreszcie piąty omawia kwestię dość ściśle związaną z przedmiotem pracy – mianowicie użycie tiouretanów jako środków sieciujących żywice epoksydowe. Na szczególną pochwałę zasługuje bardzo klarowne omówienie mechanizmu reakcji Hecka, ważne z punktu widzenia dalszego wywodu w rozdziale o badaniach własnych.

Zakres tej części pracy jest w mojej ocenie adekwatny do tematu badań własnych autorki i dowodzi, że doktorantka dobrze zapoznała się z odpowiednią literaturą przedmiotu, choć być może w paru miejscach jest zbyt przesadnie szczegółowy i rezygnacja z części materiału mniej związanego z pracą podniosła by klarowność wyводу.

Szczególnie podrozdziały 3.4 „Przykłady polimerowych nośników katalizatorów heterogenizowanych”, w części dotyczących nośników nie będących przedmiotem pracy (polistyren, polisiloksany) są w mojej ocenie przesadnie szczegółowe a przy tym zawierają zbyt dużą liczbę różnych zastosowań bez klarownego wątku logicznego łączącego przytoczone przykłady. Podobnie podrozdział 5, dotyczący użycia oligomerów tiouretanowych jako utwardzaczy żywic epoksydowych, jakkolwiek istotny dla tematu pracy, zbyt szczegółowo wchodzi w detale zastosowań zupełnie nie związanych z głównym tematem pracy.

Na str. 47 zawarta jest dość kontrowersyjna teza, bez wskazania jej źródła głosząca, że: „żywice epoksydowe stały się najbardziej wszechstronną grupą materiałów przemysłu tworzyw sztucznych” - przedstawiająca w istocie prywatny pogląd autorki, z którym badacze działający w innych obszarach chemii polimerów mogliby zasadnie polemizować.

Na str. 49, w rozdziale 3.3.4. poświęconym formalnie matrycom epoksydowym znalazły się fragmenty o kopolimerach metakrylanu glicydołu, które łączą się epoksydowymi o tyle, że służą immobilizowaniu enzymów, ale oprócz tego z pewnością nie będące epoksydami, tylko raczej poliwęglanami.

Recenzentowi brakuje nieco podsumowania części literaturowej, przynajmniej w zakresie wniosków jakie z tego przeglądu wyniosła autorka, ale jak rozumiem wynika to z ogólnej konstrukcji pracy, w której wszystkie podsumowania i wnioski są przesunięte do sekcji kończących całą dysertację.

Badania Własne (III):

Część tą, liczącą blisko 86 stron składa się z 5. głównych rozdziałów i kilkunastu podrozdziałów. Najpierw, bardzo dobrze i klarownie podany jest szczegółowy cel i program badań z przekonującym uzasadnieniem takiego, a nie innego jego wyboru. Rozdział ten wyjaśnia również założenia metodologii i kolejności badań. Następnie omówiona zostaje metoda otrzymywania oligomerów tiouretanowych, badań ich struktury chemicznej przy pomocy spektroskopii FTIR i NMR oraz średniej masy cząsteczkowej metodą GPC. Kolejna część dotyczy użycia ich jako środków sieciujących epoksydy i badania właściwości mechanicznych tak otrzymanych matryc, które dwa rozdziały dalej są poddane modyfikacji przy pomocy wcześniej otrzymanych kompleksów chlorocjanofenylowych palladu i platyny. W następnej części autorka opisuje szczegółowo badania składu i porowatości heterogenizowanych układów katalitycznych metodami BET, XPS, SIMS, i AAS, zarówno przed użyciem w reakcjach jak i po. Wreszcie ostatni rozdział dotyczy kinetycznych badań aktywności wcześniej otrzymanych i zbadanych układów katalitycznych w reakcji Hecka i uwodornienia za pomocą chromatografii gazowej. Ponadto w całość wpleciony jest bardzo interesujący rozdział o próbie zrozumienia mechanizmu katalizy za pomocą teoretycznego modelowania molekularnego zaawansowaną metodą DFT, która z pewnością ma pionierski charakter, gdyż dotychczas metody tego rodzaju stosowane były głównie do analizy przebiegu prostych reakcji w fazie gazowej lub rozpuszczalnikach definiowanych jako faza ciągła o określonej stałej dielektrycznej.

Bardzo ciekawie i przekonująco jest poprowadzony wywód dotyczący otrzymywania katalizatorów homo i heterogenizowanych a także opisy i wnioski z analiz BET, SEM, AAS i dowody z eksperymentów z rtęcią na heterogeniczny charakter katalizy. W pracy na szczególną uwagę zasługuje szeroki zakres użytych nowoczesnych metod analitycznych w sposób przemyślany dostarczających wzajemnie synergicznych informacji i umiejętności autorki wyciągania z tak dużej masy informacji prawidłowych zazwyczaj wniosków.

Uwagi szczegółowe do części „Badania Własne”

Rozdział 1.1.1. : W rozdziale tym znajduje się nazbyt uproszczony opis mechanizmu działania kolumn GPC – kolumny te bowiem nie tyle rozdzielają cząsteczki względem masy cząsteczkowej ile względem rozmiaru kłęбка statystycznego w roztworze, na który wpływ ma nie tylko masa cząsteczkowa ale też struktura chemiczna badanych polimerów i rodzaj użytego rozpuszczalnika. Autorka nie odniosła się do faktu, że uzyskane pomiary GPC, kalibrowane na liniowy polistyren, mogą co do wartości absolutnych dość radykalnie odbiegać od realnych, w związku z zupełnie inną strukturą chemiczną i rozgałęzieniami badanych oligomerów. Ponadto, na przedstawionych chromatogramach w wielu przypadkach występuje bimodalny rozkład mas cząsteczkowych, co wymaga komentarza, szczególnie w odniesieniu do tez stawianych w podsumowaniu odnośnie możliwości precyzyjnej kontroli masy cząsteczkowej oligomerów tiouretanowych. Pytanie jak otrzymane masy cząsteczkowe w pomiarze GPC mają się do teoretycznie obliczonych ze stechiometrii reakcji?

Rozdział 2.1: Opisane tu rezultaty badań odnoszą się do obserwacji reakcji sieciowania za pomocą pomiarów DSC, prowadzonych zawsze z użyciem tego samego programu termicznego (ogrzewanie z szybkością 10 stopni/min od temp. pokojowej). Interesujące wydawałoby się przeprowadzić też tego rodzaju badania w izotermie, w temperaturze, w której zaczyna się sieciowanie – a więc w warunkach, w których prawdopodobnie będzie się to odbywać w praktyce i ew. przy kilku różnych szybkościach ogrzewania. Ponadto, warto by zbadać DSC wyjściowych oligomerów tiouretanowych oraz Epidianu 5, każde oddzielnie w tych samych warunkach – porównanie tych wyników umożliwiłoby wykluczenie zjawisk wynikających z przemian fazowych i reakcji tych substratów samych z sobą i w bardziej przekonujący sposób dowieść, że obserwacje całego układu istotnie odnoszą się tylko do reakcji sieciowania. Na str 98 postawiona jest teza: “Można również zauważyć, że w przypadku próbki z dodatkiem zasady Mannicha występuje większy efekt egzotermiczny, niż w przypadku kompozycji z utwardzaczem HMDI–DODT.” - z tabeli 6 wynika jednak, że jest na odwrót - zasada Mannicha obniża ogólne ciepło reakcji (126 w stosunku do ponad 200 J/g).

Rozdział 3.6 dotyczący badań metodą XPS jest przekonujący w zakresie analizy wyników dotyczących katalizatorów palladowych - ale nie odnosi się do raczej niejednoznacznych wyników dla katalizatorów platynowych - jeśli wyniki są niejednoznaczne, ze względu na ogólne trudności pomiarowe kompleksów platyny, należało to otwarcie stwierdzić.

Na koniec ogólne pytanie do rozdziałów o kinetycznym badaniu efektywności katalitycznej – czy jest jakiś konkretny powód dla którego badania te prowadzono tylko do piątego użycia katalizatorów? Gdy w piątym cyklu obserwowano pierwszy, znaczący spadek aktywności - to czy w kolejnych 6,7 itd – dałoby się go się również obserwować, czy też konwersja substratów zostawałaby się już na tym samym poziomie trwale?

Część Eksperymentalna (IV):

Część ta, mimo iż stosunkowo skromna objętościowo bo licząca łącznie 16 stron, zawiera jednak wszystkie niezbędne informacje umożliwiające powtórzenie opisywanych eksperymentów, stanowiących podstawę do dyskusji przedstawionej w części „Badania Własne” i w „Podsumowaniu”, a zatem całkowicie spełnia swoją rolę.

Pewien niedosyt wzbudził u mnie brak pełniejszej charakterystyki Epidianu 5 – zwłaszcza podjęcia próby pomiaru średnich mas cząsteczkowych i ich rozrzutu, co mogło by umożliwić lepsze zrozumienie struktury usieciowanych matryc opartych na tym materiale.

W rozdziale 5.1 na str 169 – opis immobilizacji jest wewnątrznie niespójny. Najpierw jest bowiem mowa o tym, że proces jest prowadzony aż do całkowitej immobilizacji związku metaloorganicznego, a następnie wzmiankuje się, że po reakcji odsączano nieprzereagowany

kompleks, który gdyby istotnie był w całości osadzony na matrycy nie powinien już później występować w formie wolnej.

Rozdziały końcowe: Wnioski i Podsumowanie:

Wnioski zawarte w rozdziale o tym tytule są ujęte w formie rozbudowanych punktów z pełnym ich uzasadnieniem. Olbrzymia większość wniosków jest w pełni uzasadniona opisanymi badaniami i nie budzi żadnych zastrzeżeń, oprócz dwóch wymienionych poniżej:

Teza:

“Optymalizacja procesów syntezy poliuretanów pozwoliła na ustalenie warunków prowadzenia reakcji w celu zapewnienia pełnej kontroli nad ciężarem cząsteczkowym i polidispersją produktów zarówno w wariacie otrzymania produktu zakończonego grupami tiolowymi, jak i poliuretanów z grupami izocyjanianowymi na końcu łańcucha.”

wydaje się trochę na wyrost, bowiem brak jest dowodów, że istotnie autorka opracowała metodę syntezy pozwalającą skutecznie kontrolować masę cząsteczkową produktów - z GPC wynika, że część produktów cechuje bimodalny rozkład mas i nie ma też przeprowadzonej analizy czy uzyskane masy istotnie odpowiadają założonym, wynikającym ze stechiometrii i stopnia konwersji reakcji.

Teza:

“Stwierdzono, że zastosowanie utwardzaczy poliuretanowych skutkuje poprawą właściwości mechanicznych i odporności na starzenie, w stosunku do żywic sieciowanych standardowymi utwardzaczami aminowymi.”

W pracy brak jest opisu porównawczych badań starzeniowych żywic sieciowanych standardowo i tiuretanami. Same badania DSC sieciowania być może przez porównanie z podobnymi badaniami sieciowania tradycyjnego wstępnie uprawniają do takiej hipotezy, powinny być jednak dowiedzione w sposób nie pozostawiający wątpliwości, lub teza ta powinna być przedstawiona w trybie przypuszczającym.

Obie te tezy jednak, jako, że nie dotyczą głównego celu pracy, mają dla niej drugorzędne znaczenie i nie obniżają jej wartości.

3. Uwagi redakcyjne

Praca jest opracowana bardzo starannie, jest napisana ładnym i klarownym językiem, bez kolokwializmów, nazbyt „uczonych” sformułowań i poza jedną wątpliwością, terminologia użyta w artykule jest w mojej opinii całkowicie poprawna. Na szczególną pochwałę zasługują też starannie przygotowane rysunki, schematy i tabele, mające, ponownie poza kilkoma, nielicznymi przypadkami, prawidłowe opisy nie pozostawiające wątpliwości co do ich treści.

Uwagi szczegółowe:

Wywód dotyczący sieciowania Epidianu - jest mało klarowny, są liczne powtórzenia tych samych obserwacji i wniosków - np 3 razy powtarzany jest wniosek dotyczący tego, że wzrost rozgałęzienia środka sieciującego i liczby grup merkaptanowych powoduje przyspieszenie sieciowania. Brak

podziału na akapity i nagłe przeskoki omawianych zagadnień utrudnia nadążanie za myślą doktorantki.

W rozdziałach dotyczących analizy aktywności katalitycznej w paru miejscach podążanie za wywodem autorki utrudnia fakt stosowania zamiennie pojęć „katalizator” w odniesieniu do wolnych kompleksów metali i zaraz w tym samym często akapicie to samo pojęcie oznacza cały katalityczny układ heterogenizowany, po czym, po chwili pojęcie „katalizator” odnoszone jest tylko do samych metalicznych centrów katalitycznych na powierzchni matrycy.

W paru miejscach w mylący sposób są stosowane pojęcia cząstka i cząsteczka. Przykładowo na str 72: mowa jest o „cząsteczkach aluminium” - prawdopodobnie w sensie większych cząstek tego metalu zdeponowanego na powierzchni matrycy.

Szczegółowe uwagi redakcyjne:

Str 32: „Polimery winylopirolidonu” - chyba chodzi o polistyren z zawieszonym na nim winylopirolidonem a nie polimer tego monomeru? Inaczej ten fragment jest niezrozumiały.

Str 34, schemat 5: brak plusa i „dioxan” a nie „dioksan”.

Str 36, schemat 8: zupełnie niespolszczony

Str. 51, schemat 15: pomyłony atom siarki i tlenu – w strukturze polimeru lub monomeru. To samo w schemacie 19 na stronie 56

Str 68, podpis pod rysunkiem 11: niejasny – katalizator srebrowy a w nawiasie (Au)

Str 94: zdanie “przy czym dla kompozycji z politiouretanem HMDI–TTMA o stosunku 0,5:1 sieciowanie przebiega znacznie szybciej” - od czego szybciej?

Str. 122: zdanie “Przeprowadzono również analizę XPS w celu zbadania mechanizmu wiązania Pt(II) z matrycą polimerową. Uzyskane wartości wskazują na możliwość występowania kilku możliwych miejsc koordynacji kompleksu metalu z nośnikiem epoksydowym.” - powinno chyba być przesunięte do rozdziału o XPS, który zaczyna się tuż poniżej.

Str 140: “Długości wiązań L Pd Cl i Cl Pd Pd i L (w którym L = S, N, O)” - ciężko się przy takim zapisie zorientować o jakie konkretnie wiązania chodziło autorce – być może przy redagowaniu zapomniano wstawić kreski łączące atomy.

Str: 166: Podpis Rysunek 46: „Struktura żywicy epoksydowej Epidian 5, $n < 1$ ” - jest niejasne - co to znaczy $n < 1$ - czyli równe 0? - być może jest to tylko kwestia kierunku znaku „<” zamiast „>” ?

Str 179: “ramach niniejszego pracy “

Str: 189: “charakteryzuje się lepszymi właściwościami użytkowymi”

4. Ocena końcowa

Stwierdzam, że założony cel pracy – otrzymanie nowych matryc polimerowych poprzez kontrolowane sieciowanie epoksydów tiouretanami, zawieszenie na nich dwóch kompleksów metaloorganicznych a następnie przebadanie ich aktywności katalitycznej w wybranych reakcjach chemicznych, ważnych z technologicznego punktu widzenia – został w pełni osiągnięty.

W przekonujący sposób dowiedziono możliwości otrzymywania i kontroli wielkości porów matryc epokosydowo-tiouretanowych z użyciem nowych, wcześniej nie stosowanych w tym celu środków sieciujących. Zastosowanie w trakcie procesu otrzymywania nośnika procedur obejmujących zmienne warunki sieciowania jak również wykorzystanie nowatorskich metod immobilizacji kompleksów metali (warunki nadkrytyczne), pozwoliło na uzyskanie wysokiej kontroli mikrootoczenia centrów katalitycznych.

Nowatorskie zastosowanie nadkrytycznego dwutlenku węgla (scCO₂) do immobilizacji kompleksów metali na matrycy polimerowej umożliwiło poprawę dyspersji kompleksu metalu na powierzchni w stosunku do standardowej immobilizacji w procesie równoważenia z roztworu prekursora.

Autorka wykonała żmudne badania kinetyczne aktywność katalitycznej i selektywności otrzymanych układów w dwóch reakcjach modelowych, mających praktyczne znaczenie technologiczne, aby dowieść ich rzeczywistej użyteczności. Otrzymane układy katalityczne wykazały w obu reakcjach aktywność zbliżoną do aktywności katalizatora homogenicznego, w sensie finalnych ich wydajności i możliwość ich regeneracji do piątego cyklu użycia.

Potencjał użytkowy tej nowej grupy nośników polimerowych wynika z ich stosunkowo prostej technologii otrzymywania, nie wymagającej dodatkowej modyfikacji przed procesem immobilizowania kompleksów metali. Ważną, praktyczną zaletą otrzymanych żywic, jest też fakt, że oparte na nich układy katalityczne mogą być używane zarówno w formie standardowych złóż proszkowych czy granulek, jak i powłok nakładanych bezpośrednio na wnętrze aparatury.

Autorka nie ograniczyła się jednak tylko do prostego otrzymania i zbadania aktywności katalitycznej układów, lecz również zastosowała szereg technik, które pozwoliły na bardziej dogłębne poznanie ilościowych zmian zachodzących w morfologii nośnika po wprowadzeniu kompleksów metali oraz po kolejnych cyklach użycia katalizatora. (FT-IR, BET, XPS, AAS, SEM-EDX, ToF-SIMS i ¹H NMR.). Dzięki temu mogła bezspornie wykazać iż dzięki obecności w makrocząsteczce nośnika grup funkcyjnych o różnej sile donorowej, możliwe jest uzyskanie centrów metalicznych o różnej strukturze elektronowej i na różnych stopniach utlenienia, co może być jednym z czynników odpowiedzialnych za selektywność takich układów katalitycznych. Badania te zostały dodatkowo pogłębione wnioskami z teoretycznych analiz modelowania molekularnego DFT.

Zaletą pracy jest użycie całego zestawu technik analitycznych do badania struktury układów katalitycznych a wnioski wyciągane z wyników tych analiz wskazują, że autorka dobrze je opanowała również od strony teoretycznej. Wnioski ogólne są w olbrzymiej większości w pełni uprawnione wynikami eksperymentalnymi i wskazują na opanowanie na wysokim poziomie umiejętności prawidłowego wnioskowania naukowego przez doktorantkę. Autorka w swojej pracy doktorskiej wykazała się znajomością wielu technik analitycznych i ich odpowiedniego doboru do sytuacji oraz umiejętnością syntezy metaloorganicznej, polimeryzacji i prowadzenia badań kinetyki reakcji organicznych.

Na znaczenie praktyczne i naukowe wyników badań uzyskanych w ramach ocenianej pracy wskazuje lista 7. publikacji w czasopismach naukowych, w tym 6 z nich ukazało się w recenzowanych czasopismach naukowych, znajdujących się na liście filadelfijskiej, z których trzy ma *impact factor* powyżej 3. Nie pozostawia to wątpliwości co do tego, że opisane w pracy badania mają wszelkie cechy nowości naukowej.

Uwagi merytoryczne przedstawione w niniejszej recenzji nie obniżają ogólnej wartości pracy, a jedynie mają przyczynić się do dalszej dyskusji. Również drobne i w sumie niezbyt liczne błędy redakcyjne i językowe, które recenzent musiał z obowiązku wskazać, nie obniżają ogólnej wartości pracy, która jest zredagowana bardzo klarownie i starannie. W ocenie recenzenta praca spełnia wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim określonym w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami).

Biorąc pod uwagę powyższe, wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Natalii Sienkiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, takie elementy pracy jak:

- bardzo szeroki zakres badań - od syntezy środków sieciujących po dokładne zbadanie wpływu struktury nośników polimerowych na aktywność katalityczną uzyskanych układów heterogenizowanych za pomocą licznych technik analitycznych i analiz z zakresu modelowania molekularnego
 - ich nowatorstwo w zakresie użycia nowych środków sieciujących i opracowania procesu immobilizacji w warunkach nadkrytycznego CO₂
 - oraz bardzo starannego opracowania redakcyjnego uzyskanych wyników
- predestynują tę pracę w mojej ocenie do zgłoszenia jej do wyróżnienia.