

3. Doktoraty i habilitacje

3.1. Wyrażenie zgody na prowadzenie postępowania habilitacyjnego dr inż. Alicji Bachmatiuk oraz wskazanie kandydatów do komisji.

| | |
|---|--|
| 05.2016 | Wystąpienie Pani dr inż. Alicji Bachmatiuk (adiunkt, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, Zabrze) z wnioskiem do Dziekana o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego (NCh/Ch). |
| 19.05.2016 | Powołanie Komisji ds. Przewodu Habilitacyjnego pani dr inż. Alicji Bachmatiuk: 1. Dr hab. inż. Tadeusz Hofman, prof. PW – przewodniczący 2. Dr hab. inż. Dominik Jańczewski 3. Prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński 4. Dr hab. inż. Wanda Ziemkowska, prof. PW |
| 24.05.2016 | Wygłoszenie seminarium wydziałowego pt. „Otrzymywanie i charakterystyka różnowymiarowych materiałów węglowych (0D, 1D, 2D i 3D) na podłożach ceramicznych i metalicznych” |
| <u>Proponowani członkowie Komisji Habilitacyjnej:</u> 1. Prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński – recenzent 2. Dr hab. inż. Wanda Ziemkowska, prof. PW - członek 3. Dr hab. inż. Dominik Jańczewski – sekretarz | |
| <u>Tytuł osiągnięcia naukowego:</u> „Otrzymywanie i charakterystyka różnowymiarowych materiałów węglowych (0D, 1D, 2D i 3D) na podłożach ceramicznych i metalicznych” | |

Opinia Komisji ds. Przewodu Habilitacyjnego pani dr inż. Alicji Bachmatiuk –

Załącznik nr 1.

3.2. Nadanie stopnia doktora nauk chemicznych mgr inż. Agacie Włodarskiej.

| | |
|--|--|
| 01.10.2011 | Przyjęcie na studia doktoranckie (absolwentka WCh PW, studia mgr jednolite, wynik: bardzo dobry) |
| 26.09.2013 | Otwarcie przewodu doktorskiego NCh/Ch – promotor: prof. Antoni Pietrzykowski (Dz. U. Nr 65 poz. 595 bez nowelizacji) |
| <u>Egzaminy:</u> 1. Ekonomia – ocena: 5 2. Język angielski – ocena: 5 3. Chemia związków metaloorganicznych – ocena: 5 | |
| <u>Tytuł rozprawy:</u> „Organiczne związki niklu: synteza, charakteryzacja oraz zastosowanie w katalitycznych reakcjach polimeryzacji i oligomeryzacji karbenów i olefin oraz tworzenia wiązań węgiel-węgiel” [monografia] | |
| <u>Recenzenci:</u> 1. Prof. dr hab. Piotr Sobota (Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski) 2. Prof. dr hab. inż. Jerzy Pikies (Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska) | |
| 07.10.2016 | Publiczna obrona rozprawy doktorskiej |

Protokół z obrony – Załącznik nr 2.

3.3. Nadanie stopnia doktora nauk chemicznych mgr inż. Łukaszowi Banachowi oraz wyróżnienie rozprawy.

| | |
|--|--|
| 01.10.2012 | Przyjęcie na studia doktoranckie (absolwent WCh PW, studia II stopnia, wynik: celujący) |
| 26.09.2013 | Otwarcie przewodu doktorskiego NCh/Ch – promotor: dr hab. inż. Włodzimierz Buchowicz (Dz. U. Nr 65 poz. 595 ze zm.) |
| <u>Egzaminy:</u> 1. Filozofia – ocena: 5 | |

| |
|---|
| 2. Język angielski – ocena: 5 |
| 3. Chemia metaloorganiczna – ocena:5 |
| <u>Tytuł rozprawy:</u> „Pólsandwiczowe kompleksy niklu z karbenami N-heterocyklicznymi: synteza, struktura i aktywność katalityczna w wybranych reakcjach” [monografia] |
| <u>Recenzenci:</u> 1. Prof. dr hab. inż. Karol Grela (Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski) – wyróżnienie 2. Prof. dr hab. Cezary Pietraszuk (Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu) – wyróżnienie |
| 14.10.2016 Publiczna obrona rozprawy doktorskiej |

Recenzje – Załącznik nr 3.

3.4. Nadanie stopnia doktora nauk chemicznych mgr inż. Angelice Zygmunt

| | |
|--|---|
| 01.10.2012 | Przyjęcie na studia doktoranckie (absolwentka WCh PW, studia II stopnia, wynik: celujący) |
| 01.03.2016 | Otwarcie przewodu doktorskiego NCh/TCh – promotor: prof. Andrzej Książczak (Dz. U. Nr 65 poz. 595 ze zm.) |
| <u>Egzaminy:</u> 1. Filozofia – ocena: 5 2. Język angielski – ocena: 5 3. Technologia materiałów wysokoenergetycznych – ocena:5 | |
| <u>Tytuł rozprawy:</u> „Materiały napędowe na bazie nitrocelulozy” [monografia] | |
| <u>Recenzenci:</u> 1. Dr hab. inż. Andrzej Wojewódka, prof. PŚl (Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska) 2. Dr hab. inż. Zbigniew Leciejewski, prof. WAT (Wydział Mechatroniki i Lotnictwa, Wojskowa Akademia Techniczna im. J. Dąbrowskiego) | |
| 17.10.2016 | Publiczna obrona rozprawy doktorskiej |

Recenzje – Załącznik nr 4.

3.5. Otwarcie przewodu doktorskiego mgr Katarzyny Bramy i wyznaczenie promotora.

| | |
|--|--|
| 01.10.2012 | Przyjęcie na studia doktoranckie (absolwentka MISMap UW) |
| <u>Propozycja tematu oraz dziedziny i dyscypliny:</u> "Zastosowanie technik chromatograficznych sprzężonych ze spektrometrią mas do wykrywania związków wiążących jony wybranych metali w roślinach" NCh/Bio (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z późn. zm.) | |
| <u>Propozycja promotora:</u> Prof. nzw. dr hab. inż. Katarzyna Pawlak | |
| <u>Propozycja egzaminów:</u> 1. Chemia bioanalityczna (dyscyplina podstawowa) 2. Ekonomia (dyscyplina dodatkowa) | |
| Kandydatka przedstawiła certyfikat z języka niemieckiego, który znajduje się w wykazie certyfikatów potwierdzających znajomość nowożytnego języka obcego w Załączniku nr 1 do Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016 r. poz. 1586. Zgodnie z art.12 ust.1 pkt.4 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. 2003 Nr 65 poz. 595 ze zm.) kandydatka jest zwolniona z egzaminu doktorskiego w zakresie nowożytnego języka obcego. | |

Protokół z posiedzenia Komisji ds. Przewodów Doktorskich – Załącznik nr 5.

3.6. Otwarcie przewodu doktorskiego mgr inż. Wioletty Jakubczak i wyznaczenie promotora.

| | |
|---|---|
| 01.10.2013 | Przyjęcie na studia doktoranckie (absolwentka UAM w Poznaniu) |
| <u>Propozycja tematu oraz dziedziny i dyscypliny:</u> "Przemiany cytotoksycznych kompleksów złota i platyny i ich wpływ na komórkową homeostazę jonów metali badane za pomocą spektrometrii mas" NCh/Bio (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z późn. zm.) | |
| <u>Propozycja promotora:</u> Prof. nzw. dr hab. inż. Katarzyna Pawlak | |
| <u>Propozycja egzaminów:</u> <ol style="list-style-type: none"> 1. Chemia bioanalityczna (dyscyplina podstawowa) 2. Ekonomia (dyscyplina dodatkowa) 3. Język angielski | |

Protokół z posiedzenia Komisji ds. Przewodów Doktorskich – Załącznik nr 5.

- 3.7. Otwarcie przewodu doktorskiego mgr inż. Romana Pacholskiego i wyznaczenie promotora.

| | |
|---|--|
| 01.10.2012 | Przyjęcie na studia doktoranckie (absolwent WCh, studia II stopnia, wynik: celujący) |
| <u>Propozycja tematu oraz dziedziny i dyscypliny:</u> "9-niklafluorenylolit i prekursorzy karbenów N-heterocyklicznych źródłem nowych związków o właściwościach katalitycznych" NCh/Ch (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z późn. zm.) | |
| <u>Propozycja promotora:</u> Dr hab. inż. Piotr Buchalski | |
| <u>Propozycja egzaminów:</u> <ol style="list-style-type: none"> 1. Chemia metaloorganiczna (dyscyplina podstawowa) 2. Filozofia (dyscyplina dodatkowa) 3. Język angielski | |

Protokół z posiedzenia Komisji ds. Przewodów Doktorskich – Załącznik nr 5.

- 3.8. Otwarcie przewodu doktorskiego mgr inż. Aleksandry Kruk i wyznaczenie promotorów oraz promotora pomocniczego.

| | |
|---|--|
| 01.10.2014 | Przyjęcie na studia doktoranckie (absolwentka WCh, studia II stopnia, wynik: celujący) |
| <u>Propozycja tematu oraz dziedziny i dyscypliny:</u> "Biodegradowalne polimerowe rusztowania przeznaczone do hodowli chondrocytów" NCh/Bio (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z późn. zm.) | |
| <u>Propozycja promotorów [praca interdyscyplinarna]:</u> Prof. dr hab. inż. Ludwik Synoradzki Prof. dr hab. inż. Andrzej Chwojnowski (Instytut Inżynierii Biomedycznej i Biocybernetyki PAN) | |
| <u>Propozycja promotora pomocniczego:</u> Dr inż. Agnieszka Gadomska-Gajadur | |
| <u>Propozycja egzaminów:</u> <ol style="list-style-type: none"> 1. Biotechnologia (dyscyplina podstawowa) 2. Ekonomia (dyscyplina dodatkowa) 3. Język angielski | |

Protokół z posiedzenia Komisji ds. Przewodów Doktorskich – Załącznik nr 5.

- 3.9. Otwarcie przewodu doktorskiego mgr inż. Magdaleny Wiloch i wyznaczenie promotora oraz promotora pomocniczego.

| | |
|--|--|
| 01.10.2013 | Przyjęcie na studia doktoranckie (absolwentka WCh, studia II stopnia, wynik: celujący) |
| <u>Propozycja tematu oraz dziedziny i dyscypliny:</u> "Badania właściwości redoks kompleksów wybranych peptydów z jonami miedzi(II)" NCh/Ch (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z późn. zm.) | |
| <u>Propozycja promotora:</u> Prof. dr hab. inż. Wojciech Wróblewski | |

Propozycja promotora pomocniczego:

Dr Urszula Wawrzyniak

Propozycja egzaminów:

1. Chemia analityczna (dyscyplina podstawowa)
2. Ekonomia (dyscyplina dodatkowa)
3. Język angielski

Protokół z posiedzenia Komisji ds. Przewodów Doktorskich – Załącznik nr 5.

6. Wybór członków komisji Rady Wydziału.

| Komisja RW | Przewodniczący | Proponowany skład |
|------------------------------------|---|---|
| dydaktyczna | prof. dr hab. inż. Krzysztof Krawczyk | dr hab. inż. Michał Chudy, prof. PW dr inż. Iwona Głuch-Dela dr hab. inż. Łukasz Górski dr inż. Piotr Guńka dr inż. Tomasz Kobiela dr hab. inż. Dominik Jańczewski dr hab. inż. Paweł Maksimowski studentka Paulina Marek student Grzegorz Matyszczyk dr inż. Andrzej Ostrowski dr inż. Ewa Mironiuk - Puchalska dr hab. inż. Katarzyna Pawlak, prof. PW dr inż. Maciej Pilarek dr inż. Maciej Dębowski dr inż. Aneta Pobudkowska -Mirecka dr inż. Tomasz Rowicki dr inż. Paweł Ruśkowski dr inż. Monika Wielechowska dr hab. inż. Wanda Ziemkowska, prof. PW |
| ds. kadr | prof. dr hab. inż. Zbigniew Brzózka | dr hab. inż. Marek Gliński, prof. PW prof. dr hab. inż. Maciej Jarosz prof. dr hab. inż. Elżbieta Malinowska dr hab. inż. Aldona Zalewska |
| ds. przewodów doktorskich | dr hab. inż. Janusz Zachara, prof. PW | dr hab. Joanna Cieśla, prof. PW dr hab. inż. Tadeusz Hofman, prof. PW prof. dr hab. inż. Krzysztof Jankowski prof. dr hab. inż. Marek Marczewski dr hab. inż. Zbigniew Ochal dr hab. inż. Paweł Parzuchowski, prof. PW dr hab. inż. Wanda Ziemkowska, prof. PW |
| ds. nauki | dr hab. inż. Tadeusz Hofman, prof. PW | dr hab. inż. Włodzimierz Buchowicz dr hab. Joanna Cieśla, prof. PW prof. dr hab. inż. Krzysztof Krawczyk prof. dr hab. inż. Elżbieta Malinowska dr hab. inż. Janusz Zachara, prof. PW |
| ds. oceny pracowników | prof. dr hab. inż. Irena Kulszewicz-Bajer | dr hab. inż. Wanda Ziemkowska, prof. PW dr hab. inż. Aldona Zalewska dr hab. inż. Zbigniew Ochal dr inż. Ireneusz Wielgus |
| ds. odznaczeń i nagród | dr hab. inż. Tomasz Kliś | mgr inż. Eliza Korzeniowska dr hab. inż. Piotr Buchalski dr inż. Marek Dąbrowski |
| ds. współpracy z przemysłem | dr inż. Andrzej Plichta | prof. dr hab. Maria Bretner prof. dr hab. inż. Mikołaj Szafran prof. dr hab. inż. Gabriel Rokicki prof. dr hab. inż. Ludwik Synoradzki dr hab. inż. Marek Marcinek dr hab. Joanna Cieśla, prof. PW dr inż. Anna Krztoń-Maziopa dr inż. Elżbieta Truskiewicz |

| | | |
|--|--|---|
| | | dr inż. Maciej Dębowski dr inż. Paweł Falkowski dr hab. inż. Paweł Maksimowski dr inż. Paweł Ruśkowski dr hab. inż. Kamil Wojciechowski, prof. PW |
|--|--|---|

Załącznik nr 2.

**Protokół
posiedzenia Komisji Rady Wydziału Chemicznego PW, powołanej do przyjęcia
i przeprowadzenia publicznej obrony rozprawy doktorskiej
mgr inż. Agaty Włodarskiej, odbytego w dniu 7 października 2016 r.**

Publiczna obrona pracy doktorskiej mgr inż. Agaty Włodarskiej pt. „Organiczne związki niklu: synteza, charakteryzacja oraz zastosowanie w katalitycznych reakcjach polimeryzacji i oligomeryzacji karbenów i olefin oraz tworzenia wiązań węgiel-węgiel” odbyła się 7 października 2016 r. Promotorem rozprawy był prof. dr hab. inż. Antoni Pietrzykowski. Posiedzenie otworzyła przewodnicząca Komisji prof. nzw. dr hab. inż. Wanda Ziemkowska informując Komisję i obecnych o przebiegu przewodu doktorskiego i dotychczasowym dorobku naukowym doktoranta. Następnie mgr inż. Agata Włodarska przedstawiała krótką prezentację, w której zreferowała założenia oraz wyniki swojej pracy.

Po prezentacji swoje opinie o rozprawie doktorskiej przedstawili recenzenci: **prof. dr hab. inż. Jerzy Pikies** z Katedry Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej i **prof. dr hab. Piotr Sobota** z Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Mgr inż. Agata Włodarska ustosunkowała się do krytycznych uwag zawartych w obu recenzjach pracy. Przedstawione wyjaśnienia zostały pozytywnie przyjęte przez recenzentów.

W trakcie obrony rozprawy doktorskiej głos zabrały niżej wymienione osoby kierując do doktorantki komentarze i pytania.

Dr Marek Kalinowski zadał doktorantce 2 pytania: co by się stało, gdyby zamieniła Pani niklocen ferrocenem i jaki jest mechanizm molekularny katalizy powstawania wiązania węgiel-węgiel.

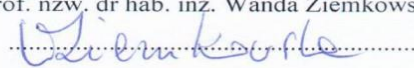
Dr hab. inż. Włodzimierz Buchowicz zapytał w jaki sposób stwierdzono, że karben wbudowuje się w środku łańcucha oligomeru a nie na końcu.

Dr hab. inż. Sergiusz Luliński poprosił o wyjaśnienie mechanizmu reakcji sprzęgania Suzuki wobec zastosowanych kompleksów Ni(II).

Prof. nzw. dr hab. inż. Wanda Ziemkowska zapytała o stosunek molowy MAO do kompleksów niklu w reakcjach polimeryzacji.

Doktorantka udzieliła odpowiedzi na zadane pytania. Przedstawione wyjaśnienia zostały pozytywnie ocenione przez zadających pytania.

W części zamkniętej posiedzenia Komisja doktorska przedyskutowała i oceniła cały tok przewodu doktorskiego. W głosowaniu tajnym 10 głosami (na 12 członków Komisji uprawnionych do głosowania; w załączeniu lista obecności i wynik głosowania), czyli jednogłośnie opowiedziała się za wystąpieniem do Rady Wydziału Chemicznego o przyjęcie publicznej obrony rozprawy i nadanie **mgr inż. Agacie Włodarskiej stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk chemicznych w dyscyplinie chemia.**

Przewodnicząca Komisji
Prof. nzw. dr hab. inż. Wanda Ziemkowska


Załącznik nr 3.



UNIwersYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU

Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej
prof. dr hab. Cezary Pietraszuk

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Łukasza Banacha zatytułowanej
„Półsandwiczowe kompleksy niklu z karbenami *N*-heterocyklicznymi: synteza, struktura
i aktywność katalityczna w wybranych reakcjach”

Praca doktorska mgr. Łukasza Banacha została wykonana w Zakładzie Katalizy i Chemii Metaloorganicznej, na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Rozprawa reprezentuje eksplorowaną przez wiele grup badawczych tematykę dotyczącą syntezy oraz badania reaktywności i aktywności katalitycznej kompleksów metali przejściowych zawierających w sferze koordynacyjnej *N*-heterocykliczne ligandy karbenowe. Tematyka dobrze wpisuje się w zainteresowania naukowe promotora pracy dr. hab. inż. Włodzimierza Buchowicza.

Od czasu izolacji pierwszego stabilnego karbenu *N*-heterocyklicznego (NHC) w 1991 roku przez Arduengo oraz zastosowania NHC jako liganda w katalizie w 1995 roku przez Herrmanna obserwuje się ogromny wzrost zainteresowania tą grupą związków. Jest to związane z szeregiem cennych właściwości ligandów NHC, w szczególności stabilnością wiązania z metalem przejściowym, silnymi właściwościami σ -donorowymi, właściwościami π -akceptorowymi pozwalającymi stabilizować metale na niskich stopniach utlenienia, możliwością sterowania w szerokim zakresie właściwościami sterycznymi i elektronowymi. W literaturze naukowej obserwuje się duże zainteresowanie wykorzystaniem *N*-heterocyklicznych ligandów karbenowych w chemii koordynacyjnej i katalizie kompleksami metali przejściowych o czym świadczy rosnąca liczba publikacji, artykułów przeglądowych i monografii. Umożliwiło to spektakularny postęp m.in. w katalizie reakcji metatezy olefin prowadzonej w obecności kompleksów rutenu oraz w katalizowanych kompleksami palladu reakcjach sprzęgania prowadzących do powstania wiązań węgiel-węgiel oraz węgiel-heteroatom. Istotny postęp został osiągnięty w badaniach kompleksów metali grupy 11. Dynamicznie rozwija się chemia *N*-heterocyklicznych kompleksów karbenowych pozostałych metali przejściowych. Tematyka rozprawy jest zatem atrakcyjna i może prowadzić do znaczącego pogłębienia dotychczasowej wiedzy.

Zasadniczym celem badań realizowanych w ramach przedstawionej do recenzji pracy była synteza serii nowych półsandwiczowych kompleksów niklu(II) ogólnym wzorze $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{X})(\text{NHC})]$ zawierających w sferze koordynacyjnej wybrane *N*-heterocykliczne

Wydział Chemii UAM, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
tel. +48 61 829 16 99
pietrasz@amu.edu.pl

www.chemia.amu.edu.pl

z wykorzystaniem 4-bromoacetofenonu oraz kwasu fenyloboronowego jako reagentów. Stwierdzono wysoką chemoselektywność procesu, jednak uzyskane parametry TON nie były imponujące (maksymalna wartość TON = 29).

Drugim realizowanym w pracy zagadnieniem badawczym była synteza, charakteryzacja i badanie aktywności katalitycznej kompleksów niklu(II) zawierających w sferze koordynacyjnej ligand NHC o pięcioczłonowym pierścieniu heterocyklicznym oraz jego modyfikacje w pozycjach 4 i 5. W wyniku wykonanych badań otrzymano serię półsandwiczowych kompleksów niklu o ogólnym wzorze $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})(\text{NHC})]$. Zastosowano serię ligandów NHC różniących się właściwościami elektronowymi, natomiast posiadających zbliżone właściwości steryczne. Otrzymane kompleksy użyto w obecności metyloalumoksanu jako katalizatory polimeryzacji metakrylanu metylu. Nie zaobserwowano systematycznej zależności wydajności oraz mikrostruktury otrzymanego polimeru od budowy użytego kompleksu. Badane układy charakteryzowały się stosunkowo niewielkimi wartościami TON. Stwierdzono ponadto, że wymiana liganda chlorkowego w kompleksie $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})(\text{NHC})]$ na ligand bromkowy powoduje znaczący spadek aktywności, co doktorant tłumaczy niższym powinowactwem atomu glinu w metyloalumoksanie (jako kokatalizatorze) do anionów bromkowych niż do chlorkowych, w warunkach prowadzenia procesu.

Otrzymane kompleksy zostały ponadto przetestowane jako prekatalizatory sprzęgania Suzuki-Miyaura. Stwierdzono wysoką chemoselektywność reakcji, jednak uzyskane wartości TON były stosunkowo niskie. Dla wybranego kompleksu wykazano także wysoką aktywność katalityczną w reakcji sprzęgania Kumady-Tamao-Corriu z użyciem 3-bromotoluenu oraz bromku fenylomagnezowego jako reagentów.

Trzecia część badań prowadzonych w ramach realizacji pracy koncentrowała się na syntezie półsandwiczowych kompleksów niklu zawierających ligandy NHC o sześć-, siedmio- i ośmioczłonowym pierścieniu heterocyklicznym. W wyniku realizacji tej części pracy mgr inż. Banach otrzymał i scharakteryzował serię kompleksów, w tym trzy nie opisane wcześniej w literaturze. Ponieważ literaturowe metody syntezy analogicznych kompleksów niklu zawierających ligandy NHC – pochodne imidazolu lub imidazolidyny okazały się nieskuteczne, doktorant opracował nową ogólną metodę syntezy wykorzystującą $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ jako wyjściowy kompleks niklu(II) i jego kolejne reakcje z cyklopentadienylolitem i odpowiednim karbenem. Należy podkreślić umiejętność rozwiązania przez doktoranta napotkanego problemu dotyczącego syntezy metaloorganicznej. Opracowanie nowej metody syntezy z pewnością wymagało dużej wiedzy dotyczącej reaktywności badanej grupy związków i dojrzałości badawczej. Bardzo ciekawe i pogładowe jest przedstawione i dyskutowane w pracy porównanie struktur kompleksów różniących się wielkością pierścienia heterocyklicznego liganda NHC. Właściwości katalityczne otrzymanych kompleksów badano w reakcji sprzęgania Kumady-Tamao-Corriu. Stwierdzono

istotny wpływ rozmiaru pierścienia *N*-heterocyklicznego liganda NHC na aktywność katalityczną. Najwyższe wydajności zaobserwowano dla kompleksu z pierścieniem sześciocłonowym. Najwyższa otrzymana wartość TON dla reakcji 3-bromotoluenu z bromkiem fenylmagnezowym wyniosła 98. Stwierdzono, że dalszy wzrost pierścienia obniża aktywność katalityczną i ma niekorzystny wpływ na selektywność reakcji.

Wyniki badań opisanych przez doktoranta wskazują na jego wysokie umiejętności w zakresie syntezy związków koordynacyjnych i metaloorganicznych. Uwagę zwraca dokładna analiza i skrupulatność w interpretacji wyników. Część syntetyczna pracy jest jej największym atutem. Dużym atutem pracy jest ponadto szerokie wykorzystanie analizy rentgenostrukturalnej do charakteryzacji otrzymanych produktów. Godna podkreślenia jest umiejętność doktoranta otrzymania monokryształu nadającego się do badań rentgenostrukturalnych z niemal każdego otrzymanego kompleksu.

Otrzymane kompleksy niklu(II) charakteryzują się stosunkowo niską aktywnością katalityczną. Niejasne są przesłanki decydujące o doborze reakcji testowych. Dotyczy to zarówno procesów polimeryzacji jak i procesów sprzęgania. Oczekiwałbym wyjaśnienia przez doktoranta jakie stosował kryteria doboru reakcji testowych. Ponadto w dyskusji wyników dotyczących aktywności katalitycznej zabrakło porównania właściwości katalitycznych otrzymanych kompleksów z właściwościami analogów opisanych w literaturze. Taka analiza mogłaby umożliwić pogłębione wnioski dotyczące wpływu struktury kompleksu na jego aktywność katalityczną.

W części eksperymentalnej doktorant na 14 stronach umieścił procedury syntezy kompleksów wraz z danymi analitycznymi dotyczącymi każdego z otrzymanych kompleksów, procedury testów katalitycznych oraz krótką informację dotyczącą stosowanej metodologii modelowania molekularnego. Ta część pracy została napisana poprawnie, jednak w zbyt zwięzły sposób. Nie zamieszczono m.in. szczegółów badań chromatograficznych niskocząsteczkowych produktów reakcji, szczegółów dotyczących badań polimerów za pomocą chromatografii GPC, szczegółów dotyczących badań mikrostruktury polimerów, szczegółów dotyczących otrzymywania monokryształów do badań rentgenostrukturalnych.

Przedstawiona do recenzji praca jest staranna od strony edytorskiej. Nie dostrzegłem błędów merytorycznych. W pracy znalazły się jedynie bardzo nieliczne błędy językowe i typograficzne. Doktorant posługuje się dojrzałym naukowym językiem.

Za najważniejsze osiągnięcie pracy uważam syntezę i charakteryzację szeregu nowych kompleksów niklu(II) zawierających w sferze koordynacyjnej *N*-heterocykliczny ligand karbenowy oraz opracowanie nowej metodologii syntezy półsandwiczowych kompleksów niklu(II) zawierających ligand NHC, która umożliwiła syntezę części preparatów niemożliwych do otrzymania za pomocą znanych metod literaturowych.

Efektem prowadzonych przez doktoranta badań są trzy prace w czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej (w tym dwie prace w prestiżowym Dalton Transactions oraz jedna w solidnym European Journal of Inorganic Chemistry).

Na podkreślenie zasługuje biegłość eksperymentalna doktoranta oraz umiejętność wykorzystania do charakteryzacji otrzymanych przez siebie preparatów szeregu metod analitycznych. W szczególności zwraca uwagę staranna analiza i interpretacja widm ^1H NMR otrzymanych kompleksów.

Podsumowując stwierdzam, że mgr inż. Łukasz Banach w swojej pracy doktorskiej przedstawił bogaty materiał eksperymentalny. W pełni osiągnął zaplanowane cele pracy. W zakresie podjętych badań uzyskane wyniki poszerzają dotychczasową wiedzę.

Stwierdzam, że przesłana mi do recenzji praca doktorska mgr. Łukasza Banacha odpowiada warunkom określonym w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.). Wnoszę o dopuszczenie mgr Łukasza Banacha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, ze względu na wysoką jakość badań w części pracy dotyczącej syntezy *N*-heterocyklicznych karbenowych kompleksów niklu, w tym opracowanie oryginalnej metody syntezy grupy nowych *N*-heterocyklicznych karbenowych kompleksów niklu(II), (co dwukrotnie znalazło uznanie recenzentów prestiżowego czasopisma Dalton Transactions), wnoszę o wyróżnienie rozprawy.

Poznań, 09 września 2016 roku

C. Pietraszek

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Łukasza Banacha pt.:

„Półsandwiczowe kompleksy niklu z karbenami N-heterocyklicznymi: synteza, struktura i aktywność katalityczna w wybranych reakcjach”

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr. inż. Łukasza Banacha wykonana została w Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem dr. hab. inż. Włodzimierza Buchowicza. Praca, licząca 172 strony w formacie A5, poświęcona jest badaniom nad strukturą, reaktywnością i właściwościami katalitycznymi półsandwiczowych kompleksów niklu (PSKN) z karbenami N-heterocyklicznymi, i mieści się doskonale w ambitnej tematyce badawczej grupy dr. hab. Buchowicza.

Ta czytelna, i względnie poprawna typograficznie Rozprawa rozpoczyna się od podziękowań, wyczerpującego spisu użytych skrótów, streszczeń w języku polskim i angielskim oraz oczywiście spisu treści. Następnie czytelnik ma okazję zapoznać się z zawartym na dwu kolejnych stronach wprowadzeniem, na końcu którego zwięźle zdefiniowany jest cel pracy. W kolejnej części pracy przechodzimy do bardzo przystępnie napisanego omówienia chemii metaloorganicznej półsandwiczowych, a konkretnie cyklopentadienylowych kompleksów niklu. W tej części Doktorant bardzo dobrze oddał bogactwo możliwości modyfikacji strukturalnych kompleksów niklu, i opisał ich możliwe zastosowania w katalizie. Dobór i sposób przedstawienia literatury uważam za doskonały. Część ta jest obszerna (prawie 100 stron!) i ma wybitne walory edukacyjne, a czyta się ją — jak na tak trudny temat — zaskakująco łatwo, w głównej mierze dzięki jasnemu stylowi Autora i czytelnym, dobrze opisanym rysunkom.

Sprawie stylu chciałbym poświęcić jeszcze chwilę uwagi. Już po lekturze pierwszych stron zauważa się z przyjemnością, że praca napisana jest w klarowny i precyzyjny sposób, elegancką i poprawną polszczyzną, co stanowi obecnie niestety rzadkość. W przypadku niniejszej Rozprawy Recenzent był w stanie znaleźć jedynie kilka drobnych błędów (wymienionych w dalszej części recenzji) i nie ma doprawdy żadnych powodów do niezadowolenia.

Po zakończeniu opisu części literaturowej Doktorant przechodzi do opisania wyników własnych, na które poświęca następne 45 stron. Część ta składa się z 3 podrozdziałów (3.1. Podstawienie chloru w PSKN; 3.2. PSKN z ligandami NHC o pięcioczłonowym heterocyklu; 3.3. PSKN z ligandami NHC o sześć-, siedmio- i ośmioczłonowym pierścieniu karbenowym). Każda z tych części zaczyna się od krótkiego wstępu i kończy się zwięzłym podsumowaniem. Badania opisane w każdej z tych części odpowiadają jednej z opublikowanych przez Doktoranta publikacji, odpowiednio w *Dalton Transactions*, w *European Journal of Inorganic Chemistry*, i ponownie w *Dalton Transactions*. Czasopisma te są powszechnie uznanymi i szanowanymi periodykami w obszarze chemii metalo- i nieorganicznej. Pan Banach precyzyjnie podaje, że badania opisane w rozdziale „Wyniki Własne” były prowadzone od początku października 2012 roku do końca września 2015 roku.

Pracę kończy krótkie podsumowanie oraz mieszcząca się na 14 stronach „Część Doświadczalna”. Również te części Rozprawy napisane są w sposób jasny i klarowny. Oprócz części opisowych praca posiada też oczywiście spis cytowanej literatury.

Opis wyników własnych dotyczy badań Doktoranta nad syntezą półsandwiczowych kompleksów niklu z różnymi karbenami N-heterocyklicznymi (NHC) i wybranymi ligandami anionowymi, nad ich właściwościami oraz nad ich aktywnością katalityczną w wybranych reakcjach polimeryzacji i sprzęgania. Zbadanie właściwości nowych związków jest niemożliwe bez ich uprzedniej syntezy, więc oczywistym pierwszym krokiem Doktoranta było otrzymanie kompleksów PSKN z ligandami NHC o pięcio-, sześć-, siedmio- i ośmioczłonowym pierścieniu karbenowym, w tym pierścieniu zmodyfikowanych podstawnikami, oraz wymiany ligandu chlorkowego w PSKN. Jeśli chodzi o tę

ostatnią modyfikację, to szczególnie interesujący był anion NO_3^- , który okazał się mieć właściwości pozwalające na uzyskanie zarówno jonowego (związek **3.11**) jak i elektroobojętnego kompleksu niklu (**3.12**). Badaniom przekształcania się **3.11** w **3.12** (i odwrotnie) w roztworze, w zależności od użytego rozpuszczalnika, określeniu struktur tych kompleksów oraz ich własnościom spinowych Doktorant poświęcił dużo uwagi. Dodatkowo zbadał też aktywność otrzymanych PSKN w reakcji polimeryzacji styrenu (gdzie najlepsze okazały się elektrycznie obojętne kompleksy z resztą kwasu trójfлуorooctowego jako ligandem anionowym $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{NHC})]$, gdzie NHC = IMes lub SIMes; TON = 940-1000). Drugą reakcją testową tych kompleksów było sprzęganie Suzuki-Miyaury (najwyższa uzyskana wartość TON = 29).

W kolejnym etapie badań Doktorant postanowił określić jaki wpływ na właściwości PSKN typu $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{X})(\text{NHC})]$ ma elektronodonorowość liganda NHC, zmieniana przez modyfikacje podstawników w pozycjach 4 i 5 pięcioczłonowego heterocyklu. Wykorzystując jako metodę syntetyczną reakcję niklocenu z solą — prekursorem karbenu NHC, Pan Banach otrzymał pięć nowych kompleksów $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{NHC} = \text{Bn}^{2\text{Bim}}$, $\text{IMes}^{2\text{Me}}$, IMes^{Me} , $1,2,4\text{-TBn}$, $\text{IMes}^{\text{OPiw}}$ (związki **3.1**, **3.13-3.16**). Testowano też $\text{IMes}^{2\text{O}}$. Dodatkowo, przez hydrolizę ugrupowania estrowego ligandu $\text{IMes}^{\text{OPiw}}$ w już gotowym kompleksie niklu $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})(\text{IMes}^{\text{OPiw}})]$ (**3.16**) otrzymano szósty kompleks (**3.17**) z grupą karbonylową w pozycji 4 liganda NHC ($[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})(\text{IMes}^{\text{O}})]$). Modyfikacje ligandów NHC już skompleksowanych z metalem są stosunkowo rzadkie (inne znane przykłady modyfikacji chemicznych w ligandach NHC w kompleksach metali to estryfikacja i czwartorzędowanie). Poprzez wymianę izotopową wodoru-deuteru wykazano obecność enolowej formy tego ligandu. Otrzymane kompleksy Ni okazały się aktywne w reakcjach sprzęgania Suzuki-Miyaury oraz w polimeryzacji metakrylanu metylu, jednak wprowadzone różnice we właściwościach elektronowych użytych ligandów NHC nie miały zdecydowanego wpływu na aktywność katalityczną tych kompleksów, które reagowały w badanych reakcjach dość podobnie.

Po wyczerpującym zbadaniu kompleksów $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{X})(\text{NHC})]$ z pięcioczłonowymi ligandami NHC, Doktorant postanowił zsyntetyzować ich analogi z ligandami NHC o sześć-, siedmio- i ośmioczłonowym heterocyklu. Badania te przyniosły wiele interesujących rezultatów. Ponieważ stosowane wcześniej reakcje otrzymywania PSKN z pięcioczłonowymi ligandami NHC okazały się nieskuteczne w przypadku większych karbenów, Doktorant opracował alternatywną, bezpośrednią i bardzo dogodną metodę syntezy tych związków. Rozwiązaniem okazało się wykorzystanie prostej soli niklu(II) $[\text{Ni}(\text{X})_2(\text{DME})]$, do której dodawano roztwory świeżo wygenerowanego cyklopentadienylolitu i odpowiedniego karbenu NHC w formie wolnej. Otrzymano w ten sposób pięć kompleksów $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{X})(\text{NHC})]$, gdzie $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; a NHC = SIMes, 6-Mes, 7-Mes, 8-Mes (związki **2.11** i **3.19-3.22**). Metoda ta, nie dość, że umożliwia syntezę pożądaných PSKN, to pozwala też na wyeliminowanie konieczności stosowania toksycznego niklocenu. Doktorant w Rozprawie stwierdza „Opracowana przeze mnie metoda stwarza możliwość otrzymywania nieosiągalnych dotąd kompleksów $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{X})(\text{NHC})]$ ”, ja jednak uważam, że ta ciekawa trójskładnikowa reakcja nie jest ograniczona tylko do niklu, ale może mieć znacznie bardziej ogólne zastosowania, także w syntezie kompleksów innych metali. Dane krystalograficzne wykazały, że zwiększenie rozmiaru pierścienia szkieletu NHC powoduje rosnące zwiększenie zatłoczenia przestrzennego wokół niklu oraz wydłużenie wiązania $\text{Ni-C}_{\text{karben}}$. W skrajnym przypadku, kompleks **3.21**

z największym, ośmioczłonowym ligandem NHC okazał się nietrwały w roztworze.

Wykorzystanie otrzymanych kompleksów w wybranych reakcjach sprzęgania Kumady-Tamao-Corriu wykazało, że rozmiar szkieletu ligandu NHC ma wpływ na aktywność katalityczną tych kompleksów. Najefektywniejszymi okazały się kompleksy z sześcioczłonowym NHC, tj. $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Br})(6\text{-Mes})]$ (**3.19**, TON = 97) i $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})(6\text{-Mes})]$ (**3.22**, TON = 98). Wyniki te dają cenną wiedzę na temat zależności struktura-aktywność w reakcjach katalizowanych przez PSKN.

Biorąc pod uwagę trudność eksperymentalną związaną z syntezą tych związków niklu z ligandami Cp i NHC, gdzie konieczne jest sprawne użycie wszystkich zaawansowanych technik chemii metaloorganicznej, należy wyrazić podziw dla umiejętności praktycznych i pracowitości Doktoranta.

Opis przeprowadzonych eksperymentów, logiczna analiza wyników i dyskusja napotkanych trudności jest na bardzo wysokim poziomie. Część doświadczalna zawiera wszelkie kluczowe informacje, ale mogłaby być nieco obszerniejsza.

Jak pisałem na wstępie, poprawności językowej pracy nie mogę wiele zarzucić. Jeśli musiałbym wymienić kilka niezbyt zręcznych sformułowań, wspomniałbym o „dyfraktometrii rentgenograficznej” i „tzw. sile napędowej” (dlaczego „tak zwanej”?). Jako fanatyk poprawnej typografii nie mogę jednak przeboleć używania znaku „pauza” (-) do oznaczenia liczb ujemnych (np. w opisach widm NMR). Oczywiście w tym przypadku należy użyć tu znaku Unicode Nr. 2212 „minus matematyczny” (-). Co gorsza, Doktorant w swojej Dysertacji do oznaczenia liczb ujemnych używa obu tych znaków, mieszając je dowolnie (np. str. 154), co nie jest estetyczne. Także użycie liczebnika w formie „17-sto” nie zasługuje na szczególnie gorące pochwały. Błędy te są jednak bardzo, bardzo drobne i w żaden sposób nie zmniejszają ogólnej bardzo wysokiej oceny pracy.

Niewypowiedzianym do końca marzeniem Doktoranta było, aby wyniki jego pracy pozwoliły na otrzymanie takich kompleksów niklu, które całkiem zastąpią połączenia palladu jako wiodące katalizatory w reakcjach sprzęgania. Mogę potwierdzić, że Doktorant znacznie zbliżył się do osiągnięcia tego celu, gdyż już teraz najlepsze z jego kompleksów wykazują doskonałą aktywność.

Zdecydowanie, uzyskane wyniki są ważnym krokiem w osiągnięciu tego strategicznego celu. W podsumowaniu pragnę podkreślić odwagę i wytrwałość Doktoranta, który poradził sobie znakomicie z trudnym tematem i przygotował wyróżniającą się Rozprawę.

Zgodnie z Ustawą o stopniach naukowych i tytułach naukowych zadaniem recenzenta jest stwierdzenie, czy praca doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, czy wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną doktorantki bądź doktoranta w zakresie chemii, i umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Po zapoznaniu się z niniejszą Rozprawą nie mam żadnych wątpliwości, że wszystkie wymogi Ustawy są spełnione, a sama praca napisana jest błyskotliwie i świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu teoretycznym i praktycznym Doktoranta. W związku z tym wnioskuję o przyjęcie rozprawy doktorskiej mgr. inż. Łukasza Banacha, oraz o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, ze względu na doskonałą jakość pracy, znakomity warsztat Doktoranta, oraz nowatorstwo i wagę naukową uzyskanych wyników, wnioskuję o jej wyróżnienie. Praca ta należy do kilku najlepszych jakie dotychczas recenzowałem. W szczególności skłania mnie do tego stwierdzenia: znakomite planowanie eksperymentów i bardzo dojrzała analiza wyników (szczególnie tych nieoczekiwanych), umiejętność rozwiązywania napotkanych problemów oraz, co oczywiście najważniejsze, istotne i liczne elementy nowości naukowej uzyskanych wyników.



Prof. dr hab. inż. Karol Grela

Załącznik nr 4.

dr hab. inż. Zbigniew Leciejewski
Wojskowa Akademia Techniczna

Warszawa, dn. 29 sierpnia 2016 r.

Wydział Mechatroniki i Lotnictwa

Instytut Techniki Uzbrojenia

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Angeliki Zygmunt
pt. „Materiały napędowe na bazie nitrocelulozy”

1. Podstawy formalne i charakterystyka ogólna rozprawy

Recenzję rozprawy wykonano na prośbę Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej wyrażoną w piśmie nr WCh/N/26/2016 Prodziekana Wydziału Chemicznego prof. ndzw. dr hab. inż. Tadeusza Hofmana z dnia 29.06.2016 r.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Angeliki Zygmunt została wykonana pod opieką naukową prof. dr hab. Andrzeja Książczaka. Rozprawa zawiera streszczenie (w języku polskim i angielskim), wykaz stosowanych skrótów i symboli, traktowane jako osobne rozdziały: dwustronicowy *Wstęp*, opisany na jednej stronie *Cel pracy* oraz *Przegląd literaturowy*, a także jeden zasadniczy rozdział merytoryczny prezentujący badania własne. Praca zakończona jest podsumowaniem i wnioskami oraz bibliografią. Rozprawa przedstawiona jest na 176 stronach. Zawiera 47 tabel, 82 rysunki oraz 153 pozycje literaturowe (w tym ponad 110 zagranicznych) wymienione w bibliografii w kolejności ich przytaczania w tekście rozprawy.

2. Charakterystyka szczegółowa 2. 1. Temat pracy

Od blisko 150 lat nitroceluloza jest podstawowym składnikiem jedno- i dwubazowych stałych materiałów miotających (prochów) wykorzystywanych do miotania pocisków zarówno amunicji strzeleckiej jak i artyleryjskiej, a także składnikiem homogenicznych stałych paliw rakietowych stosowanych jako materiał napędowy rakiet i pocisków rakietowych.

Czołowi światowi producenci stałych materiałów miotających wdrożyli w stosunku do prochów jedno- i dwubazowych różnego typu technologie modyfikacji warstwy palnej mające na celu zmianę (z reguły ukierunkowaną na poprawę) charakterystyk energetycznobalistycznych ładunków prochowych jak np. kaloryczność, żywość dynamiczna, szybkość spalania, stabilność spalania w szerokim zakresie temperatur eksploatacji, a także charakterystyk użytkowych amunicji, jak np. odporność na bodźce zewnętrzne związane z przebiegiem pociskiem, odłamkami lub strumieniem kumulacyjnym.

Niestety polscy producenci materiałów miotających nadal oferują odbiorcom konwencjonalną wersję materiałów prochowych w oparciu o technologie opracowane w okresie międzywojennym XX wieku, przez co stają się coraz mniej konkurencyjni zmuszając tym samym krajowych producentów amunicji do pozyskiwania podstawowego jej komponentu u odbiorców zagranicznych.

Będące przedmiotem recenzowanej rozprawy opracowanie dotyczące fizykochemicznych podstaw technologii nitrocelulozowych materiałów miotających i napędowych, szczególnie w zakresie sieciowania modyfikatora i matrycy nitrocelulozowej, a także granulacji nitrocelulozy bez wątpienia wpisuje się do katalogu - niezbędnych do przeprowadzenia w Polsce - kierunków poprawy ich charakterystyk balistyczno-eksploatacyjnych, jak również poprawy bezpieczeństwa pracowników realizujących poszczególne etapy procesu technologicznego. Z tego też względu uważam, że temat pracy podjęty przez mgr. inż. Angelikę Zygmunt jest jak najbardziej aktualny.

Wyrażam jednocześnie uznanie dla kierownictwa Zakładu Materiałów Wysokoenergetycznych Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej za konsekwentne podejmowanie w badaniach naukowych tak ważnego dla obronności i bezpieczeństwa państwa problemu, czego przykładem były recenzowane przeze mnie wcześniej rozprawy doktorskie o zbliżonej tematyce: *Modyfikacje warstwy palnej prochów nitrocelulozowych* (2012, D. Ostaszewski) oraz *Opracowanie technologii prochu do amunicji lotniczej* (2015,

K. Cieślak). Należy mieć nadzieję, że wyniki powyższych opracowań naukowych znajdą swoje odbicie w aplikacjach przemysłowych.

2.2. Tytuł pracy

Głównym przedmiotem zainteresowania mgr inż. Angeliki Zygmunt było opracowanie fizykochemicznych podstaw:

- a) procesu sieciowania modyfikatora i matrycy nitrocelulozowej;
- b) technologii granulacji nitrocelulozy;
- c) oraz formowania stałych paliw rakietowych metodą zasypową.

Przyjęty tytuł rozprawy jako „Materiały napędowe na bazie nitrocelulozy” sugeruje raczej opracowanie o charakterze przeglądowym. Biorąc natomiast pod uwagę przedmiot zainteresowania Doktorantki uważam, że tytuł ten nie oddaje specyfiki poruszanych w niej problemów ściśle technologicznych i badawczych. Dlatego lepszym rozwiązaniem byłoby uzupełnienie go o adekwatny podtytuł.

2.3. Analiza stanu wiedzy

Analizę stanu wiedzy obejmującą zagadnienia dotyczące właściwości nitrocelulozy, technologii granulacji nitrocelulozy, modyfikacji warstwy palnej granulatów nitrocelulozowych, sieciowania prochów powlekanych polimerem oraz metod otrzymywania i właściwości homogenicznych paliw rakietowych Doktorantka przedstawiła w rozdziale trzecim zatytułowanym *Przegląd literaturowy* (strony 20-57). Zwraca uwagę fakt wykorzystania w procesie analizy nie tylko doniesień literaturowych zamieszczanych w publikacjach naukowych, ale również opisów patentowych.

W konwencjonalnych prochach jednobazowych włóknistość nitrocelulozy ma znaczący wpływ na niejednorodność warstwy palnej tych prochów, czego efektem jest m.in. znacznie większa początkowa powierzchnia spalania ziaren prochu (w porównaniu z rozwinięciem równoważnej bryły geometrycznej opisującej pojedyncze ziarno) oraz na zmianę składu warstwy palnej w trakcie składowania w wyniku pochłaniania wilgoci z atmosfery. Czynniki te znacznie utrudniają prawidłową

analizę i opis procesów balistyki wewnętrznej prochowych układów miotających, w których do napędu pocisku wykorzystuje się proch nitrocelulozowy.

W rozważaniach dotyczących granulacji nitrocelulozy (m.in. prowadzących właśnie do zlikwidowania jej włóknistości) Doktorantka skupia się na dwóch metodach otrzymywania granulatu tzn. z zawiesiny nitrocelulozy w wodzie lub lakieru.

Szczególną uwagę w swoich rozważaniach poświęca detalom technologicznym takim jak: kolejność poszczególnych operacji, uwarunkowania czasowo-temperaturowe poszczególnych etapów procesów, rodzaje zastosowanych rozpuszczalników i ich rola w procesie technologicznym oraz dobór odpowiednich parametrów procesu mieszania.

Kolejnym procesem poddanym analizie jest proces technologiczny modyfikacji warstwy palnej zarówno granulatów nitrocelulozowych jak i prochów ziarnistych. W wyniku procesu modyfikacji możliwa jest zmiana składu warstwy palnej oraz stopień wypełnienia porów co umożliwia poprawę właściwości balistycznych prochów. W tym przypadku Doktorantka skupiła się głównie na metodzie topienia modyfikatora na powierzchni ziarna prochowego oraz na metodzie powiązanej z dyfuzją modyfikatora z zawiesiny. I w tym przypadku zwraca uwagę na szczegóły technologiczne, do których można zaliczyć: rodzaje zastosowanych modyfikatorów, kolejność poszczególnych operacji oraz uwarunkowania czasowotemperaturowe poszczególnych etapów procesów.

Analiza tego obszaru zainteresowań została uzupełniona o zagadnienia dotyczące procesów technologicznych zapobiegających zmianie profilu stężeniowego wprowadzanego modyfikatora oraz o opis metod oceny stabilności termicznej nitrocelulozowych materiałów miotających, które zostały wykorzystane przez Doktorantkę w dalszej części rozprawy. Były to metody: analizy termograwimetrycznej (TGA), kalorymetrii przepływowej (HFC) oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC).

Szkoda, że w bardzo obszernym opracowaniu dotyczącym stanu wiedzy nie znalazła się wzmianka o szczegółach wdrożonej w II połowie XX wieku w ZPS Pionki technologii prochu kulkowego oznaczonego jako KS-545 (do amunicji strzeleckiej 5,45 mm). Ponadto można było oczekiwać, że w części końcowej tego rozdziału zostaną zaproponowane przez Doktorantkę oryginalne wnioski podsumowujące przeprowadzone analizy oraz ukierunkowujące jej badania własne będące przedmiotem kolejnego rozdziału. Niestety takie wnioski nie zostały sprecyzowane.

2.4. Teza i cele pracy

Cele pracy zostały sformułowane przez Doktorantkę w rozdziale 2 (str. 19) w formie opisowej jako „...*opracowanie podstaw technologii wybranych materiałów napędowych opartych o nitrocelulozę...*” oraz „...*opracowanie fizykochemicznych podstaw technologii granulacji.*” Rozdział ten zawiera również rys.1 prezentujący obszary celu pracy wraz z materiałami, które będą podlegały badaniom w ramach rozprawy.

Rozprawa doktorska jako opracowanie naukowe powinna twórczo rozwijać dotychczasowy stan wiedzy (np. nowe technologie, metody badawcze, podejście do analizy zjawisk itp.) i pod tym kątem powinny być sformułowane cele pracy. Tymczasem zapisane cele pracy w brzmieniu zaproponowanym przez Doktorantkę uważam za zbyt ogólne zwłaszcza w kontekście zawartości rozdziału *Przegląd literaturowy*, w którym Doktorantka właśnie szczegółowo analizuje podstawy procesów technologicznych dla nitrocelulozowych materiałów napędowych oraz granulacji.

2.5 Realizacja pracy

Zasadnicza część rozprawy zawarta jest w rozdziale czwartym (*Badania własne i dyskusja wyników*) obejmującym strony 58-165.

Badania własne w zakresie zastosowania chlorku metylenu w procesie modyfikacji wytłaczanych i granulowanych ziaren prochowych, otrzymywania granulatów nitrocelulozy z lakieru i zawiesiny wodnej, badania ich właściwości oraz formowania dwubazowego stałego paliwa raketowego metodą zasypową z otrzymanych granulatów zostały poprzedzone omówieniem metod i technik pomiarowych wykorzystanych do badań właściwości otrzymywanych w rozprawie ziaren prochowych, wyspecyfikowaniem materiałów użytych do badań jak również opisem aparatury zastosowanej zarówno w skali laboratoryjnej jak i wielkolaboratoryjnej. Na podkreślenie zasługuje fakt, że znacząca większość materiałów użytych do badań pochodzi od producentów krajowych, a niektóre z nich zostały otrzymane w macierzystym Zakładzie Doktorantki. Warte odnotowania jest także to, że Doktorantka przeprowadzała część badań poza swą uczelnią. Tymi badaniami były badania wielkolaboratoryjne prowadzone w oddziale Mesko S.A., w Pionkach.

W części rozprawy dotyczącej zastosowania chlorku metylenu w modyfikacjach warstwy palnej ziaren wytłaczanych Doktorantka wykorzystwała jako produkt wyjściowy ziarna jednobazowych prochów jednokanalikowych (4/1 i 5/1) i siedmiokanalikowego 4/7. W stosunku do tych ziaren zostały wykonane następujące procesy:

1. Kondycjonowanie prochu 4/7 w chlorku metylenu w celu określenia wpływu tego medium na właściwości prochu. Procesy te zostały oznaczone jako PS21 i PS22.
2. Usuwanie składników lotnych z prochu 4/1 otrzymanego po wytłaczaniu oraz badanie efektywności tego procesu oznaczonego jako PS26.
3. Suszenie prochu 5/1 zawierającego chlorek metylenu oraz badanie efektywności tego procesu oznaczonego jako PS28.
4. Modyfikacja warstwy palnej ziaren prochu jednobazowego z użyciem 2,4dinitrotoluenu (DNT). W ramach tej modyfikacji przeprowadzone procesy w skali laboratoryjnej dla prochu 4/7 zostały oznaczone jako PS24 (w wyparce laboratoryjnej) oraz PS23 (w reaktorze), natomiast procesy w skali wielkolaboratoryjnej dla prochu 5/1 zostały oznaczone jako KC3, KC3WD (po suszeniu na wyparce) oraz KC3WS (suszenie w suszarce z przepływem powietrza).
5. Modyfikacja warstwy palnej ziaren prochu jednobazowego 4/7 w skali laboratoryjnej z użyciem dinitrodietylenoglikolu (DNDG). Procesy te zostały oznaczone jako PS25 i PS27.
6. Modyfikacja warstwy palnej ziaren prochu jednobazowego 5/1 w skali wielkolaboratoryjnej z użyciem nitrogliceryny (NG) i Poliosu 250. Procesy te zostały oznaczone jako R1C1 (R1C1WS, R1C1WD) oraz R*C2 (R*C2WD, R*C2LD).
7. Sieciowanie polimerów z grupami hydroksylowymi z wykorzystaniem Purocenu B. Procesy sieciowania zostały przeprowadzone w skali laboratoryjnej dla ziaren prochu 4/7 i oznaczone jako PS15, PS19 oraz PS20.

Otrzymane na tym etapie modyfikowane materiały prochowe stanowiły następnie podstawę prowadzenia doświadczalnych badań identyfikacyjnych i porównawczych obejmujących ocenę: efektywności wprowadzania modyfikatorów, efektywności usuwania chlorku metylenu, zmiany żywości dynamicznej, kaloryczności oraz stabilności termicznej prochów zmodyfikowanych.

Należy przyznać, że zaprezentowane wyniki badań mogą mieć bardzo dużą wartość poznawczą chociaż zostały opatrzone dość oszczędnym w słowach opisem a w niektórych sytuacjach brakiem komentarza odnoszącego się do natury zaistniałego przypadku w danym procesie. Przykładem tego może być komentarz do rys. 21. Odpowiedni zapis komentujący rys.21 znajduje się na str. 83 w brzmieniu:

„...Ciepło spalania dla większości prochów zmalało po procesie kondycjonowania w chlorku metylenu, co przedstawiłam na Rys. 21. Zmiany te wynoszą ok. 200 J/g dla prochu PS28 i ok. 100 J/g dla prochów PS21 i PS22...”

Niestety Doktorantka nie odniosła się do przypadku prochu PS26, którego ciepło spalania wzrosło po procesie kondycjonowania w stosunku do prochu referencyjnego (4/1).

Kolejny etap rozprawy, czyli badania związane z granulacją nitrocelulozy z lakieru i zawiesiny wodnej, obejmowały procesy w skali laboratoryjnej oznaczone jako GLR1,

GLR2, GLR3 oraz procesy w skali wielkolaboratoryjnej oznaczone jako GP1÷GP9. Poszczególne procesy różniły się odpowiednim ustawieniem warunków (m.in. czasowotemperaturowych) dla etapów: przygotowania wsadu, formowania emulsji, początkowego usuwania octanu etylu, odwadniania kropel lakieru, końcowego usuwania octanu etylu oraz usuwania kleju. Szczegółowy opis poszczególnych procesów granulacji został zawarty na stronach 100-123 i podobnie jak w przypadku procesów modyfikacji należy przyznać, że zaprezentowane wyniki badań mogą mieć bardzo dużą wartość poznawczą chociaż w niektórych sytuacjach opis uzyskanych wyników badań cechuje się brakiem komentarza odnoszącego się do natury zaistniałego przypadku w danym procesie lub nawet błędnym komentarzem. Oto kilka przykładów:

1. Komentując stopień kulistości granulatu GLR1 (tab. 22, str. 101) podano w opisie, że *„...Kulistość granulatu przekraczała 50%...”*, gdy tymczasem jak wynika z danych zawartych w tabeli 22 była mniejsza niż 50%.
2. Założeniem procesu GLR3 było otrzymanie granul o podobnej średnicy jak w procesie GLR2, ale o większej kulistości (str. 104). W rzeczywistości dla granul o frakcji $0,18 \div 0,40$ mm oraz $0,40 \div 0,63$ mm otrzymano granule o mniejszym stopniu kulistości pozostawiając ten fakt bez komentarza.
3. Założeniem procesu GP2 (str. 108) było otrzymanie granulatu o mniejszej średnicy (zapewne w stosunku do procesu GP1). W wyniku realizacji procesu GP2 otrzymano mniejszą zawartość frakcji o wymiarach $0,063 \div 0,18$; $0,18 \div 0,40$ oraz $0,40 \div 0,63$ (o większej kulistości) z jednoczesnym uzyskaniem frakcji >1 mm pozostawiając ten fakt bez komentarza.
4. Założeniem procesu GP7 było zmniejszenie średnicy granulatu poprzez zwiększenie obrotów mieszałki w etapie końcowego odbioru destylatu (str. 116). Otrzymany granulát charakteryzował się jednak dużymi wymiarami i różnym (od kulistego) kształtem. Jedynym komentarzem do tego stanu rzeczy było stwierdzenie, że *„...Różnorodność ta wskazuje na złożone mechanizmy formowania finalnego kształtu granul.”*

Końcowym etapem zasadniczego rozdziału rozprawy doktorskiej są rozważania obejmujące badania zjawisk zachodzących na granicy faz granulát nitrocelulozowy – plastifikator oraz formowanie dwubazowego paliwa raketowego metodą zasypową z otrzymanych granulátów.

Podsumowanie i najważniejsze wnioski Doktorantka zawarła w 16 punktach w końcowym rozdziale rozprawy. Moim zdaniem niektóre wnioski mogłyby być wyartykułowane w tej części rozprawy bardziej szczegółowo, co dosadniej odzwierciedlałoby oryginalne osiągnięcia Doktorantki, zwłaszcza ze względu na oszczędny komentarz do otrzymanych wyników znajdujący się w poszczególnych podrozdziałach rozprawy.

Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa daje solidne podstawy do realizacji w warunkach krajowych koniecznych procesów modyfikacji warstwy palnej prochów nitrocelulozowych oraz granulacji ziaren. Pośrednio może przyczynić się do rozwoju kontrolowanego modelowania zjawisk balistyki wewnętrznej układów miotających i napędowych. Przeprowadzone przez Doktorantkę liczne procesy technologiczne, analizy i badania, sformułowane spostrzeżenia i wnioski, przeprowadzona ocena właściwości prochów modyfikowanych i granulowanych oraz otrzymane rezultaty badań balistycznych mogą być podstawą do uruchomienia w warunkach krajowych procesów technologicznych na skalę przemysłową.

2.6. Ocena końcowa pracy

Rozprawa doktorska mgr. inż. Angeliki Zygmunt jest oryginalną pracą twórczą, o wybitnie użytecznym charakterze, wnoszącą istotny wkład w rozwój technologii i produkcji w Polsce modyfikowanych nitrocelulozowych miotających materiałów wybuchowych. Praca charakteryzuje się wieloma walorami poznawczymi wynikającymi z przeprowadzonych wielowariantowych analiz łączących w umiejętny sposób wymagania eksploatacyjne współczesnej amunicji z możliwościami technologicznymi w zakresie modyfikacji warstwy palnej prochów. Stanowi przykład umiejętnej i twórczej odpowiedzi na współczesne wymagania stawiane nowoczesnym konwencjonalnym miotającym materiałom wybuchowym.

2.7. Ocena redakcyjna pracy

Z punktu widzenia balistyki wewnętrznej zasadniczych nieścisłości merytorycznych w pracy nie stwierdziłem. Główne uwagi polemiczne w stosunku do treści merytorycznej rozprawy zawarłem w punkcie 2.5 recenzji.

Układ pracy jest logicznie uporządkowany, jednakże podczas czytania rozprawy odnosi się wrażenie, że Doktorantka nie poddała swojej pracy ostatecznej korekcie redakcyjnej. Stąd też można dostrzec szereg drobnych usterek redakcyjnych (tzw. „literówki”), które jednakże w żaden sposób nie utrudniają zrozumienia treści rozprawy pod względem merytorycznym. Pozwolę sobie na zwrócenie uwagi na pewne sformułowania zastosowane w rozprawie wynikające właśnie z niedostatecznej końcowej weryfikacji tekstu:

1. Str. 5 (Streszczenie). „...*Jako modyfikatory spalania użyłam: nitroglicerynę, 2,4dinitrotoluen, dinitroetylenoglikol (DNDG), Polios 220T...*” W wykazie stosowanych skrótów i symboli DNDG to dinitrodietylenoglikol.
2. Str. 18. „...*Przykładami takich plastyfikatorów są: triazotan butanotriolu (BTTN), diazotan 2,2'-bisoksyetylu (DNTG)...*”. W wykazie stosowanych skrótów i symboli skrótowe oznaczenie diazotanu 2,2'-bisoksyetylu to DNDG.
3. Niewłaściwe stosowanie stwierdzenia *najbardziej optymalny* (np. str. 27, 87);
4. Str. 27-38. Podobnie jak w przypadku recenzji rozprawy doktorskiej Pani Katarzyny Cieślak (*Opracowanie technologii prochu do amunicji lotniczej, 2015*) jestem zdania, że podrozdział 3.2.1 poświęcony zagadnieniom mieszania w układach heterogenicznych nie pasuje merytorycznie jako część rozdziału 3 *Przegląd literaturowy*. Treści z tego podrozdziału w całości mogłyby śmiało znaleźć się w rozważaniach dotyczących dynamiki mieszania (podrozdział 4.3.2).
5. Str. 63. Doktorantka stwierdza, że substancje używane w badaniach pochodzą od krajowych producentów, tymczasem w wykazie materiałów zapisano, że nitroceluloza o liczbie azotowej N=12,3% oraz N=13,14% pochodzi z czeskiej firmy Synthesia a.s.
6. Str. 65. W opisie wymiarów reaktora błędnie podano jego wysokość (146 m).
7. Str. 106. „...*obniżyłam ciśnienie do 800 mbar w celu usunięcia powietrza z zawiesiny. Po zapowietrzeniu układu rozpoczęłam etap formowania emulsji...*”. Czy nie chodzi o odpowietrzenie układu?
8. Str. 157. Wskazany byłoby zaznaczenie dla jakich czasów porównano obrazy pęcznienia z granicą wnikania plastyfikatora, które zaprezentowano na rys. 78. 9. Str. 158. „...*Szybkość wnikania modyfikatora w etapie drugim wynosiła $k_{E2} = 5,52 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$* ”. Zapewne chodziło o stałą szybkości wnikania, a nie o szybkość wnikania!?

3. Wnioski końcowe

Analiza przedstawionej do recenzji pracy wykazała, że jej realizacja przebiegała zgodnie z wytyczonym programem. Doktorantka, w kolejnych krokach badawczych, konsekwentnie realizowała założone cele pracy.

Wymienione uwagi krytyczne i polemiczne oraz drobne niedociągnięcia edytorskie w żaden sposób nie obniżają jej wartości merytorycznej.

Biorąc pod uwagę aktualność podjętego tematu, nieprzeciętną pasję badawczą Doktorantki, sposób rozwiązania postawionego celu oraz uzyskane oryginalne efekty technologiczne potwierdzone wynikami badań fizyko-chemicznych oraz balistycznych, stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia warunki stawiane przed pracami doktorskimi ujęte w artykule 13 ust.1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki.

Z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie mgr. inż. Angeliki Zygmunt do obrony publicznej.

Dr hab. inż. Andrzej Wojewódka, prof. Pol. Śl.

Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Angeliki Zygmunt
pt. „Materiały napędowe na bazie nitrocelulozy”

Przedmiotem rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Angeliki Zygmunt było opracowanie podstaw technologii otrzymywania paliw raketowych oraz amunicji strzeleckiej. To kolejna praca dotycząca pochodnej estrowej polimeru naturalnego, jakim jest nitroceluloza (NC), której promotorem jest Pan Profesor Andrzej Książczak.

Cele rozprawy obejmują opracowanie fizyko-chemicznych podstaw: z jednej strony technologii granulacji NC oraz formowania paliw metodą zasypową dla otrzymania odpowiednio prochów sferycznych i paliw raketowych, natomiast z drugiej strony podstaw procesu sieciowania modyfikatora i matrycy NC dla otrzymania prochów modyfikowanych.

Takie badania są aktualne i niezmiennie potrzebne dla polskiego przemysłu obronnego.

Praca została napisana w typowym układzie rozpraw doktorskich i obejmuje: bardzo dobry przegląd literaturowy, przywołujący w tej części 148 pozycji bibliograficznych oraz wieloaspektowe badania własne, poczynając od opisu zastosowanych technik pomiarowych, a kończąc na podsumowaniu i wnioskach. Doceniam ogrom pracy badawczej wykonanej z zastosowaniem nowoczesnej metodyki pomiarowej- niezbędnej dla realizacji tak złożonych problemów, jak modyfikowanie warstwy palnej pochodnej polimeru naturalnego.

W celu zwiększenia energetyki formowanego paliwa Doktorantka poddała modyfikacji wytłaczane prochy, dodając Purocynu B dla zachowania stałego profilu stężeniowego modyfikatorów, którymi były: Polios 250 oraz Polios 220T. Innymi modyfikatorami były: 2,4-dinitrotoluen, dinitrodietylenoglikol oraz nitrogliceryna. Badając zawartość difenyloaminy (stabilizator) oraz jej pochodnej N-nitrozodifenyloaminy (skutek reakcji z produktami rozkładu

NC), Autorka wykazała istotną kwestię, że procesy modyfikacji warstwy palnej nie prowadzą do rozkładu NC. Jednak sieciowanie Purocynem B w chlorku metylu powoduje dla większości badanych prochów obniżenie zawartości difenyloaminy.

Doktorantka prawidłowo dobrała koncepcję podwyższania kaloryczności opracowywanych prochów poprzez zastosowanie nitrogliceryny (w warunkach spalania utleniacza dla NC). Koncepcja ta jest dobrze znana. Jednak NG jest modyfikatorem o dużej prężności par (spośród stosowanych) i jest, niestety, częściowo usuwana z prochu w trakcie suszenia, powodując obniżenie jego kaloryczności. I to właśnie z tym problemem poradziła sobie dobrze Autorka

pokrywając dodatkowo powierzchnię prochu polimerem, co znacząco obniżyło efekt parowania nitrogliceryny.

Wszystkie modyfikowane prochy spełniają wymagania stawiane przez STANAG 4582– są zatem stabilne termicznie.

Szczególnie dokładnie Doktorantka badała procesy granulacji NC z lakieru w octanie etylu i zawiesiny wodnej realizując je w 12-tu wariantach. W skali laboratoryjnej Autorka otrzymała granulaty o większej masie użytecznej frakcji sitowej, ale o średnim stopniu kulistości niższym od 55%. Granulaty otrzymane z NC włóknistej w procesach GP 1, GP 2 oraz GP 9, a także te, które otrzymano z lakieru NC w procesach GP 3 i GP 8 są stabilne termicznie zgodnie z założeniami STANAG-u 4582.

Doktorantka badała za pomocą metody termogravimetrycznej TG ubytki masy granulatów w początkowym etapie rozkładu termicznego i porównała je z wynikami oznaczenia składników lotnych wyznaczonych zgodnie z procedurą opisaną w normie branżowej BN-66/6093-09, stwierdzając dobrą ich zgodność.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Angeliki Zygmunt jest kompleksowym opracowaniem podstaw technologii granulacji NC, modyfikowania warstwy palnej oraz formowania paliw metodą zasypową. To bardzo wartościowa i przydatna praca do weryfikacji w skali ułamkowo technicznej i technicznej.

Otrzymywanie prochów jest procesem złożonym, a nazewnictwo specjalistyczne (np. proch zielony) nie ułatwia zrozumienia technologii, dlatego recenzent odczuwa niedosyt, dotyczący braku schematów technologicznych najlepszych rozwiązań Autorki, odnośnie wytwarzania prochu modyfikowanego, paliwa raketowego czy prochu sferycznego. Proszę Panią mgr inż. Angelikę Zygmunt aby przedstawiła wybrane schematy w autoreferacie.

Doktorantka niekonsekwentnie posługuje się pojęciem „szybkość”. Na stronie 17 pisze: „*Szybkość pocisku zależy od szybkości z jaką wydzielają się gazy oraz od ich ilości i temperatury [1]*”. W pierwszym przypadku chodzi o prędkość, która jest wielkością wektorową, a nie szybkość (skalar). Podobny błąd jest na stronie 44. W przypadku materiałów wybuchowych, do których należą materiały napędowe specjalne, będące obiektem badań Autorki, ma to istotne znaczenie.

Czy „wymywanie” difenyloaminy w procesie sieciowania modyfikatorów (polimerów z grupami hydroksylowymi), jak pisze Doktorantka na stronie 81 rozprawy, nie będzie prowadzić do obniżenia stabilności prochów w dłuższym okresie czasu składowania?

Autorka na stronie 83 pisze: „*Dąży się do osiągnięcia progresywnego spalania produktu...*”, a na 88 stwierdza: „*Prochy modyfikowane są bardziej degresywne niż proch wyjściowy*”. Proszę o ustosunkowanie się do tych dwóch stwierdzeń.

Jaka jest stabilność termiczna granulatów otrzymanych w procesach GP 4 i GP 5?

W spisie literatury pominięta jest rozprawa doktorska Pani dr inż. Katarzyny Cieślak pt. „Opracowanie technologii prochu do amunicji lotniczej” z 2015r.

Jestem przekonany o tym, że Pani mgr inż. Angelika Zygmunt jest dobrym specjalistą w zakresie materiałów wybuchowych specjalnych na bazie nitrocelulozy, o czym świadczy przedłożona

rozprawa doktorska obejmująca prawidłowo określone jej koncepcje rozwiązań, obszerne i nowoczesne badania, a na końcu właściwie podsumowanie i wnioski.

Większość przytoczonych uwag ma charakter dyskusyjny, pozostała krytyczny, jednak nie mająca wpływu na ocenę ogólną rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Angeliki Zygmunt.

Konkluzja

W ocenie recenzenta rozprawa doktorska Pani mgr inż. Angeliki Zygmunt spełnia wymagania stawiane odnośną Ustawą.

Dr hab. inż. Andrzej Wojewódka, prof. Pol. Śl.

Załącznik nr 5.

Warszawa, 11 października 2016 r.

Komisja Rady Wydziału Chemicznego
PW ds. Przewodów Doktorskich

Protokół z posiedzenia Komisji w dniu 11 października 2016 r.

Komisja RW ds. przewodów doktorskich zapoznała się z wnioskiem mgr **Katarzyny Bramy** o otwarcie przewodu doktorskiego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej i wyznaczenie prof. nzw dr hab. inż. Katarzyny Pawlak na promotora rozprawy. Proponowany temat pracy doktorskiej: "Zastosowanie technik chromatograficznych sprzężonych ze spektrometrią mas do wykrywania związków wiążących jony wybranych metali w roślinach". Mgr Katarzyna Brama ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii UW na kierunku Biologia (w ramach MISMaP) w 2011 r. Od października 2012 r. jest słuchaczką Studium Doktoranckiego na naszym Wydziale. Komisja pozytywnie zaopiniowała wniosek i postuluje otwarcie przewodu doktorskiego w dziedzinie nauk chemicznych w dyscyplinie biotechnologia zgodnie z Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z późn. zm.). Zgodnie z propozycjami kandydatki na promotora, komisja proponuje egzaminy doktorskie z następujących przedmiotów: Chemia bioanalityczna (dyscyplina podstawowa) i Ekonomia (dyscyplina dodatkowa).

Komisja RW ds. przewodów doktorskich rozpatrzyła wniosek mgr inż. **Wioletty Jakubczak** o otwarcie przewodu doktorskiego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej i powołanie prof. nzw dr hab. inż. Katarzyny Pawlak na promotora rozprawy. Proponowany tytuł pracy doktorskiej: "Przemiany cytotoksycznych kompleksów złota i platyny i ich wpływ na komórkową homeostazę jonów metali badane za pomocą spektrometrii mas". Mgr inż. Wioletta Jakubczak ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza na kierunku Chemia w 2011 r. Od października 2013 r. jest słuchaczką Studium Doktoranckiego na naszym Wydziale. Komisja pozytywnie zaopiniowała wniosek i postuluje otwarcie przewodu doktorskiego w dziedzinie nauk chemicznych w dyscyplinie biotechnologia zgodnie z Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z późn. zm.). Zgodnie z propozycjami kandydatki na promotora, komisja proponuje egzaminy doktorskie z następujących przedmiotów: Chemia bioanalityczna (dyscyplina podstawowa), Ekonomia (dyscyplina dodatkowa) i Język angielski.

Komisja RW ds. przewodów doktorskich zapoznała się z wnioskiem mgr inż. **Romana A. Pacholskiego** o otwarcie przewodu doktorskiego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej i wyznaczenie dr hab. inż. Piotra Buchalskiego na promotora rozprawy. Proponowany temat pracy doktorskiej: "9-niklafluorenylolit i prekursorzy karbenów N-heterocyklicznych źródłem nowych związków o właściwościach katalitycznych". Mgr inż. Roman A. Pacholski ukończył studia magisterskie na Wydziale Chemicznym PW na kierunku Technologia Chemiczna w 2012 r. z wynikiem celującym, a od października 2012 r. jest słuchaczem Studium Doktoranckiego. Komisja pozytywnie zaopiniowała wniosek i postuluje otwarcie przewodu doktorskiego w dziedzinie nauk chemicznych w dyscyplinie chemia zgodnie z Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z późn. zm.). Zgodnie z propozycjami kandydata na

promotora, komisja proponuje egzaminy doktorskie z następujących przedmiotów: Chemia metaloorganiczna (dyscyplina podstawowa), Filozofia (dyscyplina dodatkowa) i Język angielski.

Komisja RW ds. przewodów doktorskich rozpatrzyła wniosek mgr inż. **Magdaleny Wiloch** o otwarcie przewodu doktorskiego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej i wyznaczenie prof. dr hab. inż. Wojciecha Wróblewskiego na promotora rozprawy oraz dr Urszulę Wawrzyniak na promotora pomocniczego. Proponowany temat pracy doktorskiej: "Badania właściwości redoks kompleksów wybranych peptydów z jonami miedzi(II)". Mgr inż. Magdalena Wiloch ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemicznym PW na kierunku Technologia Chemiczna w 2013 r. z wynikiem celującym. Od roku 2013 r. jest słuchaczką Studium Doktoranckiego na naszym Wydziale. Komisja pozytywnie zaopiniowała wniosek i postuluje otwarcie przewodu doktorskiego w dziedzinie nauk chemicznych w dyscyplinie chemia zgodnie z Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z późn. zm.). Zgodnie z propozycjami kandydata na promotora, komisja proponuje egzaminy doktorskie z następujących przedmiotów: Chemia analityczna (dyscyplina podstawowa), Ekonomia (dyscyplina dodatkowa) i Język angielski.

Komisja RW ds. przewodów doktorskich rozpatrzyła wniosek mgr inż. **Aleksandry K. Kruk** o otwarcie przewodu doktorskiego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Proponowany tytuł pracy doktorskiej: "Biodegradowalne polimerowe rusztowania przeznaczone do hodowli chondrocytów". Mgr inż. Aleksandra K. Kruk ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemicznym PW na kierunku Biotechnologia w 2014 r. z oceną celującą. Od października 2014 r. jest słuchaczką Studium Doktoranckiego na naszym Wydziale. Po zapoznaniu się z koncepcją rozprawy i oświadczeniami opiekunów wskazującymi na interdyscyplinarny charakter pracy, komisja pozytywnie zaopiniowała wniosek o powołanie dwóch promotorów w osobach prof. dr hab. inż. Ludwika Synoradzkiego i prof. dr hab. inż. Andrzeja Chwojnowskiego z Instytutu Inżynierii Biomedycznej i Biocybernetyki PAN oraz wyznaczenie dr inż. Agnieszki Gadomskiej - Gajadur na promotora pomocniczego. Komisja postuluje otwarcie przewodu doktorskiego w dziedzinie nauk chemicznych w dyscyplinie biotechnologia zgodnie z Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z późn. zm.). Zgodnie z wnioskiem, komisja proponuje egzaminy doktorskie z następujących przedmiotów: Biotechnologia (dyscyplina podstawowa), Ekonomia (dyscyplina dodatkowa) i Język angielski.

Przewodniczący Komisji

Dr hab. inż. Janusz Zachara, prof. PW