



Poznań, 19 kwietnia 2017.

Ocena
rozprawy habilitacyjnej, dorobku naukowego, osiągnięć dydaktycznych i działalności
organizacyjnej dr Elżbiety Radzymińskiej-Lenarcik

Niniejszą recenzję napisano na podstawie decyzji Centralnej Komisji ds. Stopni i Tytułów (BCK-V-L-8600/16 z dnia 09.03.2017 r.).

Pani dr Elżbieta Radzymińska-Lenarcik ukończyła magisterskie studia chemiczne na Wydziale Mat-Fiz-Chem Uniwersytetu Łódzkiego w 1978r. W 1987r. ukończyła podyplomowe studia w zakresie ochrony środowiska na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Od 1991 do 1995 roku pracowała jako asystent w Zakładzie Chemicznej Technologii Ochrony Środowiska, Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy. Od 1996-1999 r. zatrudniona była jako asystent w Zakładzie Chemii Koordynacyjnej tej samej uczelni. W 1999 r. na Wydziale Technologii Chemicznej, Politechniki Poznańskiej obroniła pracę doktorską zatytułowaną „Kompleksy miedzi (II) z alkilimidazolem”. Promotorem pracy był prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak. Po doktoracie zatrudniona została na stanowisku adiunkta w Katedrze Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy (dawniej ATR), na którym pracuje do dnia dzisiejszego. W grudniu 2016 p. dr Elżbieta Radzymińska-Lenarcik złożyła w Centralnej Komisji ds. Stopni i Tytułu wniosek o wszczęcie postępowania habilitacyjnego przedstawiając jako swe osiągnięcie habilitacyjne zestaw 12 publikacji opatrzonych wspólnym tytułem „Zastosowanie alkilowych pochodnych imidazolu do separacji i odzysku wybranych metali ciężkich z roztworów modelowych i środowiskowych”.

1. Sylwetka naukowa habilitantki.

Droga naukowa kandydatki zaczęła się dopiero kilkanaście lat po zakończeniu studiów chemicznych. Tematyka badawcza habilitantki jest dość monotematyczna i dotyczy badań kompleksów metali z imidazolami. Jest to zakres zainteresowań naukowych prof. Lenarcika, który w tej tematyce opublikował bardzo wiele prac poczynszy od roku 1974. Pierwsza praca habilitantki z tej tematyki została opublikowana jeszcze przed doktoratem w 1999 r. a dotyczyła wpływu efektów sterycznych i długości łańcucha alkilowego na ekstrakcje kompleksów kobaltu, niklu, miedzi, cynku i kadmu z 1-alkilo-2-metyloimidazolami. Po 1999 r. następuje długa przerwa w publikacjach autorki, które zaczynają się pojawiać w 2007 r. W latach 2007-2015 Habilitantka publikuje łącznie 20 prac w czasopiśmie z listy filadelfijskiej. Tylko jedna z tych publikacji nie dotyczy imidazoli. Wszystkie publikacje Kandydatki zamieszczone są w czasopiśmie o bardzo umiarkowanych współczynnikach wpływu ($0 < IF < 1,821$). Sumaryczny IF dla prac Habilitantki to 18,616. Publikacje Kandydatki są także „umiarkowanie” cytowane: w sumie prace dr E. Radzymińskiej-Lenarcik cytowano 110 razy ale tylko 23 cytowania to cytowania obce. Indeks Hirsha dla prac dr Radzymińskiej-Lenarcik wynosi 7 ale jeśli wziąć pod uwagę tylko obce cytowania to $h=4$. Liczby pokazane powyżej to tylko pewne wskaźniki ale jednak pokazują one, że zainteresowanie w świecie nauki badaniami przedstawianymi przez Kandydatkę jest znikome.

2. Osiągnięcie habilitacyjne i jego ocena.

Pani dr Elżbieta Radzymińska-Lenarcik przedstawiła jako swoje osiągnięcie habilitacyjne zestaw 12 prac pod wspólnym tytułem: „Zastosowanie alkilowych pochodnych imidazolu do separacji i odzysku wybranych metali ciężkich z roztworów modelowych i środowiskowych”. Prace H1 – H5 to samodzielne publikacje Kandydatki, pozostałe publikacje (H6 - H12) są współautorskie ale towarzyszą

im odpowiednie oświadczenia, z których wynika dominująca rola Habilitantki. Wybrany przez autorkę publikacjom towarzyszy dość obszerny, dobrze napisany autoreferat. Dr Elżbieta Radzymińska-Lenarcik wprowadza w tym opracowaniu czytelnika w zasadnicze cele swojej pracy naukowej.

Według autorki: „*głównym celem badań było opracowanie efektywnych metod odzysku cennych gospodarczo, a szkodliwych dla środowiska metali z odpadów metalonośnych takich jak: żużle, pyły, szlamy i ścieki*”. Dalej dowiadujemy się, że „*prowadzono badania na roztworach modelowych poszukując skutecznych metod separacji jonów metali. Dzięki tym badaniom zdobyte doświadczenie wykorzystano do odzysku metali z odpadów co przekładało się nawet na odzysk 90% metali z odpadów pohnitnicznych*”. Takiego więc dorobku naukowego powinien się spodziewać czytelnik autoreferatu Habilitantki. Moim zdaniem, te bardzo zgrabnie nakreślone cele niezbyt odzwierciedlono w zestawie prac habilitacyjnych.

Spośród 12 prac umieszczonych w zestawie dwie opublikowano w *Solvent Extraction and Ion Exchange* (IF=1,162, 1,821, zależnie od roku publikacji), siedem w *Separation Science and Technology* (IF=1,024-1,2), jedną w *Polish Journal of Environmental Studies* (IF=0,79), a dwie prace zawarto w materiałach konferencyjnych (bez IF).

Prace od H1 do H5 to samodzielne prace Kandydatki, które dotyczą tworzenia kompleksów miedzi z postawionymi imidazolami, wpływu podstawników na stałe trwałości i ekstrahowalność kompleksów do różnych rozpuszczalników. Publikacja H1 dotyczy kompleksów Cu z 1-alkilimidazolami, H2 z 1-alkilo-2-metyloimidazolami, H3 z 1-alkilo-2-etyloimidazolami, H4 z 1,2-dialkylimidazolami, a H5 z 1-alkilo-4-metyloimidazolami. W sumie widać w tych pracach jak żmudną część doświadczalną wykonano charakteryzując kompleksy miedzi z tak wielką grupą alkilowych pochodnych imidazoli. Wszystkie te prace wykonano w bardzo podobny sposób i stosując podobny aparat obliczeniowy dla uzyskania stałych trwałości i współczynników podziału. Czytelnik otrzymuje więc obszerny zestaw danych, które są porównywalne (otrzymane w takich samych warunkach) i przez to wiarygodne. Prace te w zasadzie powtarzają ten sam rutynowy schemat oznaczeń. Główne wnioski z tych oznaczeń są następujące:

- długość łańcucha alkilowego nie wpływa znacząco na stałe trwałości kompleksów z Cu,
- im dłuższy łańcuch tym bardziej hydrofobowy kompleks,
- kompleksy miedzi są trwalsze niż kompleksy Ni, Co i Zn,
- tworzą się kompleksy o różnych stosunkach ligand: atom centralny,
- alkilowe podstawniki imidazolu w zasadzie nie zmieniają struktur kolejnych kompleksów, dla imidazoli z bardziej objętościowymi podstawnikami zmienia się liczba koordynacyjna Cu z 6 na 4,
- dialkylimidazole tworzą, generalnie rzecz biorąc, słabsze kompleksy niż monoalkilowe imidazole.

Oceniając tą część pracy habilitacyjnej Kandydatki nie sposób przemilczeć, że w ciągu ostatnich kilkadziesiąt lat prof. Beniamin Lenarcik pracował na kompleksami imidazoli z metalami przejściowymi w tym także kompleksami miedzi. Tylko między 1974 a 1979 r ukazała się seria licząca co najmniej 21 prac. W pracach prof. Lenarcika stałe trwałości kompleksów imidazoli z kationami metali (w tym Cu) oznaczano metodami potencjometrycznymi, w zestawie prac habilitacyjnych dr E. Radzymińskiej-Lenarcik metodą podziału opisaną przez Rydberga – 67 lat temu! Według Kandydatki metoda wyznaczania stałych równowag na podstawie badań ekstrakcyjnych w literaturze światowej stanowi nowość naukową. Trudno mi się zgodzić z Habilitantką. Stałe trwałości kompleksów miedzi z imidazolem były już wcześniej przedmiotem badań metodami polarograficznymi w 1954r (Li i in. JACS **76**, 6219 (1954)). Trudno więc uznać tą część badań p. dr Radzymińskiej-Lenarcik za szczególnie nowatorską. Moim zdaniem pozyskała jednak dość cenne dane dotyczące ekstrahowalności imidazolowych kompleksów miedzi do szeregu rozpuszczalników.

Przy tak dużej liczbie zbadanych kompleksów miedzi z podstawionymi imidazolami razi brak pracy porównującej wszystkie dane i wyciągającej wnioski co do ewentualnych przyszłych zastosowań ekstrakcji takich kompleksów do odzyskiwania miedzi. (w dorobku Habilitantki znajduje się praca przeglądowa opublikowana w czasopiśmie „*Chemik*” w 2011r., niestety brak jest dostępu do tej

pracy) Co więcej, o tym aspekcie swoich prac Habilitantka zapomina. Po pierwsze procesy wydobywania metali z odpadów nie składają się tylko z ekstrakcji metali kompleksonem ale konieczne jest także odzyskanie metali z kompleksu do fazy wodnej, z której dopiero poprzez np. elektrolizę można uzyskać czysty metal. Po drugie trudno jest wprowadzić jakikolwiek nowy reagent do praktyki przemysłowej nie porównując go do obecnie stosowanych ekstrahentów organicznych w przemyśle hydrometalurgicznym.

Ponieważ tematyka kompleksów Cu z pochodnymi imidazolu stanowiła także istotną część pracy doktorskiej Kandydatki to zapoznałem się ze streszczeniem tej pracy (dostępne na portalu Ludzie Nauki). Przytaczam je tu tutaj w całości, ponieważ zachodzi konieczność wyjaśnienia nakładania się tematyki doktoratu i osiągnięcia habilitacyjnego w zakresie kompleksów miedzi.

Streszczenie doktoratu:

"Syntezowane zostały nowe, stałe, rozpuszczalne w wodzie związki koordynacyjne Cu(II) z 1-alkiloimidazolami. Ustalono skład oraz określono ich aktywność bakteriostatyczną i grzybobójczą. Najskuteczniejszy w działaniu wobec drobnoustrojów okazał się chloran(VII)tetra(1-butyloimidazol)miedzi(II). Otrzymane sole kompleksowe mogą być zastosowane jako barwniki o kolorze zielonym w środkach myjąco-dezynfekcyjnych i dezynfekcyjnych. Spełniają wtedy rolę nie tylko związku barwnego, ale także wspomagają działanie wobec bakterii i grzybów. Wyznaczono stałe trwałości kompleksów metodą podziału. Skład ekstrahujących się połączeń oraz trwałość kompleksów Cu(II) z 1-alkiloimidazolem, 2-alkiloimidazolem i 1,2-dialkiloimidazolem w fazie wodnej ustalono z równania Rydberga. Wyznaczone w ten sposób stałe trwałości wykazały zgodność z wynikami otrzymanymi wyłącznie z pomiarów potencjometrycznych. Okazało się, że zastosowana metoda podziału jest bardzo przydatna do wyznaczania stałych trwałości połączeń jonów metali z zasadami trudno rozpuszczalnymi w wodzie."

Fragmety streszczenia zaznaczone na czerwono, wymagają wyjaśnienia ze strony p. dr Radzimińskiej-Lenarcik ponieważ ta tematyka pokrywa się w znacznym stopniu z publikacjami włączonymi do osiągnięcia habilitacyjnego.

Praca H6 dotyczy oznaczania stałych trwałości kompleksów kobaltu z 1-alkilo-2-metyloimidazolami i w zasadzie jest metodycznie bardzo podobna do poprzednich prac a szczególnie do pracy H2, w której Habilitantka zajmowała się kompleksami miedzi z tą samą grupą ligandów. Szkoda, że autorka nie pokusiła się choćby o porównanie otrzymanych serii danych dla obu kationów. Praca H7 została opublikowana w nierecenzowanych materiałach konferencyjnych a dotyczy prób wykorzystania 1-heksylo-2-metyloimidazolu do separacji ekstrakcyjnej jonów Pd z równomolowej mieszaniny jonów Co, Cu, Ni i Pd. W pracy wskazuje się, że Pd może być preferencyjnie ekstrahowany w formie kompleksu z pochodną imidazolu w porównaniu z innymi kationami. Publikacja ta wg autorów miała sprawdzać możliwość odzysku Pd z odpadów powstających przy produkcji miedzi. W mojej ocenie praca, w której miałyby się sprawdzać możliwości odzysku Pd z odpadów produkcyjnych winna się przede wszystkim opierać na znanych ekstrahentach i ewentualnie porównywać z nimi proponowane imidazole wykazując ich zalety. Ekstrakcje równomolowej mieszaniny kationów dość słabo udowadnia przydatność imidazoli do odzysku Pd. Jest to w mojej opinii bardzo nieprofesjonalnie napisana publikacja. Autorka cytuje w pracy H7 szereg podręczników z dziedziny hydrometalurgii ale mam wrażenie, że nie poświęciła zbyt wiele czasu na ich lekturę. Wracając do odzysku Pd polecam lekturę przeglądu: M. Iwakuma i in., *Solvent Extraction Research and Development*, Japan, **15** (2008) 21-35.

Kolejne trzy publikacje H8-H10 dotyczą znacznie nowocześniejszej tematyki niż poprzednie a mianowicie próby wykorzystania ciekłych membran do selektywnego transportu imidazolowych kompleksów metali i ich separacji. W publikacji H8 wykorzystano polimerowe membrany inkluzyjne do separacji miedzi z mieszaniny Ni, Co i Zn z zastosowaniem 1-alkiloimidazoli, w następnej pracy (H9), jako nośnik wykorzystano 1-heksylo-2-metyloimidazol. Natomiast w pracy H10 wykorzystywano 1-decylo-2-metyloimidazol jako nośnik w dwóch rodzajach membran: inkluzyjnej i immobilizowanej. Jeśli prace H8 i H9 koncentrowały się na separacji Cu od Zn, Co i Ni, to w H10 autorki próbują rozdzielić Zn od Cd, Ni i Co. Najbardziej interesujące byłoby oczyszczanie Zn od Cd ale dla tej pary

jonów zastosowany nośnik wykazuje najmniejszą selektywność. Praca H10 wskazuje też wyższą trwałość membran inkluzyjnych w porównaniu z membranami z immobilizowanym nośnikiem. Wszystkie trzy prace to typowo badawcze, mające bardzo niewiele wspólnego z aplikacjami. Oparte o sztuczne, równomolowe mieszaniny jonów w zasadzie niezbyt mające jakikolwiek odniesienie do praktycznych zastosowań. Jak mają się te dotychczas omówione publikacje do celów wyartykułowanych w autoreferacie?

Praca H11 zamieszczona jest w Polish Journal of Environmental Studies, a dotyczy odzysku cynku z odpadów metalurgicznych zawierających ok. 11-13% Zn wraz kilkoma innymi metalami. Publikacja ta zawiera rozważania na poziomie pierwszego roku studiów chemicznych dotyczące roztwarzania Zn w kwaśnych i zasadowych roztworach, brak wyjaśnienia jak Fe (który jest jednym z głównych składników poza cynkiem) interferuje w trakcie ekstrakcji roztworów i kwaśnych i zasadowych oboma ekstrahentami (tributylofosforanem i 1-decylo-2-imidazolem) oraz obliczenie wydajności Zn po elektrolizie roztworu kwaśnego po procesie cementacji pyłem cynkowym. Przyjęcie do druku tak słabej pracy to tylko wstyd dla czasopisma. Moim zdaniem ta praca w ogóle nie powinna zostać opublikowana.

H12 to publikacja wydana w materiałach konferencyjnych (jak sądzę nierecenzowanych) i w zasadzie dotyczy nie tylko tego samego problemu co praca H11 ale też tych samych danych. Wyniki dotyczące mineralizacji szlamów są identyczne a wyniki ekstrakcji tymi samymi reagentami nieco inne. Podobnie jak w poprzedniej pracy brak tu np. rezultatów zawartości Fe po mineralizacji kwasem azotowym, natomiast w dyskusji okazuje się, że jest go od 5,88 do 6,2%. Praca tej towarzyszy dyskusja na temat chemii ługowania kwasami i zasadami podobna do tej w H11 a brak w niej jakiegokolwiek wykorzystania imidazoli więc w zasadzie nie powinna się znaleźć w cyklu habilitacyjnym. Dziwi mnie dość pochopna decyzja dr E. Radzymińskiej-Lenarcik o włączeniu tej żenująco słabej pod względem naukowym pracy do swojej habilitacji.

Podsumowując zestaw prac wchodzących w skład osiągnięcia habilitacyjnego można stwierdzić, że cykl ten zebrano dość przypadkowo – pięć prac dotyczy kompleksów miedzi z podstawionymi imidazolami, jedna dotyczy takich kompleksów z kobaltem. Dalej w skład osiągnięcia wchodzi trzy prace dotyczące transportu kompleksów imidazolowych miedzi przez ciekłe membrany z równomolowych mieszanin z kationami Co, Ni i Zn. Kolejna publikacja dotyczy próby wykorzystania kompleksów imidazolowych Pd do jego separacji znowu z mieszaniny równomolowej innych jonów. Kolejne dwie są bardziej zbliżone do problemów rzeczywistych i obejmują próby separacji Zn z rzeczywistych ekstraktów odpadów ale ich poziom naukowy wzbudza wiele wątpliwości.

Publikacje H1-H5 przynoszą także nieco informacji strukturalnych dotyczących kompleksów miedzi z imidazolami ale większość z tych informacji była już znana dzięki licznym pracom prof. B. Lenarcika ukazujących się w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku. Habilitantka w swoich pracach dotyczących miedzi w ogóle nie bierze pod uwagę, że poważne ilości tego metalu uzyskiwane są metodami hydrometalurgicznymi. W metodach przemysłowych wykorzystuje się mieszaninę LIX984N (oksymy aldehydu 5-nonylosalicylowego i 2-hydroksy-5-nonyloacetofenonu) (patrz: K.C. Sole i in.; *Hydrometallurgy* **78** (2005) 52). Jakiegokolwiek próby przemysłowego wykorzystania imidazoli w ich miejsce musiałyby zawierać porównanie efektywności ze stosowanym odczynnikiem. Autorka w swoim autoreferacie często powołuje się na fakt, iż to doświadczenie zebrane podczas badań podstawowych pozwalało na „racjonalny dobór roztworów ługujących i trafny dobór reagentów”, podczas gdy analiza prac np. H8-H10 pokazuje, że przy wyborze ekstrahentów ani nie kierowano się stałymi trwałościami kompleksów ani też współczynnikami podziału.

Konfrontując tytuł osiągnięcia habilitacyjnego oraz cele nakreślone przez Habilitantkę w autoreferacie z zawartością pracy habilitacyjnej należy stwierdzić, iż znacznie większy nacisk położono na badania modelowe niż środowiskowe. Co więcej, środowiskowe aspekty tej habilitacji w dużej mierze w ogóle nie zostały zrealizowane bo to co zaprezentowano w pracach H11-H12 trudno zaliczyć do osiągnięć.

3. Pozostały dorobek naukowy po doktoracie.

Oprócz prac zebranych w zestawie habilitacyjnym dorobek naukowy dr Radzymińskiej-Lenarcik należy także ocenić jako bardzo skromny. W skład tego dorobku wchodzi 4 publikacje w czasopiśmie

„*Physicochemical Problems of Mineral Processing*” (IF = 0.5), dwie publikacje w „*Separation Science and Technology*” (IF = 1,083), po jednej pracy w miesięczniku „*Chemik*” (bez IF), „*Polish Journal of Chemical Technology*” (IF = 0,575) i „*Desalination and Water Treatment*” (1,272). Jak z wynika z powyższego Habilitantka publikuje w czasopismach o bardzo umiarkowanych współczynnikach wpływu.

Oprócz 24 publikacji w czasopismach naukowych Kandydatka opublikowała 13 rozdziałów w monografiach wydawanych w dużej mierze jako materiały konferencyjne. 5 z tych rozdziałów pochodzi z konferencji zagranicznych. Dorobek Kandydatki zawiera także 5 zgłoszeń patentowych krajowych oraz jedno do Europejskiego Urzędu Patentowego. Ponadto dr E. Radzymińska-Lenarcik przedstawiła listę 78 wystąpień w konferencjach krajowych i zagranicznych, z czego większość to posterki oraz 4 referaty lub komunikaty.

Dr E. Radzymińska-Lenarcik brała udział w realizacji promotorskiego grantu ministerialnego oraz jako kierownik i wykonawca innego projektu realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

Habilitantka ukończyła także trzy kursy krajowe dotyczące technik membranowych oraz kurs „Komerccjalizacja badań naukowych”.

Dr E. Radzymińska-Lenarcik jest członkiem Komitetu Organizacyjnego Międzynarodowych Konferencji „*Ars Separatoria*”, w latach 2008-2011 sprawowała funkcję asystenta redaktora naczelnego pisma „*Ars Separatoria Acta*”, a od 2012 r jest redaktorem naczelnym tego periodyku. Czasopismo to znajduje się na liście MNIŚZW, które ocenia je na 6 punktów.

Działalność dydaktyczna Habilitantki jest typowa dla pracowników szkół wyższych i obejmuje prowadzenie różnego typu zajęć ze studentami. Dr E. Radzymińska-Lenarcik prowadziła już 30 prac magisterskich i 16 prac inżynierskich a obecnie pełni funkcję promotora pomocniczego w przewodzie doktorskim p. mgr Agnieszki Wasilewskiej.

4. Ocena końcowa

Po bardzo dokładnym zapoznaniu się i z dorobkiem przedstawionym do habilitacji i całością dorobku naukowego Habilitantki muszę przyznać, że nie przekonuje mnie ani poziom naukowy prezentowanych prac ani też element nowości naukowej. Trudno odnaleźć w pracach dr E. Radzymińskiej-Lenarcik co nowego wnoszą one do naszej wiedzy. Prace H1-H6 wykonane są właściwie według jednego schematu i choć porządkują pewien niewielki obszar wiedzy (kompleksów miedzi i kobaltu z podstawionymi imidazolami) to jednak wyniki te nie wnoszą jakichś szczególnie nowych informacji. Jeśli jednym z celów prac proponowanych przez Habilitantkę było przemysłowe wykorzystanie proponowanych kompleksów to brakuje mi jakichkolwiek porównań z odczynnikami współcześnie wykorzystywanymi w hydrometalurgii. Publikacje H8-H10 prezentują nieco nowocześniejszą technikę ale też właściwie wykonane są według bardzo podobnego schematu. Z kolei prace dotyczące prób uzyskania Zn z odpadów napisano na tak niskim poziomie naukowym, że wprowadzenie ich do osiągnięcia habilitacyjnego było, w mojej opinii, istotnym błędem. Moim zdaniem także cele habilitacji artykułowane w autoreferacie tylko w części zostały spełnione. Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione wyżej zastrzeżenia, z przykrością stwierdzam, że nie mogę poprzeć wniosku dr E. Radzymińskiej-Lenarcik o nadanie stopnia doktora habilitowanego.

.....
Prof. hab. dr Jacek Nawrocki