



**Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Tomasza Pietrzaka  
pt. „*Synteza, budowa i reaktywność alkilonadtlenkowych kompleksów  
cynku oraz magnezu*”**

**Uwagi ogólne**

Pan mgr inż. Tomasz Pietrzak wykonał pracę doktorską na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej pod opieką pana profesora dr hab. Janusza Lewińskiego. Recenzowana praca wpisuje się w prowadzone od wielu lat w grupie profesora Lewińskiego badania nad możliwością wykorzystania związków metaloorganicznych w katalitycznych reakcjach utleniania związków organicznych. Doktoranta zainteresowały alkilonadtlenkowe kompleksy metali nieredoksoowych, a w szczególności metody otrzymywania i reaktywność alkilonadtlenkowych kompleksów cynku i magnezu. O ile aktywacja cząsteczki ditlenu za pomocą różnorodnych kompleksów metali redoksoowych jest badana systematycznie od wielu lat o tyle kompleksom metali nieredoksoowych poświęcano do niedawna zdecydowanie mniej uwagi. Częściowo ten brak zainteresowania związkami metaloorganicznymi i kompleksami metali nieredoksoowych wynikał z odniesienia do obserwacji układów naturalnych, gdzie w katalizie procesów utlenienia i redukcji dominują enzymy i kofaktory oparte na związkach metali redoksoowych. Dodatkową przeszkodę w głębszej eksploracji chemii alkilonadtlenkowych kompleksów metali stanowi ich wyjątkowa niestabilność i skomplikowana reaktywność. Doktorant za obiekt swoich zainteresowań wybrał alkilowe i alkilonadtlenkowe kompleksy cynku i magnezu uznając, że poznanie ich reaktywności może wnieść interesujące informacje na temat roli i mechanizmów aktywacji ditlenu przez związki metaloorganiczne, co z kolei powinno się przełożyć na nowe możliwości projektowania układów o znaczeniu katalitycznym w syntezie organicznej.

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

Rezultaty dotychczasowej działalności badawczej Doktoranta zostały opublikowane w siedmiu artykułach, których doktorant jest współautorem. W pięciu pracach jest pierwszym autorem a w jednej z nich również autorem korespondującym. Warto podkreślić, iż wszystkie prace ukazały się w bardzo dobrych czasopismach o międzynarodowym zasięgu tj. *Inorg.Chem.*, *Chem. Eur. J.*, *Chem. Commun.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* czy *Organometallics*. Wszystkie prace, poza ostatnią poświęconą utlenianiu alkilowych kompleksów glinu, dotyczą badań przedstawionych w doktoracie. Pan mgr inż. Tomasz Pietrzak był stypendystą w dwóch projektach, jednym finansowanym przez NCN (projekt OPUS) i drugim finansowanym przez Fundację Nauki Polskiej (projekt TEAM) a także sam na swoje badania uzyskał z NCN grant Preludium. Wyniki swoich badań prezentował na dziewięciu konferencjach międzynarodowych, w tym czterokrotnie w postaci prezentacji ustnych. Za dotychczasową działalność naukową mgr inż. uzyskał również nagrody i wyróżnienia, między innymi stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla wybitnych młodych naukowców.

#### **Ocena formalna i merytoryczna pracy.**

Z formalnego punktu oceniana rozprawa doktorska ma formę klasycznej rozprawy z podziałem na 6 części, w których kolejno przedstawione zostały: wprowadzenie i cel pracy, przegląd literatury, wyniki własne i ich dyskusja, podsumowanie wyników własnych, część eksperymentalna i bibliografia. Dodatkowo wstęp został poprzedzony wykazem stosowanych skrótów i oznaczeń, streszczeniem w języku polskim i angielskim, spisem treści oraz informacją o współfinansowaniu pracy przez Narodowe Centrum Nauki. Prace badawcze wykonywane były w ramach dwóch projektów: Preludium (nr projektu UMO-2016/23/N/ST5/02081 „Nowe spojrzenie na związki nadtlenkowe metali grupy 2 (Mg i Zn)”) oraz OPUS Nr projektu UMO-2017/27/B/ST5/02329 „Nowe związki Alkoksylowe oraz alkilonadtlenkowe metali: utlenianie versus protonoliza modelowych związków metaloorganicznych”. Praca doktorska została napisana w języku polskim, jest bogato ilustrowana wzorami strukturalnymi, wykresami i schematami reakcji. Na podkreślenie zasługuje duża dbałość o szczegóły w opisie przedstawianych wyników oraz wysoka jakość ich opracowania.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

W rozpoczynającym rozprawę wprowadzeniu Autor jasno formułuje cel pracy oraz uzasadnia wybór tematu badań. Celem recenzowanej pracy doktorskiej było zaprojektowanie, otrzymanie i charakterystyka alkilonadtlenkowych kompleksów cynku i magnezu stabilizowanych wybranymi dwufunkcyjnymi N,N-ligandami a następnie dla wybranych związków zaprojektowanie i sprawdzenie układów mogących rzucić światło na reaktywność alkilonadtlenkowych kompleksów metali nieredoksowych i mechanizmy ich reakcji.

Przegląd literaturowy liczy aż 60 stron ale biorąc pod uwagę jak bogato jest ilustrowany schematami reakcji i strukturami molekularnymi omawianych związków okazuje się bardzo dobrze przygotowanym, syntetycznym przewodnikiem w dostępnych informacjach literaturowych w tematyce doktoratu. Doktorant systematycznie przedstawia materiał potrzebny do uzasadnienia wyboru tematu badań oraz omawia te zagadnienia z chemii alkilowych i alkilonadtlenkowych związków metali nieredoksowych, które bezpośrednio wiążą się z przeprowadzonymi przez niego badaniami. Kolejne rozdziały wstępu poświęcone zostały takim zagadnieniom jak: wprowadzenie do chemii związków alkilonadtlenkowych metali, stosowane metody ich otrzymywania, poglądy dotyczące mechanizmów utleniania związków metaloorganicznych z nieaktywnymi redoksowo centrami metalicznymi, opis znanych związków alkilonadtlenkowych metali grup I, II, XII i XIII, dyskusja nad zastosowaniami związków alkilonadtlenkowych cynku i magnezu w syntezie organicznej a w szczególności katalitycznej epoksydacji  $\alpha$ ,  $\beta$ -nienasyconych związków karbonylowych oraz wykorzystanie ditlenu i związków metaloorganicznych z nieredoksowymi metalami jako inicjatorów organicznych reakcji rodnikowych. Ta część pracy jest przygotowana starannie i stanowi dobre wprowadzenie do kolejnych rozdziałów poświęconych omówieniu uzyskanych rezultatów. Opis warunków prowadzenia badań, czyli tzw. *Część eksperymentalną* doktorant umieścił w rozdziale V, po zaprezentowaniu i dyskusji wyników własnych. Obok opisu warunków prowadzenia eksperymentów przedstawia w nim stosowane metody analityczne, informacje o wyjściowych odczynnikach i rozpuszczalnikach, procedurach syntetycznych dla około trzydziestu związków, opis przeprowadzonych reakcji oraz aparatury badawczej. Otrzymane i badane

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

w ramach szczegółowych celów pracy związku charakteryzowane były za pomocą analizy spektroskopowej, przede wszystkim metodami spektroskopii NMR ( $^1\text{H}$  NMR) a także w pewnych przypadkach spektroskopii w podczerwieni IR i spektroskopii elektronowej UV-Vis. Do rozwiązania struktury stosowane były odpowiednio metody rentgenograficzne dla monokryształów lub metody dyfraktometrii proszkowej (PXRD).

Wyniki badań własnych Doktorant przedstawił w rozdziale III a podsumowanie przeprowadzonych badań w rozdziale IV.

Przedstawianie wyników własnych i ich dyskusję Doktorant podzielił na dwie zasadnicze części. W pierwszym podrozdziale omówił wyniki badań nad syntezą, charakterystyką i reaktywnością związków alkilonadtlenkowych cynku stabilizowanych  $\beta$ -diketoiminowymi oraz bis ( $\beta$ -diketoiminowymi) ligandami natomiast w podrozdziale drugim badania nad reaktywnością modelowych kompleksów alkilomagnezowych w szczególności w reakcjach z tlenem molekularnym. Jako liganda stabilizującego związki alkilowe i alkilonadtlenkowe doktorant ponownie wykorzystał ligandy  $\beta$ -diketoiminowe, które dzięki odpowiednim podstawnikom umożliwiają kontrolowane zmiany w strukturze geometrycznej i elektronowej. Szczególny nacisk doktorant położył na badanie wpływu otoczenia koordynacyjnego magnezu na reakcje związków magnezoorganicznych z tlenem molekularnym. W swoich badaniach zwrócił uwagę na takie czynniki jak charakter liganda, rodzaj grupy alkilowej oraz obecność zasad Lewisa w mieszaninie reakcyjnej. Dysponując grupą dobrze zdefiniowanych związków alkilonadtlenkowych magnezu zaprojektował i sprawdził układ katalityczny umożliwiający epoksydację olefin z deficytem elektronów.

W ramach obu części rozdziału III Doktorant opisał syntezę odpowiednich połączeń, przedstawił ich charakterystykę spektroskopową i struktury molekularne, badania nad ich reaktywnością w wybranych układach oraz charakterystykę produktów otrzymanych w tych reakcjach. Dla wybranych układów reakcyjnych zaproponował ścieżki i mechanizmy reakcji. Ze względu na szeroki zakres prowadzonych badań trudno jest w recenzji omówić wszystkie otrzymane wyniki, chociaż są one bardzo ciekawe. Dla znakomitej większości badanych układów zrealizował zamierzone cele i uzyskał bardzo ciekawe wyniki, które pozwalają na istotne poszerzenie naszej wiedzy na temat

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

możliwości prowadzenia kontrolowanej syntezy alkilonadtlenkowych kompleksów cynku i magnezu oraz na temat stabilności i reaktywności otrzymanych nowych związków. Biorąc pod uwagę wyjątkową niestabilność wielu poznanych do tej pory metaloorganicznych połączeń magnezu, wyniki doktoranta w tym zakresie są bardzo ciekawe. Również uzyskanie znacznej grupy mono- i dinuklearnych połączeń alkilonadtlenkowych cynku otwiera nowe możliwości badawcze. Wskazane przez Doktoranta w *Podsumowaniu wyników własnych* najważniejsze osiągnięcia pracy z podziałem na kolejne nurty badawcze to:

-otrzymanie i określenie budowy znacznej grupy nowych związków alkilonadtlenkowych magnezu i cynku; weryfikacja podręcznikowej reakcji metatezy pomiędzy związkiem alkilonadtlenkowym metalu a wyjściowym związkiem alkilowym na przykładzie wybranych związków cynku; nowe spojrzenie na procesy przemian związków alkilonadtlenkowych metali wskazujące na prawdopodobnie istotną rolę homogenicznego rozpadu wiązania O-O w ugrupowaniu alkilonadtlenkowym; nowatorskie badania reaktywności alkilonadtlenków cynku w stosunku do związków karbonylowych, wskazujące na możliwość racjonalnego projektowania układów do kontrolowanego utleniania związków karbonylowych; opracowanie nowego systemu do katalitycznej epoksydacji enonów opartego na związkach alkilonadtlenkowych magnezu.

Zdaniem recenzenta należy podkreślić, iż rezultaty badań Doktoranta wnoszą nowe istotne przyczynki do poznania chemii alkilonadtlenkowych kompleksów cynku i magnezu, a to z kolei rozbudowuje naszą wiedzę na temat chemii metaloorganicznej w obszarze mało poznanej reaktywności związków metali nieredoksowych w stechiometrycznych i katalitycznych reakcjach redoksowych oraz potencjalnych możliwości ich kontrolowanego wykorzystania w syntezie organicznej.

Tytuł pracy oraz zakres przeprowadzonych badań wyraźnie wskazują, że głównym celem Doktoranta było otrzymanie nowych alkilonadtlenkowych kompleksów cynku i magnezu na tyle stabilnych aby móc uzyskać informacje mogące pomóc w rozwikłaniu skomplikowanych mechanizmów reakcji związków metaloorganicznych metali nieredoksowych z tlenem molekularnym oraz ewentualnym zaprojektowaniu układów pozwalających na

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

wykorzystanie tego typu związków w syntezie organicznej. Tego typu badania mogą mieć istotne znaczenie dla poznania mechanizmów wybranych procesów katalitycznych oraz projektowania nowych układów opartych na związkach metaloorganicznych w katalizie homogenicznej. W ocenie recenzenta zarysowane przez Doktoranta cele pracy zostały osiągnięte.

Drobne potknięcia, jak na przykład niefortunne sformułowania, czy też drobne błędy gramatyczne, literaturowe czy stylistyczne nie umniejszają mojej bardzo dobrej oceny przedstawionych osiągnięć naukowych Pana mgr inż. Tomasza Pietrzaka. Mam jedną bardziej ogólną uwagę a właściwie pytanie do Doktoranta, dlaczego zabrakło w tej bardzo dobrej pracy próby wykorzystania metod modelowania molekularnego i komputerowych metod obliczeniowych (np. DFT), które bez wątplenia mogłyby dostarczyć ciekawych informacji uzupełniających czy też weryfikujących proponowane ścieżki i mechanizmy reakcji a także struktury molekularne niektórych związków.

Wydział Chemii

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska została przygotowana w sposób bardzo staranny od strony merytorycznej i edytorskiej a także opublikowana w wyjątkowo praktycznej i przyjaznej dla czytelnika formie. Zawiera pełną dokumentację przeprowadzonych badań, ciekawą i rzetelną dyskusję uzyskanych wyników, poprawnie sformułowane wnioski. Wszystkie schematy i rysunki zostały wykonane z ogromną starannością. Cel pracy został w pełni zrealizowany a otrzymane przez Autora wyniki badań poszerzają naszą wiedzę z zakresu chemii metaloorganicznej i koordynacyjnej wnosząc cenne informacje w zakresie syntezy, struktury i reaktywności alkilonadtlenkowych kompleksów metali nieredoksowych. Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska w pełni spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim zawarte w art. 186 Ustawy z dnia 20 lipca 2018r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.) oraz załączniku do uchwały nr 392/XLIX/2019 Senatu Politechniki Warszawskiej z dnia 18 września 2019 o tytułach i stopniach naukowych. W związku z tym z pełnym przekonaniem stawiam wniosek do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr inż. Tomasza Pietrzaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie biorąc pod

ul. Gronostajowa 2  
30-387 Kraków  
tel. +48 12 686 26 00  
fax +48 12 686 27 50  
sekretar@chemia.uj.edu.pl  
www.chemia.uj.edu.pl

uwagę wysoki poziom merytoryczny rozprawy i jej wyjątkowe staranne opracowanie oraz fakt, iż otrzymane wyniki zostały już opublikowane w sześciu artykułach w prestiżowych czasopismach wnoszę o jej wyróżnienie.



UNIwersytet  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

*Grzegorz Stoch*

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl