



Prof. dr hab. inż. Karol Grela MAE
Laboratorium Syntezy Metaloorganicznej
Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych
Wydział Chemii Uniwersytet Warszawski

Warszawa, 12.11.2024

Recenzja Rozprawy Doktorskiej

Badanie reakcji związków cynkoorganicznych ze stabilnym rodnikiem nitroksylowym TEMPO w roztworze i ciele stałym

Rozprawa Doktorska, którą otrzymałem niedawno pocztą formalnie należy do tematyki od długiego czasu rozwijanej z wielkim powodzeniem w grupie profesora dr. hab. inż. Janusza Lewińskiego, dotyczy jednak specyficznej (i niebadanej dotąd szczegółowo!) reakcji związków cynkoorganicznych z 2,2,6,6-tetrametylo-1-oksopiperidyną — stabilnym rodnikiem nitroksylowym (TEMPO). Dotąd uważano, że rodniki nitroksylowe są w zasadzie niereaktywne wobec związków alkilocynkowych. W dzisiejszych czasach niezbyt często mamy do czynienia z przypadkiem gdy nowe badania obalają jakiś powszechnie przyjęty i ugruntowany pogląd. Z tego powodu z wielkim zaciekawieniem prześtudiowałem Rozprawę Pana mgr. inż. Krzysztofa Władysława Budnego-Godlewskiego.

Elegancko opracowana w stylu ostatecznie przyjętym w Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej (WCh PW) książeczka składa się z części opisowych oraz przedruku trzech publikacji naukowych.

Zacznijmy jednak od kilku danych statystycznych. Praca (w całości) składa się z 208 stron, i skomponowana jest w (ostatnio coraz bardziej popularny) sposób, obejmujący komentarz odautorski oraz przedruki trzech publikacji. Część pierwsza rozpoczyna się od *Streszczenia* (i jego odpowiednika w języku angielskim), przez *Wykaz Stosowanych Skrótów*, *Wprowadzenie i Cel Pracy* (2 strony) oraz *Przegląd Literaturowy* (19 stron). Swoistym (i bardzo sprawnie napisanym) wprowadzeniem do przedruków publikacji jest, liczący 10 stron, *Przewodnik po pracach będących przedmiotem rozprawy doktorskiej*. Dodatkowo, publikacje posiadają swoje indywidualne, całkiem bogate, wielostronicowe *Streszczenia*, co razem daje czytelnikowi bardzo dobry syntetyczny obraz całości badań. Opis własny Doktoranta kończy *Bibliografia*, po której przedrukowane są publikacje oraz towarzyszące im opisy eksperymentalne (*Electronic Supplementary Materials*, ESI). Aby formalnościom stało się zadość, załączono też *Oświadczenia współautorów* (rozpoczynając od samego Doktoranta), w których określili oni swój wkład w każdą z tych publikacji. Nie pozostawia to wątpliwości co do wiodącej roli Pana Budnego-Godlewskiego, tak jak to jest oczekiwane w przypadku badań doktorskich.



Cel pracy podany jest bardzo precyzyjnie i widać, że Doktorant nie miał najmniejszych trudności z jego zdefiniowaniem. Od razu też czytelnik jest ostrzegany przez Autora o błędnym (lub co najmniej nieudokumentowanym) przekonaniu przyjętym w literaturze o braku reaktywności TEMPO ze związkami cynkoorganicznymi, co świadczy o istotności tych badań.

Profesjonalnie ujęte wprowadzenie do historii badań rodników organicznych znajdujemy w *Części Literaturowej*. Należy podkreślić znakomity styl, obszerność i jakość naukową tego opisu. W sposób bardzo ciekawy, szczegółowy, ale nie rozwlekły zostajemy przeprowadzeni przez całe dziesięciolecia badań: od historycznych badań nad wolnymi rodnikami, do obecnie najpopularniejszych handlowo dostępnych układów, jak właśnie TEMPO.

Następnie zreferowano co wiadomo o chemii TEMPO w związkach kompleksowych metali. Doktorant omówił też pokrótce mechanochemię (w rysie historycznym wspominając o Profesorze Urbańskim, brawo!), jej zastosowaniach w transformacjach związków organocynkowych (w tym te pochodzące z grupy Promotora). Tak samo, osobno omówione zostały reakcje starzeniowe (także w stopach), jako przykłady tzw. *slow-chemistry*. Przyczyną dodania tych dwu krótkich, acz treściwych akapitów była chęć użycia tych metod prowadzenia reakcji w swoich badaniach. Czytelnik jest wdzięczny za te dygresje, gdyż ułatwiają one zrozumienie wyników własnych. Doktorant używa naukowo precyzyjnego, ale żywego języka, i część tę czyta się bardzo płynnie.

Głównym celem prezentowanej rozprawy były systematyczne badania reakcji związków cynkoorganicznych z TEMPO zarówno w roztworze, jak i w fazie stałej. Doktorant wybrał reprezentatywne związki cynkoorganiczne posiadające podstawniki organiczne o zróżnicowanym charakterze elektronowym i sterycznym, takie jak dietylocynk (Et_2Zn), di(*tert*-butylo)cynk (tBu_2Zn), difenylocynk (Ph_2Zn) oraz di(pentafluorofenylo)cynk [$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Zn}$]. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów Doktorant wykazał wpływ zarówno podstawnika organicznego, jak i sposobu prowadzenia procesu na końcowy wynik reakcji. Wykazano, że związki dialkilocynkowe (R_2Zn , $\text{R} = \text{Et}$, tBu) chętnie reagują z TEMPO w roztworze, dając jako główne produkty metaloorganiczne heteroleptyczne kompleksy $\text{RZn}(\text{TEMPO}^*)$. Z kolei w układach reakcyjnych ze związkami diarylocynkowymi tworzą się stosunkowo trwałe addukty $\text{Ph}_2\text{Zn} \times \text{TEMPO}$ i $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Zn} \times \text{TEMPO}$. Budowę otrzymanych nowych związków określono na podstawie analiz rentgenostrukturalnych oraz spektroskopowych. Na podstawie otrzymanych wyników zaproponowano też mechanizm obserwowanych przemian, który – jak się okazuje – jest komplementarny z mechanizmem postulowanym wcześniej dla reakcji związków cynkoorganicznych z tlenem molekularnym.

Co ciekawe przeprowadzenie tych samych reakcji związków cynkoorganicznych z TEMPO bez rozpuszczalnika: w ciele stałym (w dwóch wariantach: reakcji mechanochemicznych i reakcji starzeniowych *slow-chemistry*) oraz w fazie stopionej dało



w wielu przypadkach zauważalnie inne wyniki. Na przykład w stechiometrycznej reakcji Ar_2Zn i TEMPO otrzymano związki kompleksowe 1:2 (z dwoma skoordynowanymi ligandami TEMPO – $\text{Ar}_2\text{Zn}(\text{TEMPO})_2$), które wydają się być uprzywilejowane kinetycznie w stosunku do tworzenia się związków kompleksowych 1:1 $\text{Ar}_2\text{Zn}(\text{TEMPO})$ i są trwałe w stanie stałym.

Z przyjemnością stwierdzam, że język użyty w opisach własnych badań, podobnie jak w *Części Literaturowej* jest naukowo precyzyjny, ale żywy i naturalny.

Podobnie jak opis uzyskanych wyników „własnymi słowami” także przedstawione publikacje są znakomitej jakości. Tu rola recenzenta jest łatwiejsza, gdyż publikacje w tak renomowanych czasopismach (*Organometallics*, *Chemical Science*, *ChemSusChem*) zostały wcześniej wnikliwie sprawdzone przez recenzentów, i dodatkowo poddane rygorystycznej korekcie przez redakcje. Oczywiście, będąc na miejscu recenzentów w/w czasopism *Royal Chemical Society* i *American Chemical Society*, także ja rekomendowałbym te wyniki do publikacji. Ta sama opinia dotyczy opisów eksperymentalnych zawartych w publikacjach (i ESI). Opisy te są zgodne z wyśrubowanymi standardami w/w czasopism, są szczegółowe, precyzyjne, i na pewno dadzą się powtórzyć.

Podsumowując, analiza przedruków publikacji, a szczególnie ich części ESI pozwala docenić doskonały warsztat eksperymentalny Pana Krzysztofa Władysława Budnego-Godlewskiego, który niewątpliwie jest utalentowanym chemikiem. A na dodatek wiadać, że potrafi szybko i bardzo trafnie wyciągać wnioski z wykonanych doświadczeń, i na tej podstawie planować kolejne.

Chcę w tym miejscu podkreślić mój podziw dla biegłości Doktoranta na polu syntezy metaloorganicznej. W pracy podanych jest wiele przykładów pokazujących jego wysokie umiejętności i intuicję chemiczną.

Czasem, ale bardzo rzadko zdarzają się drobne pomyłki stylistyczne, czy literówki („kwasowo-zasadowe”), ale nie będę ich tu wymieniał. Zamiast tego, jako miłośnik typografii wspomnę, że na oznaczanie wartości ujemnych używamy znaku minusa (znak Unicode #2212) a nie dywizu. W opisie celu pracy i uzyskanych wyników być może bardziej zgorzkniały ode mnie recenzent wytknąłby Doktorantowi zbyt częste użycie wyrażen takich jak „nowatorski” czy „pionierski”, jednak dla mnie świadczy to jedynie o szczerym entuzjazmie młodego badacza, co w pełni rozgrzeszam.

Przedstawione w niniejszej rozprawie eksperymenty doprowadziły do nowego spojrzenia na reakcje związków cynkoorganicznych z TEMPO, które to są znacznie bogatsze niż dotąd sądzono. Biorąc pod uwagę całość Pracy, pragnę stwierdzić, że dawno nie widziałem tak kompetentnej rozprawy doktorskiej. Jest to praca bogata, realizująca wszystkie założone cele badawcze, ale jednocześnie generująca kolejne pytania i wyznaczająca nowe kierunki, o czym najdobitniej świadczy rozdział „3.1.5. Wpływy otrzymanych wyników na dalsze kierunki badań”.



* * *

Podsumowując uważam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr. inż. Krzysztofa Budnego-Godlewskiego spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 poz. 1789) w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz.1669 z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr. inż. Krzysztofa Budnego-Godlewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo, ze względu na nowatorstwo badań (mi bardziej wypada użyć tego wyrażenia), użyteczność wyników, oraz ponadprzeciętną jakość Rozprawy (i prestiż czasopism gdzie te wyniki opublikowano) wnioskuję o jej wyróżnienie.

Prof. dr hab. inż. Karol Grela, MAE