

prof. dr hab. inż. Antoni Pietrzykowski
Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny

Warszawa, 12 października 2015 r.

**Ocena pracy doktorskiej
mgr Moniki Rzonsowskiej pt.:**

**„Procesy katalizowane kompleksami metali jako podstawa syntez nowych
alkinylopodstawionych związków germano- i germanokrzemoorganicznych”**

Rozprawa doktorska Pani mgr Moniki Rzonsowskiej została wykonana w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Marcińca oraz pod opieką dr Beaty Dudziec, jako promotora pomocniczego. Badania przemian związków krzemu, germanu, boru i innych metaloidów katalizowanych kompleksami metali przejściowych są od szeregu lat tematem prac wykonywanych w zespole profesora Marcińca. Jednym z najważniejszych osiągnięć ostatnich lat zespołu profesora Marcińca jest opracowanie nowej, katalitycznej aktywacji wiązań węgiel-wodór i heteroatom-wodór w reakcjach z winylowymi pochodnymi metaloidów (Si, Ge, B). W nurt tych badań wpisuje się praca doktorska wykonana przez mgr Monikę Rzonsowską. Doktorantka postawiła sobie ambitne cele sprawdzenia możliwości syntezy różnych związków germanoorganicznych w reakcjach germylującego sprzęgania katalizowanych kompleksami rodu i irydu. Realizacja tak wytyczonych celów miała w znacznym stopniu poszerzyć dotychczasową wiedzę na temat reakcji germylującego sprzęgania, w szczególności reakcji terminalnych alkinów z halogeno-germananami, zoptymalizować warunki prowadzenia tych reakcji, będących nowatorską metodą syntezy szerokiej gamy związków germanoorganicznych. Podjęcie przez panią mgr Rzonsowską tak zaplanowanych badań uznaję za przedsięwzięcie w pełni uzasadnione.

Układ rozprawy jest klasyczny. Składa się ona z wprowadzenia, części literaturowej, sprecyzowania celu pracy, części doświadczalnej, opisu wyników badań

własnych, podsumowania i wniosków oraz spisu cytowanej literatury. W jedностronicowym wprowadzeniu Autorka podaje ogólne założenia pracy, które następnie precyzuje w rozdziale trzecim zatytułowanym „Cel pracy”. Rozdział ten jest poprzedzony 30-stronicowym przeglądem literatury związanej z tematyką pracy. Na przegląd literatury składają się dwa główne podrozdziały. Pierwszy z nich to obszerny omówienie metod otrzymywania alkinylopodstawionych germananów, zarówno w reakcjach stechiometrycznych, jak i katalizowanych kompleksami metali przejściowych. W drugim podrozdziale Doktorantka prezentuje dotychczasowe doniesienia na temat zastosowań alkinyłowych pochodnych germanu. Część literaturową pracy oceniam bardzo pozytywnie. Prezentuje ona aktualny stan wiedzy w dziedzinie leżącej w sferze zainteresowań Doktorantki i stanowi dobrą podstawę, jako punkt wyjścia dla badań własnych. W tej części rozprawy zacytowano 47 pozycje literaturowe z ogólnej liczby 61 cytowanych w całej pracy.

Rozdział 4 to licząca 34 strony część eksperymentalna pracy. Zawiera ona spis stosowanych reagentów i rozpuszczalników oraz sposoby ich przygotowania do reakcji. Doktorantka opisała syntezy katalizatorów, oraz substratów używanych w badanych przez siebie reakcjach, podała wyniki analiz otrzymanych związków. Wyniki badań i analiz produktów badanych przez Doktorantkę reakcji zostały umieszczone w rozdziale 5 „Wyniki badań i ich omówienie”. Identyfikacji otrzymanych związków Autorka dokonała na podstawie wyników analizy elementarnej, spektroskopii multijądrowego rezonansu magnetycznego (^1H , ^{13}C i ^{29}Si), chromatografii gazowej z detektorem termokonduktometrycznym lub spektrometrem mas, spektrometrii mas niskiej i wysokiej rozdzielczości. Wyniki i analiza badań spektralnych pozwalają stwierdzić, że Autorka prawidłowo zidentyfikowała i scharakteryzowała otrzymane związki. Chcę podkreślić, że z punktu widzenia techniki laboratoryjnej praca była bardzo trudna, wymagająca warunków bezwodnych i beztlenowych. Świadczy to o bardzo wysokiej sprawności Doktorantki w pracy eksperymentalnej. Mam dwie uwagi odnoszące się do prezentacji otrzymanych wyników. Po pierwsze: stopień konwersji substratów szacowano na podstawie analiz chromatografii gazowej z użyciem sygnału rozpuszczalnika, jako wzorca wewnętrznego. Przy znacznej różnicy powierzchni pików rozpuszczalnika i reagentów może to prowadzić

do dość dużych błędów pomiarów. Myślę, że lepiej było dodać innego wzorca wewnętrznego w ilości zbliżonej do ilości reagentów. Po drugie: spektrometria mas wysokiej rozdzielczości jest powszechnie akceptowaną metodą identyfikacji związków. Ale jeśli nie widać pik molekularnego, a tylko pik jonu fragmentu, to należy podać również obliczoną wartość masy tego fragmentu. Porównywanie obliczonej wartości masy pik molekularnego z wyznaczoną masą fragmentu nie ma wartości identyfikacyjnej.

Wyniki badań własnych Autorka prezentuje i omawia w obszernym rozdziale 5 liczącym 98 stron i podzielonym na cztery podrozdziały.

W pierwszej części badań własnych Doktorantka przedstawia wyniki reakcji syntezy pochodnych silseskwioksanów, niezwykle interesujących związków krzemorganicznych, w reakcjach germylującego sprzężenia terminalnych alkinylopodstawionych silseskwioksanów z winylogermananami. Optymalizacja warunków prowadzenia reakcji pozwoliła na otrzymanie i charakteryzację 16 nowych pochodnych silseskwioksanów posiadających w strukturze podstawnik trialkilogermylowy.

W dalszej części pracy Doktorantka opracowała metodę syntezy alkinylowinylopodstawionych pochodnych germanu w reakcjach sprzężenia diwinylowych związków germanu z terminalnymi alkinami. Doprowadziło to do otrzymania 7 nowych związków germano(krzem)organicznych.

Do najważniejszych osiągnięć pani mgr Rzonsowskiej zaliczam odkrycie nowej reakcji germylującego sprzężenia jodogermananów z terminalnymi alkinami katalizowanej kompleksami irydu. Systematyczne badania tej reakcji doprowadziły też do odkrycia nowej wersji tej reakcji wykorzystującej chlorogermanany zamiast drogich jodogermananów. Badając reakcje germylującego sprzężenia halogenogermananów z alkinami, Doktorantka otrzymała i scharakteryzowała imponującą liczbę 52 monoalkinylowych i 28 dialkinylowych związków germanu, w tym 68 nowych. Niezwykle cennym i dobrze świadczącym o Doktorantce, jako wnikliwym badaczu jest fakt, że podjęła próby wyjaśnienia przebiegu reakcji germylującego sprzężenia terminalnych alkinów z jodogermananami. W oparciu o wyniki badań stechiometrycznych reakcji jodotrimetylogermananu z kompleksami irydu pani mgr Rzonsowska

opracowała cykl katalityczny badanego procesu, którego prawidłowość poparła obliczeniami teoretycznymi.

Pani mgr Rzonsowska wykonała w ramach swojego doktoratu ogromną pracę eksperymentalną. Przeprowadziła wiele reakcji, w wyniku których otrzymała ponad 100 nowych związków, pochodnych germanu i krzemu. Większość tych związków wyodrębniła i prawidłowo zidentyfikowała.

Ostatnia część badań własnych to trójstronicowe podsumowanie otrzymanych wyników i wnioski (Rozdział 6).

Rozprawę kończą: bardzo pomocny spis stosowanych skrótów, zestawienie dotychczasowego dorobku naukowego Doktorantki oraz spis cytowanej literatury liczący 81 odnośników zebranych w 61 numerowanych pozycjach.

Praca jest napisana przystępnie, dobrym językiem i nie sprawia trudności czytającemu. Nie udało się, co prawda, wyeliminować wszystkich usterek edytorskich, ale w tak obszernej pracy jest to praktycznie nie do uniknięcia. Typowych błędów literowych (opuszczone lub przestawione litery) zauważyłem dosłownie kilka. Niektóre określenia są błędami językowymi bądź mają charakter żargonowy, kolokwialny lub skrótu myślowego np.: niezręczne sformułowania: na str. 93 „... produkty zostały ... scharakteryzowane przy użyciu metod spektroskopowych magnetycznego rezonansu jądrowego”, na str. 106 „... produkty zostały wyizolowane za pomocą kolumny z żelom krzemionkowym...”, na str. 129 „Chromatogram IR” i dalej w tym samym wierszu „widoczny sygnał od grupy –OH” zamiast: widoczne pasmo drgań rozciągających grupy OH. Te drobne uchybienia, które wymieniam tylko z obowiązku recenzenta, w najmniejszym jednak stopniu nie zmieniają mojej oceny, że praca jest bardzo ładnie napisana i starannie wyedytowana.

Bardzo wysoko oceniam merytoryczną wartość recenzowanej pracy. Ma ona fundamentalne znaczenie poznawcze i dostarcza szeregu nowych informacji w dziedzinie badań nad katalizą kompleksami metali przejściowych oraz syntezą, budową i właściwościami związków germano- i germanokrzemooorganicznych. Pani mgr Rzonsowska wykonała ogromną pracę doświadczalną, potrafiła prawidłowo zinterpretować otrzymane wyniki i udowodniła, że jest doświadczoną eksperymentatorką zdolną do samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Część przedstawionych

wyników została już opublikowana w jednym artykule w Dalton Transactions, drugi został wysłany do druku w Catalysis Communications. Efektem badań opisanych w pracy jest też jedno zgłoszenie patentowe. Doktorantka prezentowała również swoje wyniki w formie 14 wystąpień na konferencjach naukowych międzynarodowych pochodnych i krajowych. Jest też współautorką trzech artykułów i pięciu zgłoszeń patentowych niezwiązanych bezpośrednio z tematyką pracy doktorskiej.

Dlatego też, z całym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa mgr Moniki Rzonsowskiej całkowicie spełnia wymagania, które pracom doktorskim stawia „Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zmianami Dz. U. z 2005 r. Nr 164, poz. 1365; Dz. U. z 2010 r. Nr 96, poz. 620; Dz. U. z 2010 r. Nr 182, poz. 1228 oraz Dz. U. z 2011 r. Nr 84, poz. 455). Wnioskuje zatem, o jej przyjęcie i o dopuszczenie mgr Moniki Rzonsowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Antoni Pietrzykowski

