

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Moniki Rzonsowskiej

Rozprawa doktorska pod tytułem "Procesy katalizowane kompleksami metali jako podstawa syntez nowych alkinylopodstawionych związków germano- i germanokrzemorganicznych", której autorką jest Pani mgr Monika Rzonsowska jest poświęcona syntezie związków zawierających motyw etynylogermanu. Badania Pani magister Rzonsowskiej są kontynuacją wieloletnich badań podstawowych i stosowanych prowadzonych w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej UAM w obszarze chemii związków krzemo- boro- i germanoorganicznych pod kierunkiem prof. Bogdana Marcińca. Znaczenie chemii organicznych połączeń wyżej wspomnianych pierwiastków jest ogólnie znane a pozycja Szkoły Poznańskiej w tym obszarze badań podstawowych i aplikacyjnych jest międzynarodowa. Nie ma więc wątpliwości, że tematyka, w której mieści się recenzowana dysertacja jest ważna, a miejsce jej realizacji jest ze wszech miar właściwe. Przedstawioną mi do recenzji dysertację skomentuję "rozdział po rozdziale" - tak, jak pojawiają się one w rozprawie.

I tak w jednostronicowym rozdziale pierwszym Doktorantka wprowadza czytającego w obszar naukowy, w którym realizowała swoje badania podkreślając znaczenie procesów katalitycznych z udziałem związków metaloorganicznych, metalonieorganicznych, w tym germanoorganicznych. I tu drobna uwaga - określenia stosowane we fragmencie od "Należy podkreślić... aż do ... właściwościach optoelektronicznych" odnoszące się do znaczenia związków germanoorganicznych, są nieco nadmierne. Liczba prac cytowanych w części literaturowej dysertacji (64) w tym z lat 2005-2015 i 2010-2015 odpowiednio 25 i 12 nakazuje tu umiarkowanie.

W rozdziale drugim pt. "Część literaturowa" Autorka na 30 stronach przedstawiła stan wiedzy odnośnie do zagadnień związanych z tematyką badań własnych. W podrozdziale 2.1 omówiła metody otrzymywania alkinylopodstawionych germananów, w reakcjach stechiometrycznych i katalitycznych. Zwróciła szczególną uwagę na reakcje sprzęgania, w tym także z udziałem związków krzemu i boru, co pozwala czytającemu mieć bardziej całościowy ogląd odnośnie do funkcjonalizacji alkenów i alkinów grupami zawierającymi wymienione metaloidy. W podrozdziale 2.2. przedstawiono wybrane zastosowania alkinylopodstawionych układów germanoorganicznych w syntezie innych związków germanoorganicznych i germano-metaloorganicznych. Z obowiązku recenzenta zwracam uwagę, iż wzór produktu reakcji pokazanej na schemacie 38 jest błędny. Po lekturze części literaturowej dysertacji nasuwa mi się nieodparcie uwaga natury ogólnej odnośnie do relacji pomiędzy chemią organicznych połączeń krzemu i germanu. Otóż nie widać - jak dotąd - obszarów, w których związki germanu analogiczne do związków krzemu mogłyby być konkurencyjne (w stosunku do tych ostatnich). Jedyne układy zawierające zarówno grupę trialkilosililową jak i trialkilogermylową mogą być szczególnie atrakcyjne, ale pozostaje problem ich selektywnej syntezy. I jeszcze jedna uwaga. Na stronie 27 jest zdanie: "Różne czynniki zdecydowały o tym, że najbardziej powszechne są związki boru, cyny oraz krzemu, dlatego też procesy z ich udziałem są najlepiej zbadane i bardzo popularne". Jakie to czynniki ma Autorka na myśli, bo wg mnie chodzi tu zasadniczo, jeśli nie

wyłącznie, o koszty stosowania związków germanu. Prekursory germanowe, myślę o tetrachlorku i tetrabromku są około 50 razy droższe od analogów krzemowych. Analizując całościowo wstęp literaturowy zauważam pewien brak kilku konkretnych i przekonujących przykładów reakcji pokazujących wyższość pochodnych zawierających german nad analogami krzemowymi. Zgadza się, że pochodne germano-krzemowe są atrakcyjne, zważywszy na zróżnicowaną reaktywność wiązania Si-C oraz Ge-C. Jednak - jak już wspomniałem - pozostaje problem syntezy takich połączeń.

Licząc 34 strony rozdział 4 to część doświadczalna pracy, w której Doktorantka zawarła wszystkie elementy pokazujące i dokumentujące eksperymentalny, w tym analityczny wymiar pracy. Opisy syntez i stosowanych procedur są odpowiednie, pokazują profesjonalizm Doktorantki gdy chodzi o pracę w obszarze katalizy homogenicznej i syntez z udziałem związków metaloorganicznych. Mankamenty tej części rozprawy (głównie o charakterze technicznym): brak wyraźnych oznaczeń, które związki są syntezowane i przez kogo (np. p. 4.1.1); brak cytatów literaturowych odnośnie do niektórych syntez - np. kompleksów rutenu, związków krzemooorganicznych (p. 4.5.3.1.1), w tym siloksanów. Brak też analiz elementarnych lub HRMS dla niektórych nowych związków - to już jest mankament merytoryczny, nie techniczny.

Rozdział 5, pt. "Wyniki badań i ich omówienie" to 97 stron, na których Pani magister zreferowała wyniki swoich badań uzasadniając, w krótkim wstępie (podrozdział 5.1), połączenie badań nad tytułowymi związkami germanu z chemią monoetylopodstawionych silseskwioksanów. W podrozdziale 5.1.1 opisano zakończone sukcesem, co uznać należy za duże osiągnięcie Doktorantki, badania nad funkcjonalizacją monoetylopodstawionych silseskwioksanów via germylujące sprzężenie z winylogermanami. W rezultacie otrzymano (tj. wydzielono i scharakteryzowano fizykochemicznie) 16 nowych pochodnych zawierających motywy trialkylgermyloetynylowe lub dimetylofenylogermyloetynylowe. Uwagi krytyczne do tej części pracy: a) brak analiz elementarnych lub HRMS dla otrzymanych, nowych związków; b) analiza widm ^{29}Si NMR jest powierzchowna - mam na myśli podaną w opisie liczbę nierównocennych atomów krzemu w analizowanych molekułach. W rezultacie podano trzy sygnały Si dla związku nr 1 zamiast czterech, sześć sygnałów dla związku nr 5 a nie cztery, jeden sygnał zamiast czterech dla związku nr 6, osiem wartości dla związku o numerze 7 zamiast czterech, cztery sygnały zamiast pięciu dla związków od nr 8 do 16. Być może, w niektórych przypadkach faktycznie symetria molekuly jest obniżona i atomy krzemu nie są równocenne magnetycznie, ale należało się nad tym pochylić. Proponuję także unikać terminu "szacowanie" w stosunku do określania konwersji, bo sugeruje to spory błąd, a tak przecież nie było.

W podrozdziale 5.1.2. przedstawiono wyniki badań nad germylującym sprzężeniem 1,4-bis(dimetylowinylogermylo)benzenu z alkinami, katalizowanym przez kompleks rutenu i pozwalającym na syntezę pochodnych symetrycznych i niesymetrycznych. Autorka twierdzi, iż otrzymała 7 związków, co może być uznane dla dwóch z nich ponieważ je wyizolowano w formie czystej i odpowiednio scharakteryzowano (choć i tu brak HRMS). Natomiast co do pozostałych związków, dla których jest tylko analiza GCMS można stwierdzić, iż powstały ale dowodu w rozumieniu dzisiejszych wymaganiach w odniesieniu do związków nowych nie ma. Nie oznacza to, iż nie doceniam tych wyników - wprost przeciwnie, są interesujące, ważne, ale wymagają dopracowania, kontynuacji (szczególnie gdy pojawiają się ciekawe zastosowania).

W podrozdziale 5.2 opisano nowatorską syntezę alkinylogermanów w katalizowanych przez kompleks irydu reakcjach sprzężenia jodogermanów z alkinami. Autorka opracowała najkorzystniejsze warunki reakcji posługując się reakcjami modelowymi a następnie, w tych warunkach, zsyntezowała cały szereg nowych związków co należy uznać za duże osiągnięcie. Uwagi krytyczne i polemiczne: a) proponuję unikać terminu "optymalizacja" - jest zarezerwowany dla przypadków stosowania metod planowania eksperymentu; b) toluen okazał się być najlepszym rozpuszczalnikiem, ale by stwierdzić, że THF jest gorszy muszą być oba

porównane w tych samych warunkach (chodzi o temperaturę); c) dla związków o nr 34 i 38 brak HRMS; d) dla związku nr 39 brak NMR i HRMS (jest tylko GCMS).

W podrozdziale 5.2.2 opisano otrzymywanie alkinylogermanów w katalizowanych przez kompleks irydu reakcjach sprzęgania chlorogermanów z alkinami w warunkach one-pot, tj. z generowaniem jodopochodnej *in situ*. Podobnie jak w poprzednim wątku opracowano w pierw warunki reakcji na układach modelowych a następnie zsyntezowano 30 różnych pochodnych etynylogermanu. Zgadzam się z Panią magister, że zastosowanie pochodnych chlorogermanu w miejsce jodogermanów i opracowanie efektywnych warunków generowania jodopochodnej *in situ* jest bardzo istotne z punktu widzenia syntezy organicznej. Co więcej, uważam iż jest to bardzo duże osiągnięcie recenzowanej dysertacji. Ciekawi mnie, skąd wziął się pomysł (spektakularnie trafny!) zastosowania trifluorometylobenzenu jako rozpuszczalnika w tej reakcji (szczególnie, że testowano zaledwie 3 rozpuszczalniki). Z obowiązku recenzenta muszę wskazać na brak analiz HRMS, co czyni stwierdzenie o pełnej charakterystyce otrzymanych związków nieco nadmiernym.

Podrozdział 5.2.3. jest poświęcony syntezie dietylogermanów w reakcjach pochodnych dichlorogermanu z terminalnymi alkinami lub chlorogermanu z terminalnymi diynami. Wykorzystując doświadczenia zdobyte w trakcie realizacji poprzednich zadań Autorka opracowała warunki reakcji katalitycznych a następnie zsyntezowała 18 nowych związków - dietylogermanów oraz innych etynylowych pochodnych zawierających jeden lub dwa atomy germanu w cząsteczce. Autorka pisze, że otrzymane związki w pełni scharakteryzowano z czym nie mogę się zgodzić; odradzam na przyszłość tego rodzaju nadmierność. Wystarczyło przecież napisać, które z nowych związków scharakteryzowano w pełni, a których powstawanie wynika z analizy GC-MS mieszaniny poreakcyjnej. I że wyniki tych analiz są bezcenną wskazówką dla kontynuatorów badań – sugerują wyraźnie, iż oczekiwane produkty powstają; niezbędne jest dopracowanie warunków reakcji i procedury izolacji czystych indywidualów. Dla wszystkich 18 związków brak HRMS (lub analiz elementarnych), dla związków 73, 74, 75, 76, 79, 80, 81, 82, 85, 86, 87, 88, 91, 92, 93, 95, 98 podano jedynie dane MS (uzyskane za pomocą GCMS).

W podrozdziale 5.2.4 przedstawiono wyniki badań nad wykorzystaniem opracowanych reakcji katalitycznych do otrzymywania produktów oligo- lub/i polimerycznych z wykorzystaniem równomolowych mieszanin pochodnych dichlorogermanu i diynów tj. 1,8-oktadiynu i 1,2-bis(dimetyloetynylosililo)etanu. Wyniki tych badań (bardzo wstępnych) należy uznać za mało zachęcające - otrzymano prawdopodobnie dimer (w jednym przypadku) i mieszaninę oligomerów w dwóch pozostałych. Jednakże chociażby krótki komentarz Autorki podsumowujący te rezultaty byłby wskazany.

W bardzo ciekawym podrozdziale 5.3 Doktorantka przedstawiła wyniki swoich badań nad mechanizmem katalizowanego przez kompleks irydu sprzęgania alkinów z jodogermanami, w tym wyniki obliczeń DFT. Przeprowadzone eksperymenty, w tym szczególnie śledzenie zmian zachodzących w strukturze kompleksu metalu za pomocą techniki NMR oraz wyniki obliczeń teoretycznych pozwoliły Autorce na przedstawienie propozycji mechanizmu reakcji, w tym, w szczególności wskazanie etapu organiczającego szybkość całego procesu katalitycznego. To niewątpliwie bardzo cenny wkład w wiedzę ogólną odnośnie do mechanizmów reakcji sprzęgania. Z obowiązku recenzenta muszę zwrócić uwagę na kilka kwestii: po pierwsze nazewnictwo reakcji elementarnych jest często nieprawidłowe (np. koordynacja aminy to nie insercja a addycja zasady Lewisa, reakcja prowadząca od kompleksu A0 do kompleksu A1 to utleniająca addycja a nie insercja, itd.). Ponadto jak mam rozumieć sformułowanie, iż obliczenia wykonano dzięki uprzejmości Pani dr Pyziak. Chodzi mi jedynie o precyzyjne wskazanie autorstwa obliczeń - nie wymagam od Pani magister wykonania tych obliczeń. Dzisiejsza nauka to współpraca i jeszcze raz współpraca; jest całkowicie naturalne, że nie możemy być ekspertami od wszystkiego. Uwagi krytyczne i polemiczne do fragmentu poświęconego obliczeniom DFT: a) brak odpowiednich cytatów literaturowych (chodzi mi o wybór funkcjonatów, baz oraz metodyki wykonania obliczeń); b) opis zastosowanej metodyki,

poza wskazaniem użytych funkcjonałów gęstości mógłby być bardziej szczegółowy poprzez podanie między innymi: nazwy zastosowanego programu obliczeniowego, wariantu metody obliczeniowej (RDFT, UDFT), stosowanych baz funkcyjnych, ładunku badanych struktur i ich stanu spinowego; c) zwykle, wyszczególniając użyte funkcjonały i bazy funkcyjne podaje się również odpowiednie odnośniki literaturowe; d) oba stosowane funkcjonały należą do grupy funkcjonałów hybrydowych, jaki więc cel przyświecał zastosowaniu funkcjonału M06 a nie np. funkcjonału z grupy funkcjonałów czysto gradientowych; e) skala wartości energii na wykresie nr 1 jest nieprawidłowa (odczytane z wykresów wartości nie odpowiadają podanym w tabeli 18); f) wartości podane w tabeli 17 uzyskano zmieniając zarówno funkcjonał, jak i bazę - jak zatem ocenić (oddzielnie) wpływ funkcjonału i bazy na wyniki obliczeń (ich zbieżność może być przypadkowa); g) we wzorach i strukturach raz jest NH_3 a raz NMe_3 - winna być jedynie trimetyloamina; h) struktura A1 to izolowane indywidua czy też oddziałujące ze sobą fragmenty, jak częściowo wynika z opisu, zatem powinno być dodatkowe minimum energii na ścieżce reakcji, jaki mógłby być charakter tego oddziaływania w świetle wykonanych obliczeń; i) rysunki od 9 do 16 powinny być skomentowane.

W rozdziale zatytułowanym "Podsumowanie wyników i wnioski" Doktorantka podsumowała uzyskane przez siebie wyniki badań w sposób jasny, profesjonalny, zwracając uwagę na niewątpliwe osiągnięcia pracy oraz wskazując te elementy, które mogą być wskazówką do dalszych badań. Bez wątplenia wyniki opisane w dysertacji stanowią istotny wkład w chemię pierwiastków grupy 14.

Rozdział siódmy to wykaz skrótów - zwracam uwagę, że skrót Cp jest zarezerwowany dla liganda cyklopentadienylowego. W rozdziale 8 Doktorantka przedstawiła swój dorobek naukowy - wg. mojej oceny bardzo dobry, szczególnie ze względu na publikacje w Dalton Trans. I wreszcie rozdział dziewiąty to cytowana literatura, w sumie 64 pozycje - niezbyt wiele.

Reasumując, moja oceny pracy doktorskiej Pani mgr Moniki Rzonsowskiej jest wysoka co oznacza, iż zawarte w recenzji uwagi krytyczne i polemiczne nie umniejszają jej wartości naukowej. Rezultaty recenzowanej dysertacji otwierają nowy rozdział w chemii i katalizie związków germanoorganicznych, poszerzają w istotny sposób wiedzę o reakcjach sprzęgania oraz ugruntowują wiedzę o mechanizmach tych reakcji. Wyniki badań prezentowano na wielu konferencjach naukowych (krajowych i międzynarodowych) oraz opublikowano w dobrych i bardzo dobrych czasopismach. Efektem badań są także zgłoszenia patentowe co potwierdza ich innowacyjność. Nie ma więc wątpliwości, iż praca doktorska Pani mgr Moniki Rzonsowskiej spełnia wszystkie formalne i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Wobec powyższego rekomenduję Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu dopuszczenie Pani mgr Moniki Rzonsowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

