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

Warszawa, 8 czerwca 2015 r.

Ocena pracy doktorskiej
mgr Jadwigi Pyziak pt.:
„Nowa katalityczna metoda syntezy 1-borylo-4-metaloido(Si, Ge, B)-butadienów oraz innych pochodnych 1-borylobutadienów"

Rozprawa doktorska Pani mgr Jadwigi Pyziak 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 inż. Jędrzeja Walkowiaka, 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 itp.). W nurt tych badań wpisuje się praca doktorska wykonana przez mgr Jadwigę Pyziak. Doktorantka postawiła sobie ambitne cele sprawdzenia reaktywności różnych etynylometaloidów oraz alkinów podstawionych różnymi grupami funkcyjnymi w reakcji kodimeryzacji z winyloboranami. Realizacja tak wytyczonych celów miała w znacznym stopniu poszerzyć dotychczasową wiedzę na temat syntezy metaloidopodstawionych buta-1,3-dienów, będących atrakcyjnymi reagentami w syntezie organicznej. Podjęcie przez panią mgr Pyziak tak zaplanowanych badań uznaję za przedsięwzięcie w pełni uzasadnione.

Rozprawa jest napisana w klasycznym układzie. Składa się ze wstępu, części literaturowej, opisu wyników badań własnych, podsumowania i wniosków, części eksperymentalnej oraz streszczenia. W jednostronicowym wprowadzeniu Autorka podaje ogólne założenia pracy, które następnie precyzuje w rozdziale trzecim

zatytułowanym „Cel pracy". Rozdział ten poprzedza 56-stronicowy przegląd literatury związanej z tematyką pracy. Ten bardzo obszerny rozdział podzielono na pięć podrozdziałów poświęconym kolejno: omówieniu metod otrzymywania borylo-, borylometaloido- i germylopodstawionych butadienów, zastosowaniu borylopodstawionych dienów w syntezie organicznej, procesom transmetalacji winylometaloidów z terminalnymi alkinami oraz podstawom zastosowań obliczeń DFT w syntezie. 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 173 pozycje literaturowe z ogólnej liczby 208 cytowanych w całej pracy.

Wyniki badań własnych Autorka prezentuje i omawia w rozdziale 4 liczącym 60 stron i podzielonym na cztery podrozdziały.

W pierwszej części badań własnych Doktorantka przedstawia wyniki reakcji kodimeryzacji terminalnych alkinów z winyloboranami. Badania te pozwoliły na znaczne poszerzenie gamy powstających borylopodstawionych butadienów i udowodniły, że odkryta przez zespół profesora Marcińca reakcja kodimeryzacji terminalnych alkinów z winyloboranami jest uniwersalną metodą syntezy pozwalającą na wprowadzenie do produktów różnych grup funkcyjnych. Za bardzo interesujące rezultaty tej części pracy uważam reakcje 3,9-diwinylo-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-diboraspiro[5,5]undekanu z terminalnymi alkinami. Przy tej okazji mam też pytanie związane z warunkami prowadzenia tych reakcji. W jaki sposób, nie stosując reaktora ciśnieniowego, można prowadzić reakcje w toluenie w temperaturze 130 °C, jeśli temperatura wrzenia toluenu to 110,6 °C? Ta sama uwaga odnosi się również do reakcji kodimeryzacji terminalnych diynów z winyloboranami (rozdziały 4.1.1.3 str. 66 i 6.8 str. 168 – 170) i reakcji, których sposób prowadzenia opisano w rozdziałach 6.10 (str. 174 -176) i 6.14 (str. 192 – 197).

Dalsze części pracy koncentrują się na syntezie pochodnych butadienu podstawionych w pozycjach 1,4 dwiema grupami metaloidowymi. Otrzymano w ten sposób pochodne butadienu posiadające dwa jednakowe bądź różne metaloidy w cząsteczce (układy B-B, B-Ge i B-Si). Na szczególne wyróżnienie

w tej części pracy zasługuje moim zdaniem synteza nowych pochodnych silseskwioksanów posiadających w strukturze podstawnik borylobutadienowy.

Pani mgr Pyziak wykonała w ramach swojego doktoratu ogromną pracę eksperymentalną. Przeprowadziła wiele reakcji, w wyniku których otrzymała ponad 40 nowych związków, pochodnych boru, germanu i krzemu. Większość tych związków wyodrębniła i prawidłowo zidentyfikowała. Ale niezwykle cennym i dobrze świadczącym o Doktorantce, jako wnikliwym badaczu jest fakt, że podjęła próby wyjaśnienia przebiegu reakcji w oparciu o obliczenia teoretyczne i badania kinetyczne. Wykonane obliczenia potwierdziły prawidłowość zaproponowanego wcześniej mechanizmu procesu kodimeryzacji terminalnych alkinów (pochodnych krzemu, germanu i boru) z winyloboranami. O prawidłowości wykonanych obliczeń świadczy też fakt dobrej zgodności obliczonych wartości energii aktywacji z wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie na drodze badań kinetycznych. Wyniki obliczeń pozwoliły też zaproponować wyjaśnienie braku reakcji kodimeryzacji fenyloacetylenu z winyloboranami, niskich wartości konwersji etynylo-1,3,2-dioksaborolanu w reakcji kodimeryzacji z winyloboranami oraz przewagi izomeru (*E,E*) nad izomerem (*E,Z*) w reakcji kodimeryzacji winyloboranu z germyloalkinami. Rezultaty tej części pracy uważam za bardzo cenne osiągnięcia Doktorantki.

Opis badań własnych kończy się obszernym, sześciostronicowym podsumowaniem otrzymanych wyników i wnioskami (Rozdział 5).

Rozdział 6 to bardzo rozbudowana część eksperymentalna pracy (73 strony). Zamieszczono tu spis stosowanych reagentów i rozpuszczalników oraz sposoby ich przygotowania do reakcji. Doktorantka opisała wszystkie przeprowadzone reakcje, podała wyniki analiz i badań otrzymanych związków. Identyfikacji otrzymanych związków Autorka dokonała na podstawie wyników analizy elementarnej, spektroskopii multijądrowego rezonansu magnetycznego, chromatografii gazowej z detektorem termokonduktometrycznym lub spektrometrem mas. Wyniki i analiza badań spektralnych pozwalają stwierdzić, że Autorka prawidłowo zidentyfikowała i scharakteryzowała otrzymane związki. Opisy doświadczeń są dokładne i pozwalają na ich odtworzenie przez innych eksperymentatorów. 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 laboratoryjnej.

Rozprawę kończą: spis cytowanej literatury liczący 208 pozycji, bardzo pomocny spis stosowanych skrótów, zestawienie dotychczasowego dorobku naukowego Doktorantki oraz półstronicowe streszczenie pracy w języku angielskim (rozdział 10).

Nie mam zastrzeżeń, co do sposobu napisania pracy. Jest napisana przystępnie, dobrym językiem i na ogół nie sprawia trudności czytającemu. Ale ten bardzo pozytywny obraz recenzowanej pracy psuje nieco niezbyt staranna korekta. Nie udało się wyeliminować dość licznych usterek edytorskich, np.: typowe błędy literowe (opuszczone lub przestawione litery) w wielu miejscach pracy, które powinny być wychwycone przez moduł korekty edytora tekstu. Kilka określeń jest błędami językowymi bądź ma charakter żargonowy, kolokwialny lub skrótu myślowego np.: błędne formy dopełniacza liczby pojedynczej dla rzeczowników ligand, reagent, orbital (powinno być liganda zamiast ligandu, reagenta zamiast reagentu, orbitala zamiast orbitalu). Jednostką temperatury jest kelwin a nie stopień Kelvina, nie powinno się też używać słowa temperatura w liczbie mnogiej. Prawidłową nazwą jest spektrometria mas a nie spektrometria masowa, błędnie są też podane definicje niektórych parametrów w równaniu Arrheniusa (str. 144). Identyczne rysunki 9 i 10 (str. 91) to zapewne efekt edycji metodą „kopiuj i wklej".

Te uchybienia w najmniejszym jednak stopniu nie obniżają mojej wysokiej oceny merytorycznej wartości recenzowanej pracy. Pani mgr Pyziak 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 opublikowanym w Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, drugi został wysłany do druku w Journal of Organometallic Chemistry. Doktorantka prezentowała również swoje wyniki na sześciu konferencjach naukowych międzynarodowych i krajowych. Jest też

współautorką artykułu niezwiązanego bezpośrednio z tematyką pracy doktorskiej, wysłanego do druku w Crystal Growth & Design.

Dlatego też, z całym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa mgr Jadwigi Pyziak 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). Wnioskuję zatem, o jej przyjęcie i o dopuszczenie mgr Jadwigi Pyziak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Antoni Pietrzykowski