

Prof. dr hab. Lechosław Latos-Grażyński  
Członek rzeczywisty PAN  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Wrocławski  
Ul. F. Joliot-Curie 14  
Wrocław 50 383  
tel. +48 71 3757 256  
E-Mail [lechoslaw.latos-grazynski@chem.uni.wroc.pl](mailto:lechoslaw.latos-grazynski@chem.uni.wroc.pl)  
Web: <http://llg.chem.uni.wroc.pl/>

Wrocław 07.09.2020

## RECENZJA

### **Rozprawy doktorskiej mgr. inż. Tomasza Pietrzaka Synteza, budowa i reaktywność alkilonadtlenkowych kompleksów cynku i magnezu.**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Tomasza Pietrzaka, zatytułowana **Synteza, budowa i reaktywność alkilonadtlenkowych kompleksów cynku i magnezu**, stanowi fragment szerszej tematyki badawczej, rozwijanej konsekwentnie od lat i to z imponującym rozmachem w grupie prof. dr. hab. inż. Janusza Lewińskiego. Eksploracja koncentrowała się na szeroko rozumianej chemii metaloorganicznej pierwiastków grup 12 i 13, lecz w ostatnich latach uległa rozszerzeniu na chemię metaloorganiczną magnezu(II).

Punktem wyjścia w tych badaniach są prace dotyczące syntezy i właściwości odpowiednich połączeń metaloorganicznych. Oryginalne związki stanowią fundamentalny punkt wyjścia do badań na ich reaktywnością. Natomiast główny wysiłek badawczy zmierzał i konsekwentnie zmierza do wyjaśnienia zagadnień związanych z procesami aktywacji ditlenu poprzez związki pierwiastków grup głównych.

Ten długofalowy cel naukowy grupy badawczej prof. Lewińskiego w zdecydowany sposób narzucił kierunek poszukiwań prezentowanych w ocenianej rozprawie. Badania mgr. inż. Tomasza Pietrzaka dotyczyły, dobranych w bardzo dobrze przemyślany sposób, kompleksów alikilocynku(II) oraz alkilomagnezu(II). Związki te zawierają w swojej sferze koordynacyjnej umiejętnie skonstruowane otoczenie ligandowe, w skład którego – oprócz ligandów alkilowych – weszły ligandy  $\beta$ -ketoiminowe, w tym ich selektywnie podstawione fluorowe pochodne oraz ligand bis( $\beta$ -ketoiminowy). Ogólnie rzecz biorąc, badane reakcje tej grupy związków metaloorganicznych z ditlenem prowadzą do związków alkilonadtlenkowych, a za ich pośrednictwem do związków alkoksylowych. Utworzone kompleksy alkilonadtlenkowe można traktować jako formy aktywne w procesach aktywacji ditlenu z udziałem związków metaloalkilowych.

Zagadnienia objęte tematyką doktoratu mogą mieć istotne znaczenie tak poznawcze jak i praktyczne. W szczególności warto w tym kontekście zauważyć, że produkty utlenienia związków cynkoorganicznych czy magnezoorganicznych wykazują szczególną reaktywność w procesach epoksydacji alkenów.

Stwierdzam, że w ramach rozprawy doktorskiej mgr. inż. Tomasza Pietrzaka można wyróżnić sześć zasadniczych linii badawczych dotyczących:

- syntezy i poznania właściwości kompleksów alkilocynkowych z chelatującym  $\beta$ -ketoiminowym ligandem,
- badania reaktywności alkilonadlenkowych kompleksów cynku z chelatującym ligandem  $\beta$ -ketoiminowym,
- badania reakcji utleniania dinuklearnych kompleksów cynku(II) z ligandem bis( $\beta$ -ketoiminowym).
- syntezy i budowy alkilowych kompleksów magnezu(II),
- badania reakcji utleniania alkilowych kompleksów magnezu(II),
- badania reaktywności kompleksów magnezu(II) w reakcji epoksydacji enonów.

W tym miejscu mogę uznać wybór celów i obiektów badań za bardzo trafny i interesujący tak z punktu widzenia klasycznej chemii koordynacyjnej i metaloorganicznej cynku(II) i magnezu(II) jak i eksploracji mechanizmów ich reakcji z ditlenem. Jak można było przewidzieć, istotą powodzenia tak zarysowanego tematu badawczego jest dobre opanowanie metod syntetycznych w bardzo wymagającej chemii metaloorganicznej, umiejętność pracy w warunkach beztlenowych i w ekstremalnie niskich temperaturach. Biorąc pod uwagę jakość i rozmiar wykonanej pracy, uważam, że mgr inż. Tomasz Pietrzak sprostał wyzwaniom wynikającym ze stopnia trudności postawionego mu zadania.

Ogólnie rzecz biorąc, autor dokonał bardzo systematycznych badań dotyczących reakcji ditlenu z kompleksami alkilocynkowymi. Podejście to zaowocowało wykreowaniem oryginalnej klasy kompleksów alkilonadtlenkowych cynku(II) z ligandem  $\beta$ -ketoiminowym. Konsekwentne badania na ich reaktywnością doprowadziły do istotnego w tym obszarze chemii uogólnienia. ***Mianowicie kompleksy zawierające terminalne ligandy alkilonadtlenkowe wykazują większą stabilność w porównaniu z połączeniami, w których taki ligand odgrywa rolę liganda mostkującego.***

O ile chemia związków alkilocynkowych ma bogato udokumentowaną literaturę, to pokrewna chemia magnezu(II) jest znacznie skromniej eksplorowana. Dlatego też tym bardziej na podkreślenie zasługują osiągnięcia doktoranta w tym zakresie. Przede wszystkim zauważyć należy interesujące wyniki osiągnięte w badaniach nad wyjątkowo niestabilnymi związkami alkilonadtlenkowymi magnezu(II) oraz prace nad procesem katalitycznego utleniania elektronowo zdezaktywowanych olefin.

Otrzymane związki doktorant charakteryzował stosując konsekwentnie spektroskopię jądrowego rezonansu magnetycznego ( $^1\text{H}$  NMR) oraz w mniejszym stopniu spektroskopię oscylacyjną (IR). Należy podkreślić, że podstawowe konkluzje doktoratu wynikają z dwudziestu dwóch struktur molekularnych, oznaczonych metodami rentgenografii strukturalnej (struktury zostały rozwiązane przez dr inż. Iwonę Justyniak). W trakcie swoich badań doktorant uzyskał szereg interesujących wyników, wzbogacających wiedzę o chemii metaloorganicznej związków cynku(II) i magnezu(II).

W sumie ten znaczący wkład w chemię związków cynko- i magnezoorganicznych, wzbogacony przez umiejętną kontrolę struktury elektronowej odpowiednio „dostrojonych” ligandów  $\beta$ -ketoiminowych, można uznać za zasadnicze dokonanie mgr inż. Tomasza Pietrzaka.

Moim zdaniem fundamentalne znaczenie mają wyniki dotyczące aktywacji ditlenu, przede wszystkim z racji analizy aspektów mechanistycznych tego ważnego procesu. Taką ogólną ocenę warto zilustrować wybranymi dokonaniem prezentowanymi w rozprawie.

Moim zdaniem najbardziej znaczące jednostkowe osiągnięcia doktoranta to:

- wyizolowanie hydroksyoctanu cynku(II) [(<sup>dipp</sup>BDI)Zn(μ-OH)(μ,η<sup>2</sup>-OAc)Zn(<sup>dipp</sup>BDI)] **10** powstającego w wyniku kontrolowanej transformacji etylo-nadtlenkowego kompleksu cynku (sugerowany mechanizm uwzględnia homolityczną dysocjację wiązania O-O),
- wykazanie, że w reakcji *tert*-butylo-nadtlenkowego kompleksu cynku(II) (<sup>dipp</sup>BDI)ZnOO*t*Bu tworzy się pochodna z mostkiem karboksylanowym [(R-<sup>dipp</sup>BDI)Zn(μ,η<sup>2</sup>-OOCPh)<sub>2</sub>] **12**, a w trakcie procesu następuje utlenienie benzaldehydu do kwasu benzoesowego i następuje podstawienie liganda grupą *tert*-butoksylową.
- opracowanie katalitycznego układu prowadzącego do utleniania enonów, opartego na reaktywności związków alkilnadtlenkowych magnezu(II) typu [(<sup>f5</sup>BDI)MgOO*t*Bu]<sub>2</sub> **32**.

Moją uwagę, również ze względów estetycznych, zwróciła struktura molekularna tetranuklearnego kompleksu magnezu(II) z anionem *tert*-butylo-nadtlenkowym **21**.

**Podsumowując, w rozprawie zidentyfikowano oryginalne drogi reaktywności związków alkilmagnezowych i alkilocynkowych z ditlenem. Ten fakt należy sumarycznie uznać za znaczące osiągnięcie naukowe o bardzo wysokiej randze. W mojej recenzji zdecydował on o wysokiej ocenie poziomu naukowego rozprawy doktorskiej.**

Powyzsza, wysoka ocena części merytorycznej rozprawy, stanowi dobry punkt wyjścia dla uwag krytycznych związanych z analizą i dyskusją wyników. W trakcie obrony oczekuję od doktoranta komentarza dotyczącego zagadnień przedstawionych poniżej.

### 1.

Swoją analizę procesów chemicznych doktorant opiera przede wszystkim na wynikach rentgenografii strukturalnej. Istotne równowagi, w tym dotyczące termodynamicznie odwracalnego wiązania ligandów czy też kluczowego dla tematyki doktoratu aktywacji ditlenu, zachodzą jednak w roztworze. Autor w tym aspekcie swoich badań korzysta przede wszystkim ze spektroskopii <sup>1</sup>H NMR unikając spektroskopii <sup>13</sup>C NMR. Moim zdaniem analiza widm <sup>13</sup>C NMR mogłaby pozwolić na jednoznaczną identyfikację kluczowych dla rozważań rozprawy pochodnych: M-C<sub>α</sub>(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>), M-OC<sub>α</sub>(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>), M-OC<sub>α</sub>(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) rozróżnialnych z racji charakterystycznych przesunięć <sup>13</sup>C atomu węgla C<sub>α</sub>. (patrz *Anal. Chern.* **1983**, *55*, 1625-1626). Niewątpliwie wykorzystanie technik dwuwymiarowych HMBC i HMQC pozwoliłoby na relatywnie szybkie określenie natury koordynacji, w szczególności w przypadku *tert*-butylo-wych pochodnych.

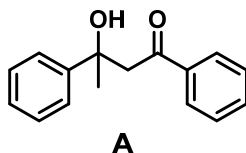
### 2.

Zwraca uwagę fakt, że w opisie nowych związków doktorant nie prezentuje widm <sup>13</sup>C NMR (Rozdział V). Jest to o tyle zaskakujące, że z reguły podanie widm <sup>13</sup>C NMR wymagane jest przez redakcję czasopism, przywiązujących wysoką wagę do opisów nowych związków, jako jeden z dowodów na homogeniczność zidentyfikowanych produktów reakcji. W opisie związków nie zauważyłem również oczekiwanych w opisie produktów syntezy danych HRMS bądź też komentarza uzasadniającego taki brak.

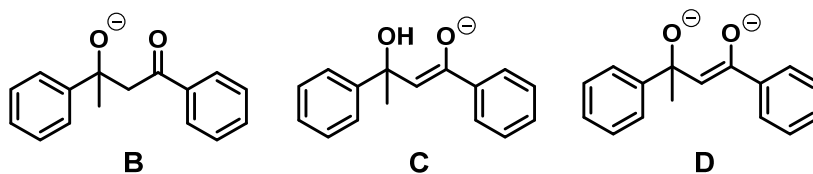
### 3.

Doktorant podjął próbę zbadania reakcji kompleksu *tert*-butylo-nadtlenkowego cynku(II) (<sup>dipp</sup>BDI)ZnOO*t*Bu z acetofenonem otrzymując w reakcji kompleks cynku(II) z zachowanym

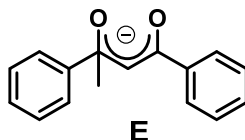
ligandem  $\beta$ -diketoiminowym oraz z chelatującym anionem powstałym na drodze kondensacji aldolowej acetofenonu. W elementarnej chemii organicznej można łatwo pokazać, że kondensacja aldolowa acetofenonu prowadzi do odpowiedniej pochodnej  $\alpha,\beta$ -hydroksyketonu, tzn. do 3-hydroksy-1,3-diphenylobutan-1-onu koordynującego w formie anionowej jako 4-okso-2,4-difenylobutan-2-olan (patrz poniższe Schematy).



Można zaproponować trzy struktury ligandów anionowych, wywodzących się z tego związku.



Żadna z nich nie prowadzi do tej, która jest pokazanej pracy (Schemat III.18 oraz Rysunek III.15). Proponowana przez doktoranta struktura **E** jest – z punktu widzenia chemii – fundamentalnie niewłaściwa. Implikuje ona mianowicie możliwość utworzenia pięciu wiązań przez jeden atom węgla (atom C3 w strukturze A) w typowym związku organicznym.



W dalszych badaniach struktury tego liganda pomocna będzie pełna analiza widm NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) związku **13**. Wskazana jest także interpretacja parametrów geometrycznych struktury związku, wyznaczonej metodami rentgenografii strukturalnej. Przedstawiona jest ona w rozprawie zbyt lakonicznie, z pominięciem bardzo istotnych parametrów opisujących strukturę liganda.

#### 4.

W opisie struktury kompleksu **13** autor konkluduje:

*„Dodatkowa analiza bazy krystalograficznej Cambridge Structural Data Base (wersja 1.2) wykazała, że do tej pory nie obserwowano związków o analogicznym motywie strukturalnym. O unikalności otrzymanego wyniku świadczy również fakt, że nieznane są przypadki kompleksów metali stabilizowanych ketonem 2,4-difenylo-2-hydroxybutanowym”*

W rozprawie doktorant ma tendencję to zbyt mocnego wartościowania swoich dokonań naukowych używając bardzo mocnych stwierdzeń typu „unikalny” czy „nowatorski” co może prowadzić do efektu inflacyjnego ich znaczenia. Takie określenia – moim zdaniem – powinny być ewentualnie zostawione do wykorzystania recenzentowi rozprawy .

Stwierdzenie, że wprowadza się do chemii całkowicie oryginalną jakość musi być bardzo starannie zweryfikowane. W tym konkretnym przypadku stwierdzam, że literatura przedmiotu zna jednak analogiczne motywy strukturalne takich jak obserwowany „unikalny” dla **13**. Generowane były one z udziałem fluorowanych pochodnych 3-hydroksy-1,3-diphenylobutan-1-onu lub 3-hydroksy-1,3-diphenylopropan-1-onu a identyfikowane spektroskopowo. Można je znaleźć w następujących pracach (w nawiasie podano jonu metalu):

- M.B. Power, S. G. Bott, D. L. Clark, J.L. Atwood, A. R. Barron *Organometallics* **1990**, 9, 3086-3097 (Al)
- B. Power, . A.W.; Apblett, S.G. Bott, S.J.L. Atwood, J. L.; A.R. Barron, *Organometallics* **1990**, 9, 2529-2534. (Al)
- R. Doi, K. Kikushima, M. Ohashi, S. Ogoshi *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3276–3282 (Ni)
- R. Doi, M. Ohashi, S. Ogoshi *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 341–344 (Cu, monodentny).

## 5.

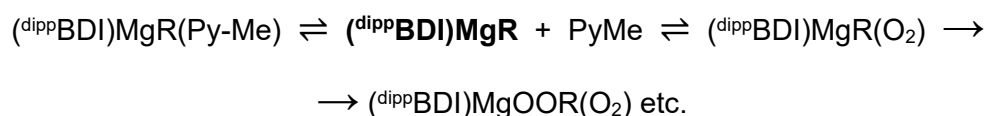
W rozprawie doktorant wykazał ze związki alkilonadtlenkowe magnezu są katalizatorami w reakcji epoksydacji enonów. Reakcja była testowana na *trans*-chalkonie (1,3-diphenylo-2-propen-1-on) prowadząc do odpowiedniego ( $\alpha,\beta$ )-epoksyketonu (fenylo(3-fenyloksiran-2-ylo)metanon). W opisie procesu i na odpowiednich Schematach (Schemat 55 oraz 56) autor konsekwentnie unika określenia konfiguracji absolutnej tworzonych dwóch centrów stereogenicznych chiralności.

Wstępna analiza prowadzi do stwierdzenia, że reakcja prowadzić może do ( $\alpha R,\beta S$ )-epoksyketonu i ( $\alpha S,\beta R$ )-epoksyketonu. Alternatywny racemat zawiera ( $\alpha R,\beta R$ )-epoksyketon i ( $\alpha S,\beta S$ )-epoksyketon. Wreszcie istnieje możliwość, iż w produktach reakcji znajdziemy wszystkie możliwe stereoizomery. Recenzent oczekuje komentarza dotyczącego proponowanego mechanizmu reakcji i jego ewentualnego związku z możliwymi stereospecyficznością lub stereoselektywnością procesu.

## 6.

W analizie mechanizmu procesu aktywacji ditlenu przez związki alkilowe magnezu, mgr inż. Tomasz Pietrzak przekonująco stwierdza, że „zarówno związki trójkoordynacyjne i czterokoordynacyjne centra metaliczne mogą z łatwością aktywować cząsteczkę  $O_2$ ”.

Dla pełni opisu autor powinien jednak rozważyć alternatywną drogę. Wystarczy przyjąć, że w badanym systemie aktywacja ditlenu wymaga istnienia centrum trójkoordynacyjnego, które i tak współistnieje w równowadze termodynamicznej z centrum czterokoordynacyjnym. Wtedy proces aktywacji w obecności Py-Me mógłby zachodzić zgodnie z sekwencją reakcji, podaną poniżej „unikając” pięciokoordynacyjnego magnezu(II)



Jako recenzent zobowiązany jestem do skomentowania sposobu prezentacji rozprawy. We wstępie autor w przemyślany i kompetentny sposób przedstawił chemię zagadnień bezpośrednio związanych z tematyką rozprawy, cytując 115 odnośników. Wstęp świadczy o bardzo dobrym rozeznaniu autora w tematyce i znakomicie ułatwia ocenę dokonań doktoranta. Myślę jednak, że dla zupełności przeglądu należałoby uwzględnić publikację, w pewnym sensie pionierską dla dziedziny, która dotyczy koordynacji alkilowodoronadtlenków przez germanoporfirynę

Balch, A. L.; Cornman, C. R.; Olmstead, M. M.

Formation and Structure of Alkyl Peroxide Complexes of Germanium(IV) Porphyrins From Direct Reactions With Alkyl Hydroperoxides and by Photolysis of Alkylgermanium(IV) Porphyrins in the Presence of Dioxygen.

*J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2963-2969.

W całej rozprawie prezentacja wyników eksperymentów chemicznych jest szczegółowa i bardzo jednoznaczna, zarówno w dyskusji jak i opisie eksperymentu. Uznaję to za zaletę rozprawy. Szczególnie doceniam precyzyjnie prezentowane schematy reakcji i umiejętnie przedstawione graficznie wyniki badań krystalograficznych.

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska stanowi interesujący materiał doświadczalny dotyczący chemii alkilonadtlenkowych związków cynku(II) i magnezu(II). W szczególności doceniam te elementy, które wzbogacają naszą wiedzę o mechanizmach aktywacji ditlenu.

Recenzowaną rozprawę doktorską **Synteza, budowa i reaktywność alkilonadtlenkowych kompleksów cynku i magnezu** oceniam wyjątkowo wysoko. Spełnia ona wymagania zarówno ustawowe, jak i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie jej autora mgr. inż. Tomasza Pietrzaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę poziom naukowy a także fakt opublikowania części wyników w renomowanych czasopismach naukowych wnoszę także o wyróżnienie recenzowanej rozprawy.



Prof. dr hab. Lechosław Latos-Grażyński  
Członek rzeczywisty PAN