



Warszawa, 15 listopada 2024.

#### RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr. inż. Krzysztofa Władysława Budny-Godlewskiego

pt. „Badanie reakcji związków cynkoorganicznych ze stabilnym rodnikiem nitroksylowym TEMPO w roztworze i ciele stałym”

Praca doktorska mgr. inż. Krzysztofa Władysława Budny-Godlewskiego wykonana została na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem prof. dr. hab. Janusza Lewińskiego. Praca dotyczy badania różnych aspektów reaktywności związków cynkoorganicznych i mieści się w obrębie jednej tematyki badawczych realizowanych z sukcesem od wielu lat w macierzystym zespole.

**Wybór tematyki i jej nowatorstwo.** Stabilny rodnik nitroksylowy TEMPO jest używany szeroko w chemii organicznej i nieorganicznej. Służy on zarówno do wyłapywania rodników jak i do inicjowania szeregu reakcji rodnikowych. Często używany jest również w kombinacji z różnorodnymi katalizatorami i substratami metaloorganicznymi. Jak zauważył Autor rozprawy, jest on zwykle uważany za neutralny w oddziaływaniach ze związkami metaloorganicznymi, dlatego jego udział w postulowanych mechanizmach reakcji jest zwykle rozważany wyłącznie w kontekście oddziaływania z innymi substratami. W swojej pracy Doktorant skoncentrował się na sprawdzeniu, czy rzeczywiście takie założenie jest słuszne. Zauważył, że dotychczasowe badania dotyczące tego zagadnienia dostępne w literaturze są incydentalne i nie dają pełnego obrazu sytuacji. Biorąc pod uwagę, jak istotny jest sam rodnik TEMPO w różnego rodzaju badaniach mechanistycznych, zdefiniowanie celu badawczego pracy mgr. inż. Budny-Godlewskiego w tym obszarze uważam za jak najbardziej uzasadnione, zarówno ze względu na wagę problemu naukowego, jak i jego nowatorski charakter.

**Forma pracy i wkład autora.** Praca doktorska przedstawiona do recenzji ma formę przewodnika. W jej skład wchodzi cykl trzech publikacji eksperymentalnych w ogólnych i specjalistycznych czasopismach (w tym *Organometallics*, *ChemSusChem* oraz prestiżowe *Chem. Sci.*) opatrzonego wstępem literaturowym i komentarzem. We wszystkich tych pracach Doktorant jest pierwszym autorem, i, według oświadczeń, jego kluczowy wkład nie budzi wątpliwości. Doktorant otrzymał wszystkie dyskutowane związki oraz przeprowadził ich podstawową charakteryzację. Brał też udział w tworzeniu koncepcji pracy oraz publikacji wyników. Oprócz trzech publikacji wchodzących w skład rozprawy, Doktorant jest współautorem dwóch dodatkowych publikacji – obydwie w renomowanych czasopismach. W pracy nie znalazłam informacji dotyczącej prezentacji wyników na konferencjach.



**Zawartość merytoryczna.** W części literaturowej Doktorant charakteryzuje trzy zagadnienia kluczowe dla zrozumienia hipotez i wyników przedstawionych w rozprawie, a mianowicie: (1) chemię stabilnych rodników, w szczególności nitroksylowych, (2) chemię ich kompleksów z pochodnymi cynku oraz (3) mechanochemię jako ekologiczną i ekonomiczną strategię syntezy różnorodnych związków, w szczególności kompleksowych. Część literaturowa zawiera wiele ciekawych informacji i przeczytałam ją z dużym zainteresowaniem. Jest napisana w sposób przejrzysty, ale jednocześnie nie traci jakości naukowej. Taki sposób prezentacji świadczy o dogłębnym zrozumieniu tematyki i umiejętności spojrzenia na nią w szerszej perspektywie, co oceniam pozytywnie. Szczególnie podobało mi się historyczne spojrzenie na chemię rodników i mechanochemię. Co ciekawe, część dotycząca związków cynkoorganicznych jest, moim zdaniem, najmniej przejrzysta, co zapewne wynika z tego, że Autor jest specjalistą w tej dziedzinie i uznał niektóre informacje były dla niego zbyt oczywiste (w przeciwieństwie do Recenzenta).

W pracach eksperymentalnych Doktorant scharakteryzował kompleksy TEMPO ze związkami cynkoorganicznymi o zróżnicowanej stabilności/reaktywności (dialkilolocynk, difenylocynk oraz di(petafluorofenylo)cynk). Zwraca uwagę różnorodność przetestowanych warunków: zmienna stechiometria, badania reakcji w roztworze oraz w ciele stałym, w warunkach mechanochemicznych, w reakcjach starzeniowych oraz w reakcjach w fazie stopionej, badania wpływu czasu reakcji. Badania te, w wielu przypadkach, wymagały zaangażowania dodatkowych metod i specjalistów (np. od dyfrakcji proszkowej lub metod EPR i SQUID). W ich wyniku Doktorant otrzymał spójny obraz sytuacji, z zastawem dobrze scharakteryzowanych kompleksów oraz ich transformacji. Najważniejszy wniosek z tych badań dotyczy faktu, że ligand TEMPO w żaden sposób nie może być uznany za neutralny i niereaktywny wobec związków metaloorganicznych, a otrzymane przez Doktoranta kompleksy mogą pełnić istotnie funkcje jako związki pośrednie w sekwencjach reakcji.

Nie mam uwag co do zawartości merytorycznej pracy ani przedstawionego komentarza. Zresztą wartość merytoryczna wyników znalazła już potwierdzenie i uznanie w procesie recenzji publikacji. Czytając tę pracę nasunęło mi się kilka pytań, które chętnie przedyskutowałabym z Doktorantem. Chciałabym zaznaczyć, że pytania te nie są zarzutami, ale doprecyzowaniem informacji.

1. Jako chemik organik jestem przyzwyczajona do liczenia elektronów i dobrze zdefiniowanego znaczenia strzałek na schematach, szczególnie tych ilustrujących przeniesienie jednego lub dwóch elektronów. Ponadto, również jestem przyzwyczajona do zapisu donującego wiązania koordynacyjnego, w którym elektrony pochodzą od liganda w formie strzałki. Rozumiem, że w związkach metaloorganicznych czasami trudne jest określenie charakteru wiązania. Czy wobec tego nie stosuje się takiego zapisu? Co w takiej sytuacji dzieje się z ładunkami? W pracy zauważyłam też strzałki typu „piorun”. Jakie one mają znaczenie?



2. Jaki jest rozrzut długości wiązań Zn-TEMPO i czy na podstawie tych długości można wnioskować o ich charakterze? Na przykład, jaka jest różnica w długości wiązania w kompleksie typu **P1-2<sub>2</sub>** (str. 44), w którym ligand TEMPO jest formalnie anionem, a kompleksem **P2-2** (str. 46), w którym TEMPO jest formalnie neutralnym rodnikiem?
3. W procedurach eksperymentalnych Doktorant stosuje pojęcie „stopień przemiany” – zdefiniowane znaczenie mają pojęcia „stopień konwersji” oraz „wydajność produktu”. Czy Doktorant mógłby zdefiniować pojęcie „stopień przemiany”?
4. Na stronie 67 Doktorant stwierdza „ucieranie nie wpływa korzystnie na łatwość kontaktu i transferu masy pomiędzy fazami”. To stwierdzenie, niezależnie od tego czy jest zgodne z eksperymentem czy nie, wydaje się przeczyć podstawowej idei mechanochemii. Proszę o komentarz.
5. W części „Wpływ otrzymanych wyników na dalsze badania” Autor szeroko (4,5 strony) dyskutuje badania z udziałem chloroetylocynku, które przeprowadził i opublikował w pracy *Chem. Eur. J.*, w której jest pierwszym autorem, jednak, jak zaznacza, praca ta nie wchodzi w zakres rozprawy. Nie wiem zatem, jak mam podejść do tej części jako Recenzent – z jest to ważna część pracy Doktoranta, spójna tematycznie, ale jednocześnie nie podlega ocenie. Proszę o wyjaśnienie wykluczenia tej pracy z zakresu rozprawy.

Podsumowując, uważam, że praca doktorska mgr. inż. Krzysztofa Władysława Budny-Godlewskiego bez wątpienia spełnia wymogi dotyczące stopnia doktora nauk chemicznych. Doktorant wykazał się bardzo dobrym przygotowaniem merytorycznym, bardzo dobrą jakością pracy eksperymentalnej oraz umiejętnością analizy danych. Uzyskał wyniki wnoszące znaczny wkład w rozwój dziedziny naukowej wykorzystując szerokie spektrum metod oraz wykazując się umiejętnością współpracy ze specjalistami w innych dziedzinach, czym udowodnił swoje kompetencje jako doświadczonego badacza. Dlatego wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Agnieszka Szumna

Agnieszka Szumna