

Dr hab. inż. Tomasz Maniecki

Politechnika Łódzka

Wydział Chemiczny

Recenzja

Pracy doktorskiej mgr Izabeli Gryca pt. „Związki koordynacyjne renu (V) z ligandem imidowym- synteza, badania strukturalne, spektroskopowe i katalityczne.

Chemia renu jest od szeregu lat przedmiotem nieślabnącego zainteresowania ośrodków badawczych z całego świata. Świadczy o tym stale rosnąca liczba publikowanych prac z tego zakresu. Podkreślić również należy że tematyka poruszana w pracy doktorskiej uprawiana jest z sukcesem przez wiodące ośrodki krajowe i zagraniczne.

Zainteresowanie to wiąże się głównie z właściwościami katalitycznymi renu i jego związków, które wykazują doskonałe właściwości katalityczne. Dotychczas z sukcesem opracowane zostały nośnikowe katalizatory heterogeniczne na bazie renu mające zastosowanie do procesu otrzymywania dimetoksymetanu (DMM) ($\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$), jak również homogeniczne, które szeroko stosowane są w syntezie organicznej (synteza farmaceutyków, synteza nowych klas związków organicznych i inne procesy). Powyższe przesłanki wskazują na to, że tematyka badawcza poruszana w przedstawionej pracy doktorskiej posiada nie tylko znaczenie poznawcze, ale również praktyczne.

Recenzowana praca dobrze wpisuje się w tą tematykę Mgr Izabela Gryca podjęła się ambitnego zadania poszerzenia stanu wiedzy w zakresie chemii związków koordynacyjnych renu. Przedmiotem badań były związki koordynacyjne renu (V) z ligandem imidowym. Autorka pracy podjęła się syntezy związków, określiła ich strukturę (badania rentgenograficzne - XRD), wykonała badania spektroskopowe (FTIR, NMR), określiła skład pierwiastkowy, oraz właściwości katalityczne katalizatorów renowych w wybranych reakcjach modelowych.

Zagadnienia przedstawione w pracy odznaczają się oryginalnością na tle aktualnego stanu wiedzy, a przy tym wymagały zrealizowania niezwykle szerokiego zakresu badań eksperymentalnych.

Przedstawiona do recenzji praca jest opracowaniem liczącym sto siedemdziesiąt stron. W Części Literaturowej liczącej 37 stron autorka przedstawia budowę oraz właściwości liganda imido, omawia metody otrzymywania tych związków, prezentuje ich charakterystykę strukturalną i spektroskopową, omawia właściwości katalityczne tych związków. W kolejnym rozdziale pracy przedstawione zostaje porównanie związków okso i imido renu, zaprezentowany zostaje przegląd literatury dotyczący ich metod otrzymywania, charakterystyki strukturalnej oraz właściwości katalitycznych.

Omówione w Części Literaturowej pracy zagadnienia, ich wybór i kolejność, tworzą zwartą logiczną całość dobrze podbudowaną przeprowadzone w ramach pracy badania oraz interpretację i dyskusję uzyskanych wyników. Cytowana literatura pozwoliła Autorce przedstawić stan wiedzy na temat zagadnień związanych bezpośrednio z problematyką pracy. W spisie literatury zauważyć można że większość cytowanych prac opublikowana została stosunkowo dawno (lata 1960-2009), szkoda że autorka nie uwzględniła prac w ostatnim okresie (2014-2015).

Biorąc pod uwagę powyższe mgr Izabela Gryca określiła nadrzędny cel pracy którym było opracowanie nowych metod syntezy związków koordynacyjnych renu (V) i zbadanie ich reaktywności w stosunku do ligandów kleszczowych.

Zakres pracy doktorskiej obejmował szereg zagadnień spośród których należy wymienić:

- otrzymanie nowych związków koordynacyjnych renu(V),
- zbadanie możliwości zmiany kierunku reakcji modelowych z zależności od warunków procesu,
- otrzymanie odpowiednich monokryształów celem przeprowadzenia badań strukturalnych, charakterystykę spektroskopową otrzymanych związków i wyznaczenie ich struktury elektronowej,
- określenie charakteru oddziaływań ren-azot liganda imido i wpływu ligandów na fragment Re-N w otrzymanych związkach,

- określenie właściwości katalitycznych otrzymanych związków w wybranych reakcjach modelowych.

Znacznie obszerniejsza od Części Literaturowej, licząca 110 stron Część Doświadczalna składa się z trzech rozdziałów, po których następuje podsumowanie, spis literatury, dorobek naukowy autorki oraz spis dodatkowych materiałów dołączonych w postaci suplementu na płycie CD.

Część Doświadczalna rozpoczyna się od zdefiniowania celu i zakresu pracy doktorskiej, następnie autorka omawia odczynniki chemiczne stosowane podczas wykonywania pracy. Kolejny rozdział poświęcony jest syntezie koordynacyjnych związków renu. Autorka w tym miejscu przedstawia szczegółowe informacje dotyczące syntezy poszczególnych preparatów, podając jednocześnie: dane krystalograficzne poszczególnych produktów, rezultaty pomiarów IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR, UV-VIS oraz wyniki analizy elementarnej dla poszczególnych związków koordynacyjnych. Rozdział 4.3 pracy poświęcony jest metodom analitycznym wykorzystywanym podczas realizacji pracy. Pani mgr Izabela Gryca omawia kolejno metodykę badań strukturalnych, a następnie spektroskopowych podając wszystkie niezbędne informacje dotyczące metodyki pomiarowej (typy przyrządów, warunki analiz etc.). W następnym podrozdziale pracy omówiono metodykę pomiarową stosowaną przy realizacji testów katalitycznych. Rozdział czwarty kończy się omówieniem metod obliczeniowych stosowanych w trakcie realizacji pracy.

Najobszerniejszy rozdział pracy poświęcony został prezentacji wyników własnych doktorantki. Rozdział ten rozpoczyna omówienie metod otrzymywania związków koordynacyjny renu(V) z ligandem imidowym, następnie mgr Izabela Gryca zajmuje się omówieniem rezultatów badań spektroskopowych (NMR oraz IR).

Kolejna część rozdziału piątego poświęcona jest charakterystyce strukturalnej koordynacyjnych związków renu (V), przy czym struktura ich potwierdzona została za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. W dalszej części pracy omówiono strukturę elektronową badanych związków koordynacyjnych, scharakteryzowano wiązania $[\text{Re}\equiv\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]^{3+}$ z wykorzystaniem metody NBO. Część eksperymentalna kończy się podrozdziałem poświęconym badaniom katalitycznym (synteza estrów etylowych glicyny oraz utlenianie alkanów i alkoholi). W następnych rozdziałach doktorantka przedstawia

krótkie podsumowanie pracy i spis literatury. Do pracy ponadto dołączony jest dorobek naukowy autorki oraz spis materiałów dodatkowych które dołączone zostały w postaci suplementu.

Wybór obiektów badań, metod przygotowania preparatów oraz zastosowanych metod badawczych należy uznać za trafny i właściwy z punktu widzenia realizacji celu pracy.

W toku prowadzonych badań doktorantce udało się opracować metody syntezy pozwalające na uzyskiwanie założonych produktów z wysoką wydajnością. Autorka również scharakteryzowała dokładnie wszystkie otrzymane związki określając dla każdego z nich strukturę krystaliczną. Pani mgr Izabela Gryca wyznaczyła ponadto wpływ rodzaju N, O donorowego liganda chelatowego na strukturę elektronową badanych związków renu (V).

Badania spreparowanych związków przeprowadzone zostały w sposób kompleksowy uwzględniający szeroką gamę technik badawczych. Dzięki temu udało się uzyskać wiele istotnych informacji stanowiących podstawę analizy materiału badawczego (dla każdego układu). Pozwoliło to na znaczne poszerzenie stanu wiedzy dotyczącego chemii związków renu. Na szczególną uwagę zasługują wyniki badań katalitycznych, autorka przedstawiła rezultaty badań dotyczące syntezy N-podstawionych estrów etylowych z wykorzystaniem imidowych związków koordynacyjnych renu (V) jako katalizatora. Przeprowadzone testy pozwoliły zaproponować mgr Izabeli Gryce prawdopodobny mechanizm tej reakcji. W podrozdziale dotyczącym reakcji utleniania alkanów i alkoholi autorka przedstawia wyniki dotyczące utleniania metylocykloheksanu i fenyletanolu z wykorzystaniem zsyntetyzowanych związków koordynacyjnych renu jako katalizatorów. Uzyskane wyniki wskazują jednoznacznie na to że aktywność katalityczna tych związków zależy zarówno od typu izomerii jak i od rodzaju jonu halogenowego w cząsteczce.

Biorąc pod uwagę zakres prac badawczych należy stwierdzić, iż zamierzone cele pracy zostały zrealizowane w całości. Wykonane przez doktorantkę badania oraz interpretacja uzyskanych wyników pozwoliły na wyciągnięcie końcowych wniosków.

Układ przedstawionej mi do recenzji pracy jest typowy, zgodny z ogólnie przyjętą konwencją.

Lektura pracy nasuwa jednak kilka uwag do których należy zaliczyć:

- W pracy brakuje krótkiego streszczenia zapoznającego czytelnika z jej zawartością.
- Nie wszystkie skróty stosowane w pracy zostały umieszczone w spisie znajdującym się na początku rozprawy.
- Nie wszystkie rysunki i tabele zaprezentowane w części teoretycznej posiadają odnośniki literaturowe, w związku z czym nie wiadomo czy dotyczą one badań własnych doktorantki czy też są cytowaniem literatury
- W pracy również preparatykę związków renu autorka omawia dwukrotnie: w rozdziale 4.2 oraz 5.1, wydaje się że celowym byłoby zgrupowanie tych informacji w jednym rozdziale
- Numeracja rysunków i tabel nie uwzględnia podziału pracy na rozdziały i podrozdziały, a stanowiłoby to ułatwienie dla czytelnika. Niektóre z prezentowanych tabel mogłyby być podzielone na mniejsze ułatwiłoby to znacznie interpretację przedstawionych w nich danych. Rezultaty badań przedstawione w rozdziałach 5.1-5.4 są przedstawione w sposób usystematyzowany co umożliwia bardzo łatwą lekturę tej części pracy. Rozdział dotyczący właściwości katalitycznych został napisany w sposób nieco mniej czytelny, celowym byłoby przyjęcie tej samej konwencji prezentacji wyników testów katalitycznych dla wszystkich badanych reakcji np. w postaci odpowiednich wykresów obrazujących na przykład stopień konwersji substratu w zależności od rodzaju katalizatora (dla identycznych warunków reakcji). Niemniej jednak główny nacisk w pracy położony został na badania strukturalne i spektroskopowe, które stanowiły główny cel pracy, badania katalityczne zaś są w mojej ocenie elementem dodatkowym wzbogacającym przedstawioną mi do recenzji pracę o potencjalny aspekt praktyczny.
- Podczas pisania rozprawy autorce nie udało się uniknąć drobnych błędów edytorskich np. str. 5, str. 139 nie wpływają one jednak w jakikolwiek sposób na moją ocenę pracy.
- Autorce nie udało się również uniknąć pomyłek podczas sporządzania spisu cytowanych prac. Można tam znaleźć niekonsekwencje w zapisie bibliograficznym np. pozycje 22, 26, 27, 32, 33 etc.

- W znajdującym się na końcu rozprawy spisie dorobku własnego doktorantki brakuje również wyraźnego podziału na prace związane bezpośrednio z rozprawą doktorską i te które były realizowane w ramach innych badań.

Powyższe uwagi nie wpływają jednak na całkowicie pozytywną i bardzo wysoką ocenę pracy.

Ogólnie można stwierdzić że recenzowana praca wnosi wiele elementów nowości naukowej zarówno w części badawczej jak i interpretacyjnej. Sposób napisania Części Teoretycznej wskazuje na bardzo dobrą znajomość literatury przedmiotu.

Z kolei część doświadczalna rozprawy odznacza się trafnym z punktu widzenia celów pracy wyborem zastosowanych metod badawczych pomiarów. Interpretacja i analiza uzyskanych wyników przynosi wiele nowych i wartościowych informacji dotyczących chemii renu. Rozprawa została napisana w sposób poprawny. Na podkreślenie zasługuje szata graficzna: bardzo starannie wykonane rysunki i tabele.

Podsumowując, uważam że przedstawiona do recenzji praca spełnia całkowicie wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Autorka jasno określiła zagadnienia naukowe stanowiące cel pracy, a otrzymane w niej wyniki i ich interpretacja znacznie poszerzają dotychczasowy stan wiedzy dotyczący związków koordynacyjnych renu (V) z ligandem imidowym.

Na zakończenie chciałbym podkreślić fakt nadzwyczaj bogatego dorobku naukowego mgr Izabeli Gryca, wykraczającego znacznie poza wymogi stawiane zwyczajowo rozprawom doktorskim.

Zwracam się więc do Rady Instytutu Chemii Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego z wnioskiem o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie mgr Izabeli Gryca do dalszych etapów przewodu doktorskiego. I jednocześnie występuję do Rady Instytutu Chemii z wnioskiem o wyróżnienie rozprawy mgr Izabeli Gryca.

Dr hab. inż. Tomasz Maniecki

