

**POLITECHNIKA ŁÓDZKA**  
**INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ**

Żeromskiego 116, 90-924 Łódź,

Tel: 42-636-25-42, 42- 631-31-40, Fax: 42-636-55-30

prof. dr hab. inż. Zbigniew J. Kamiński,

tel: 42-631-32-24; e-mail: zbigniew.kaminski@p.lodz.pl

**Recenzja**

rozprawy doktorskiej mgr inż. Mateusza Korca

Rozprawa zatytułowana „Synteza bloków budulcowych dla farmacji i chemii metodą katalizy heterogenicznej w układzie nano-Pd/Cu” została wykonana w Zakładzie Chemii Organicznej, Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Promotorem pracy jest prof. dr hab. Jarosław Polański.

Struktura pracy stanowi hybrydę klasycznej rozprawy doktorskiej z układem wprowadzonym w ostatnich latach, w którym manuskrypt rozprawy stanowi przewodnik po zbiorze publikacji Doktoranta. Liczący 146 stron tekst rozprawy zaopatrzony jest dodatkowo w 39 stronicowy suplement prezentujący dorobek własny Doktoranta zawarty w czterech obszernych publikacjach. Praca posiada przejrzystą strukturę, dostosowaną do osiągnięcia postawionego celu badań realizowanych w grupie badawczej prof. dr hab. Jarosława Polańskiego których obszar można określić jako poszukiwanie aktywnych katalitycznie nanomateriałów i ich aplikacje syntetyczne. Pozwala to z pełnym przekonaniem ocenić tematykę rozprawy jako wysoce aktualną i atrakcyjną. Dodatkowo, o aktualności świadczy jej powiązanie z pracami ukierunkowanymi na udoskonalenie rozwiązań dedykowanych do stosowania w ogniowach paliwowych i działaniami na rzecz ochrony środowiska naturalnego przed skutkami wprowadzenia metali grup przejściowych, których stosowanie we współczesnej syntezie organicznej staje się powszechnym standardem.

Układ pracy, traktowanej zgodnie z klasycznym podziałem, zawiera część literaturową, która stanowi 20 stronicowe omówienie przykładów zastosowania nanomateriałów jako katalizatorów. Pomimo niewielkiego rozmiaru, ta część pracy dostarcza informacji dostatecznie obszernej do wprowadzenia w tematykę rozprawy.

W części literaturowej są niestety dość liczne niedociągnięcia. Z obowiązków recenzenta wymienię budzące najwięcej sprzeciwu:

str. 8. Wykaz skrótów jest niepełny, NBS ma błędną nazwę,

str. 15. Omawiając dojrzewanie Ostwalda pominięto informację o tym jak jest siła napędowa tego procesu, analogiczny proces jest przecież znany w chemii związków krystalicznych.

str.19, rozdz.2.2.1. przy omawianiu zjawiska synergii całkowicie pominięto rozważania o wpływie ligandów;

str. 23, brak informacji o strukturze ligandów dppe, dppp dppf, koordynujących do palladu, pominięte zostały również rozważania o wymaganiach przestrzennych ligandów określane zwykle kątem stożkowym Tolmana,

str. 26 rys 13 prezentuje na wstępie cyklizację 2+2 która jest niedozwolona termicznie i zachodzi jedynie przy wzbudzeniu elektronów  $\pi$  na poziom HOMO\*.

str. 27, brak jest analizy na poziomie rozkładu gęstości elektronowej wyjaśniającej regiochemię cykloaddycji azydów do alkinów,

Najobszerniejszy fragment dysertacji stanowią wyniki badań własnych, zostały bowiem opisane w rozdziale liczącym 56 stron. Obiektem badań były depozyty nanopalladu na zróżnicowanej grupie nośników takich jak krzemionka, miedź elektrolityczna, tlenek miedzi, srebro, tlenek srebra, czy nikiel. Systematycznie prowadzone badania wykazały znaczącą przewagę układu nanopallad na miedzi elektrolitycznej na innych katalizatorami. Efektywność i selektywność wybranego katalizatora sprawdzona została w reprezentacyjnej puli przykładów, w tym w reakcji Sonogashiry, Cadiota-Chodkiewicza oraz w reakcjach cykloaddycji typu **domino** (a raczej nie *one pot* jak to traktowane jest w tekście). Celem określenia zakresu stosowania układu katalitycznego nanopallad/miedź badania zostały rozszerzone i objęły reakcje Glasera, Hecka, sila-Sonogashiry, Ulmanna i Buchwalda-Hartwiga.

W tym miejscu nasuwa się uwaga, że potrzebny jest komentarz wyjaśniający nie zaobserwowany wpływ nośnika srebrnego na przebieg kondensacji, bowiem w przypadku reakcji Hecka znane jest, że obecność jonów srebra ma znaczący wpływ na mechanizm kondensacji (cykl kationowy) zmieniający preferowaną regiochemię procesu. Może w toku dalszych badań warto będzie jednak te możliwości syntetyczne uwzględnić.

Potwierdzona została możliwość recyklingu katalizatora. Interesująca jest obserwacja wskazująca na aktywność katalityczną starannie sączonych roztworów, które miały kontakt z układem nanopallad/miedź. Eksperyment został zinterpretowany z należytą ostrożnością bez przedwczesnego przesądzania czy w tym przypadku mamy do czynienia z układem homogenicznym czy też tylko mikrokryształicznym, przenikającym przez pory sączka.

Na wysoce pozytywną ocenę zasługują działania potwierdzające powtarzalność opracowanej procedury preparowania katalizatora obejmujące również eksperymenty prowadzone ze zróżnicowanymi partiami substratów.

Moje szczególne uznanie budzi pomysł zastosowania nanostrukturalnego palladu jako katalizatora w syntezie produktów przeznaczonych dla farmacji. Jednoznacznie unormowane wysokie wymagania dotyczące skrajnie niskiej zawartości metali ciężkich w tych produktach stanowią w wielu przypadkach barierę w znacznym stopniu ograniczającą wykorzystanie możliwości syntetycznych katalizy metalami przejściowymi. W dysertacji badanie pozostałości metali przeprowadzone zostały metodą ED-XRF dla dwóch pochodnych aldehydu benzoowego podstawionych w pozycji para grupami alkinowymi. Badania potwierdziły brak obecności palladu w ilościach wykrywalnych w zakresie metody badawczej i tym samym dowiodły spełnienia, nawet przez nieoczyszczany preparat, norm farmaceutycznych.

Ostatni rozdział recenzowanej dysertacji poświęcony został syntezie styrylochinolinowych barwników fluorescencyjnych przeznaczonych do obrazowania struktur biologicznych na poziomie komórkowym. Ten fragment pracy, wyrafinowany intelektualnie, posiada duży potencjał aplikacyjny a racjonalne podwaliny pozwalające zaprojektować tak cenny związek do badań metabolizmu na poziomie komórkowym zasługują na wyróżnienie.

Również Badania Własne nie są wolne od słabszych fragmentów.

Rozdz.3.5. pomija całkowicie możliwość modyfikacji przebiegu cyklu katalitycznego poprzez zmianę struktury ligandu. Czy tylko trifenylofosfina była stosowana jako ligand?

Rozdz.5.3.4 traktujący o reakcji Hecka str. 52 całkowicie pomija znaczenie ligandu. Czy istotnie nie ma potrzeby użycia trifenylofosfiny? Jeśli tak, to osiągnięcie zasługuje na wyraźne podkreślenie

Nie rozumiem dlaczego przedstawiony na Rys. 36 (str. 59) proponowany cykl katalityczny nie jest opisany w języku polskim.

Część Eksperymentalną pracy stanowi fragment zaledwie 16 stronicowy. Jego lakoniczność wynika w znacznej mierze z faktu, że zawiera właściwie tylko zbiór procedur ogólnych, których stabelaryzowane wyniki stanowią istotną część badań własnych. Kluczowe

produkty procesów katalitycznych i nowe związki zostały zidentyfikowane w sposób zgodny z przyjętymi zasadami.

Cenne uzupełnienie Części Eksperymentalnej stanowi fragment zatytułowany Materiały Uzupełniające prezentujący dane spektroskopowe w postaci zinterpretowanych zwykle widm NMR, wyniki badań katalizatorów metodą rentgenograficzną oraz wizualną dokumentację badań mikroskopowych. Ta część moim zdaniem w korzystniejszy sposób mogłaby być włączona do części eksperymentalnej. Uzupełnieniem danych zwykle zestawianych w części eksperymentalnej są cztery obszerne publikacje zawierające szczegółowe opisy procedur eksperymentalnych i wyczerpujące charakterystyki otrzymywanych związków. Zestawiając razem wszystkie trzy fragmenty rozprawy należy uznać, że opis eksperymentów jest wyczerpujący i nie budzi zastrzeżeń ze strony merytorycznej.

Zastrzeżenie moje jednak budzi opis procedury reakcji Ulmanna / Buchwalda Hartwiga podany na str. 97 w którym nie sprecyzowano drugiego z substratów. Informacje tę można odnaleźć, co prawda, w tabeli 13, ale brak charakterystyki produktów jest tu widoczny.

Brakuje również określenia czystości pochodnej styrylochinoliny (a nie styrylohinoliny jak zostało napisane na str. 101).

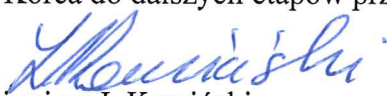
Dysertacja opatrzona jest liczącym 191 pozycji zbiorem odnośników literaturowych w poprawny sposób dobranych do zaprezentowania aktualnego stanu badań jak i do uzupełnienia opisu stosowanych metodyk badawczych o wyjaśnienia szczegółowe. Na pochwałę zasługuje fakt podania tytułów cytowanych prac. Natomiast naganną jest maniera dowolności sposobu podawania tytułów czasopism. Skróty czasopism zawsze stanowią obiekt dużej dowolności edytorskiej określanej zwykle wymaganiami czasopism, a w Polsce jest nawet Polska Norma określająca sposób skracania tytułów czasopism. Pomijając te wszystkie zalecenia należy jednak przestrzegać zasady jednolitego prezentowania odnośników literaturowych w obszarze edytorskim jednego tekstu.

Szkoda wielka, że znaczącą wartość pracy przysyłają liczne błędy edytorskie, których można było uniknąć przy staranniejszej korekcie tekstu. Pomimo wymienionych powyżej zastrzeżeń głównie adresowanych do nie zawsze doskonałej strony edytorskiej tekstu dysertacji stwierdzam, że spełnia ona wymogi formalne i merytoryczne a wniesiona wartość poznawcza zasługuje na wysoką ocenę merytoryczną.

Podsumowując, wysoko oceniam wybór ambitnego i rozwijającego intelektualnie tematu badań, w pełni zgodnego z aktualnymi potrzebami społecznymi, a w tym w szczególności z nastawieniem proekologicznym. W tym zakresie dysertacja otwiera szereg nowych możliwości syntetycznych i daje wyczerpujące i kompetentne odpowiedzi na szereg niezmiernie ważnych i aktualnych pytań dotyczących katalizatorów na bezie palladu.

Na szczególne uznanie zasługuje zastosowanie zróżnicowanych i nowoczesnych metod badawczych oraz trudny, interdyscyplinarny charakter wykonanych prac niezbędnych dla zrealizowania wszystkich zadań badawczych. We wszystkich przypadkach wnioskowanie jest dobrze poparte materiałem eksperymentalnym a przy tym analiza wyników eksperymentów jest krytyczna co wzbudza zaufanie do wyciąganych wniosków.

Umiejętności te wystawiają świadectwo wiedzy oraz dojrzałości naukowej Doktoranta. Wysoko oceniam postęp jaki recenzowana rozprawa wnosi w rozwój nowoczesnych metod projektowania i badania złożonych układów katalitycznych. Z pełnym przekonaniem uznaję, że dysertacja przedstawiona do oceny spełnia wymagania określone w Ustawie i wnoszę do Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr Mateusza Korca do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

  
Zbigniew J. Kamiński