

Recenzja

pracy doktorskiej mgr **Abdul'a Raheem Keeri** pt. "Zinc complexes with multifunctional pyrrole-based ligands as catalysts in organic synthesis"

Jedną z głównych metod funkcjonalizacji łańcucha węglowego jest reakcja epoksydacji wiązania podwójnego C=C. Tego typu funkcjonalizacja olefin stanowi centrum transformacji w chemii organicznej tak w skali laboratoryjnej jak i w skali przemysłowej. Ponadto asymetryczna epoksydacja α,β -nienasyconych związków karbonylowych, szczególnie kataliza asymetryczna w tej transformacji, zyskała ogromne znaczenie, ponieważ optycznie czynne epoksydy posiadające w swej konstytucji ugrupowanie karbonylowe są bardzo istotnymi substratami w syntezie niezmiernie cennych związków chiralnych o właściwościach biologicznych. Stąd ich asymetryczna produkcja jest tematem o bardzo dużym znaczeniu tak dla środowiska akademickiego jak i dla przemysłu.

Pionierskie prace Sharpless'a dotyczące epoksydacji alkoholi allylowych z lat 80-tych ubiegłego wieku, otworzyły drogę do asymetrycznej epoksydacji szeregu innych olefin, jak i ogólnie katalizie asymetrycznej.

Ze względu na wartość optycznie czynnych epoksydów, jako uniwersalnych syntetycznych półproduktów, wiele wysiłku poświęciło szereg ośrodków chemicznych, poszukiwaniu generalnej asymetrycznej metody epoksydacji szerokiej gamy olefin o niskiej gęstości elektronowej.

Opracowano szereg procedur w tym między innymi:

- trójfazowy system: poli-L-Ala lub Poli-L-Leu, toluen, NaOH/H₂O₂
- chiralny katalizator w systemie przeniesienia międzyfazowego
- zastosowanie chiralnych alkilowodoronadtlenków
- kompleksy metali z chiralnymi ligandami.

Wszystkie znane w literaturze metody obarczone są wieloma wadami.

Wydaje się, że dzisiaj najbardziej ogólna metoda katalitycznej asymetrycznej epoksydacji α, β -nienasyconych związków karbonylowych została opracowana przez

Shibasaki i wspł., w której używa się kombinacji alkoksylowych pochodnych lantanowców i BINOL'u lub jego pochodnych oraz wodoronadtlenków alkilowych jako źródła tlenu. Jednakże metoda ta posiada szereg niedogodności. Efektywność tych katalizatorów zależy od konstytucji alkenu. I tak np. stwierdzono, że dla epoksydacji α , β -nienasyconych aromatycznych ketonów najwyższą efektywność odnotowano w przypadku kompleksów lantanu. W przeciwieństwie do tego dla epoksydacji α , β -nienasyconych alifatycznych ketonów, najlepszym katalizatorem okazał się kompleks iterbu. Procedura charakteryzuje się bardzo długimi czasami reakcji epoksydacji. Ponadto co należy podkreślić, to fakt, że alkoksylowe pochodne lantanowców to toksyczne i drogie odczynniki.

W roku 1996 Enders i współpracownicy odkryli, że α , β -nienasycone ketony mogą być epoksydowane stechiometrycznymi ilościami dietylocynku i chiralnego alkoholu w tlenowej atmosferze.

Pan Abdul Raheem Keeri realizując swą pracę doktorską otrzymał ambitne zadanie opracowania optymalnej metody asymetrycznej epoksydacji α , β -nienasyconych związków karbonylowych w wersji katalizy asymetrycznej.

Ten ambitny projekt zawierał następujące podstawowe zadania:

- zaprojektowanie struktur oraz synteza nowych chiralnych pro-ligandów
- synteza kompleksów alkilonadtlenkowych cynku, stabilizowanych przez ligandy azotowo-azotowe o różnej budowie elektronowej i zróżnicowanych zawadach sterycznych
- opracowanie nowej oryginalnej procedury epoksydacji alkenów o niskiej gęstości elektronowej z udziałem otrzymanych wcześniej katalizatorów tj. kompleksów cynku.

Swoją dysertację doktorant realizował w ramach wspólnego programu pt. „Towards Advanced Functional Materials and Novel Devices” Uniwersytetu Warszawskiego oraz Politechniki Warszawskiej, pracując w zespołach naukowych prof. prof. J. Jurczaka, J. Lewińskiego oraz P.G. Cozzi a więc zespołach o ogromnym doświadczeniu jak i ogromnych osiągnięciach naukowych.

W roku 2003 w zespole prof. Janusza Lewińskiego w pełni scharakteryzowano kompleksy alkilonadtlenków cynku, stąd zainteresowania doktoranta alkilonadtlenkowymi kompleksami cynku posiadającymi w swej konstytucji chiralne ligandy. W ramach realizacji recenzowanej dysertacji, doktorant zaprojektował i przeprowadził syntezę dwóch klas ligandów tj. enaminoooksazolinowych oraz pirolooksazolinowych jako potencjalnych

chiralnych ligandów alkilonadtlenkowych kompleksów cynku do enencjoselektywnej epoksydacji α,β -nienasyconych ketonów.

Na podstawie analizy retrosyntetycznej niesymetrycznych enaminooksazolin doktorant zaprojektował wieloetapową syntezę, która wymagała przeprowadzenia wielu eksperymentów, niejednokrotnie w trudnych eksperymentalnie warunkach. Wynikiem tych syntez było otrzymanie i pełna charakterystyka serii dziesięciu enaminooksazolin, posiadającymi w swej konstytucji przemysłane i starannie dobrane różnorodne podstawniki, z wydajnościami od 30 do 80%.

W kolejnym etapie badań doktorant opracował w tzw. *one pot procedure* syntezę dziesięciu kompleksów; zbudowanych z wcześniej otrzymanych enaminooksazolin oraz nadtleno-tert-butanolanu cynku a następnie rozpoczął badania nad optymalizacją procesu utlenienia *trans* alkenów o niskiej gęstości elektronowej z udziałem w/w kompleksów. Wyniki tych badań to procedura gwarantująca przy użyciu 10% molowych wybranego katalizatora, 96% wydajności epoksydacji przy 68% *ee*.

W oparciu o krytyczną i racjonalną analizę wyników wyżej opisanych eksperymentów, doktorant zaprojektował nową klasę dwukleszczowych pro-ligandów pirolo-oksazolinowych, które posiadają objętościowy podstawnik w pozycji 2 pierścienia pirolowego oraz centrum chiralne w pozycji 5 pierścienia oksazolinowego. Na podstawie racjonalnej analizy retrosyntetycznej doktorant opracował drogę syntezy tych pochodnych i przeprowadził syntezę biblioteki czternastu pirolo-oksazolinowych pro ligandów.

W kolejnym etapie pracy doktorant podjął systematyczne badania wpływu podstawników badanych modeli zarówno na wydajność procesu epoksydacji jak i na wynik stereochemiczny procesu. Te systematyczne badania doprowadziły do wyselekcjonowania optymalnego katalizatora posiadającego w swej konstytucji ugrupowanie tricykloheksylofenylowe w pozycji 5 ugrupowania pirolowego oraz podstawnik tert-butyłowy w pozycji 4 fragmentu oksazolinowego. Co więcej doktorant udowodnił na podstawie wyników przeprowadzonych eksperymentów, że indukcja asymetryczna badanej reakcji zależy od polarności rozpuszczalnika. I tak najlepsze rezultaty uzyskał w przypadku stosowania acetonitrylu (99,6% *ee*).

Dysponując opracowanymi katalizatorami, które gwarantują zarówno wysokie wydajności chemiczne jak i wysoką indukcję asymetryczną procesu epoksydacji, doktorant przystąpił do systematycznych badań zakresu stosowalności opracowanej procedury w stosunku do bardzo różnorodnych α,β -nienasyconych ketonów; uwzględniając w tym względzie charakter

podstawników (elektrono donorowych vs. elektrono akceptorowych). Wyniki tych badań jednoznacznie wskazują, że podstawniki elektrono akceptorowe zwiększają enancjoselektywność procesu epoksydacji. Z drugiej zaś strony podstawniki elektrono donorowe obniżają zarówno wydajność chemiczną procesu jak i jego enancjoselektywność. Wyniki tych systematycznych i doskonale zaprojektowanych badań zostały uwieńczone pełnym sukcesem:

- katalizator jest otrzymywany z komercyjnie dostępnego i taniego dietylocynku oraz powietrza,
- opracowana procedura wymaga udziału jedynie 1% mol katalizatora,
- reakcje prowadzi się w temperaturze pokojowej w acetonitrylu i w krótkim czasie.

Ta oryginalna procedura epoksydacji gwarantuje doskonałe wydajności chemiczne jak i bardzo wysoką enancjoselektywność.

Co więcej doktorant był w stanie zademonstrować, że w przeciwieństwie do enaminoooksazolinowych kompleksów *tert*-butylo-nadtlenku cynku, pirolilooksazolinowy kompleks etylo-nadtlenku cynku wobec wodoronadtlenku *tert*-butylu efektywnie utlenia zarówno aromatyczne jak i alifatyczne α,β -nienasycone związki karbonylowe do odpowiednich epoksydów z bardzo wysokimi wydajnościami chemicznymi jak i bardzo wysokim *ee*.

Praca doktorska została napisana w języku angielskim, w sposób zwięzły (na 126 stronach) i komunikatywny. Zawiera, obok opisu badań własnych, wykaz stosowanych skrótów, abstrakt, podsumowanie, część eksperymentalną i wykaz cytowanej literatury (146 pozycji). Ponadto zaopatrzona została interesującym wstępem literaturowym dotyczącym badanego zagadnienia. Duża ilość wzorów strukturalnych, schematów reakcji jak i wyników przeprowadzonych eksperymentów, zebranych w formie tabelarycznej, zdecydowanie ułatwia czytelnikowi śledzenie toku rozumowania doktoranta.

Dla wybranych modeli chiralnych kompleksów cynku przedstawiono wyniki analizy rentgenostrukturalnej.

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, niezmiernie racjonalne zaplanowanie serii eksperymentów, krytyczna analiza wyników tych eksperymentów oraz eksperymentalna weryfikacja kolejnych, stawianych hipotez. Dysertację zamyka krótka dyskusja mechanizmu badanej reakcji.

Przy bardzo ładnej stronie edytorskiej, niestety tekst pracy zawiera wiele błędów. Z obowiązku recenzenta poniżej podaję kilka przykładów:

W polskojęzycznym abstrakcie doktorant pisze cytując: „W celu zwiększenia enancjoselekcji tego procesu zaprojektowano i **zsyntezowano** szereg nowych chiralnych ligandów organicznych... „, koniec cytatu. Z obowiązku recenzenta, zwracam uwagę, że w języku polskim nie ma bezokolicznika „**zsyntetyzować**”.

Jeżeli w części eksperymentalnej piszemy cyt.: „Synthesized according to the literature procedure...” , w opinii recenzenta należy podać cytat literaturowy.

Str. 38 w zdaniu „...to give the imidoyl chlorides **65** (Scheme 3.2).” powinno być **74** (Scheme **3.4**)

Str. 44 Schemat 3.8; na schemacie reakcji brak wodoronadtlenku *tert*-butylu.

Str. 50 Schemat 3.10 Co symbolizuje numer **74** na schemacie?

Ponadto z części eksperymentalnej wynika, że do arylowania pirolu (synteza związków **78**) stosowano różne kompleksy palladu, w tym również Pd⁰ a nie wyłącznie sole palladu, jak zapisano pod schematem 3.10

Str. 51 Czy reakcję (b) na schemacie 3.11 można nazwać substytucją nukleofilową?

Str. 52 Dla lepszej czytelności Taleli **3.6**. „Optimisation of InBr₃ catalyzed preparation of 2-arylpyrroles” należało na schemacie uwzględnić drugi izomer.

Czy próbowano przeprowadzić reakcję trifenylokarbinolu z pirolem wobec trójbromku indu?

Str. 53 Nieadekwatne określenie podstawnika R¹ tabela 3.7 pozycja 14 w stosunku do ogólnego wzoru zamieszczonego na szczycie tej tabeli. To samo dotyczy tabeli 3.8 str. 56

Str. 64 Nieadekwatny cytat literaturowy [138]

Str. 64 W akapicie " **Preparation of aliphatic enones**" brak acetofenonu!

Str. 67 Jaką strukturę posiada związek **65t** Tabela 3.15 *entry* 8 ?

Recenzent podaje wyżej przedstawione przykłady potknięć i pomyłek głównie po to aby podkreślić, że tekst rozprawy przeczytał niezmiernie dokładnie.

Uwagi dyskusyjne i pytania

1. Co było powodem, dla którego doktorant rozpoczął swoje badania z di-*tert*-butylocynkiem (drogim odczynnikiem) a nie z dietylocynkiem (stosunkowo tanim i komercyjnie dostępnym odczynnikiem)?

2. Na podstawie części eksperymentalnej należy wnioskować, że doktorant czystość enancjomeryczną otrzymywanych związków oznaczał na podstawie pomiarów polarymetrycznych. W części eksperymentalnej brak danych literaturowych dotyczących skręcalności właściwej opisywanych związków.
3. Jakie jest racjonalne wytłumaczenie substytucji elektrofilowej pirołu w pozycji 2 i 3, o której mowa na str. 51 ? Co więcej na tej stronie autor pisze wyraźnie, że w reakcji powstają dwa regioizomery . W części eksperymentalnej na str. 87 autor podaje, że związki **78c** oraz **78d** używa do dalszych reakcji bez jakiegokolwiek oczyszczania? Z drugiej zaś strony związek **78e** izoluje z wydajnością 98%, stosując chromatografię kolumnową.
4. Jaką rolę odgrywa tlenek trifenylfosfiny w reakcji transformacji oksymu **76** do nitrylu **77** (str. 52)?
5. Jakie jest racjonalne wytłumaczenie procedury syntezy związku **65n** opisanej na str. 64-65?
6. W rozdziale 3.1.3.2 doktorant porównuje efektywność dwóch wybranych katalizatorów, tj. **76e** vs **86'm**. To porównanie byłoby bardziej wyraźne gdyby dotyczyło doboru tych samych substratów (np. w Tabel. 3.14 mamy 19 badanych modeli a w Tabeli 3.15 jedynie 8; Tab. 3.15 brak modelu **65b**, Tabela 3.14 brak modelu **65t**) oraz w porównywalnych warunkach prowadzonych eksperymentów.
7. Na str. 87 doktorant prezentuje reakcję redukcji pirolo-2-karbaldehydu do 2-metylopirołu. Czy jest to oryginalna procedura doktoranta (w części eksperymentalnej brak odnośnika literaturowego)? Jaki jest prawdopodobny mechanizm tego procesu?

Konkluzja

W podsumowaniu recenzji stwierdzam, iż temat podjęty przez doktoranta jest niezmiernie aktualny i o bardzo dużym znaczeniu tak z punktu widzenia teoretycznego jak i aplikacyjnego.

Doktorant wykazał dobrą znajomość dziedziny badawczej, której dotyczy rozprawa a założony cel pracy został w pełni osiągnięty. Na szczególną uwagę zasługuje fakt ogromu wykonanej pracy, wytrwałości i odporności psychicznej doktoranta przy niepowodzeniach i negatywnych wynikach prowadzonych eksperymentów.

Wyniki badań przedstawione przez doktoranta poszerzają naszą wiedzę dotyczącą możliwości zastosowania chiralnych kompleksów cynku w asymetrycznej syntezie epoksydów. Praca zawiera wiele elementów nowości naukowej.

Reasumując, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pt. "Zinc complexes with multifunctional pyrrole-based ligands as catalysts in organic synthesis" spełnia wszystkie wymagania stawiane przez ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 2 grudnia 2014 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym; Dz. U. z 22 grudnia 2014 poz. 1852)

Na tej podstawie, z głębokim przekonaniem stawiam wniosek do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, o dopuszczenie mgr **Abdul'a Raheem Keeri** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Abdul'a Raheem Keeri', with a long diagonal stroke extending from the bottom left towards the top left of the signature.

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

Warszawa 20 listopada 2015 r.

Ocena pracy doktorskiej mgr. Abdul Raheem Keeri pt.:
“Zinc complexes with multifunctional pyrrole-based ligands as catalysts
in organic synthesis”

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska Pana mgr. Abdul Raheem Keeri została wykonana w Zakładzie Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego i w Zakładzie Katalizy i Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem prof. dr hab. Janusza Jurczaka i prof. dr hab. inż. Janusza Lewińskiego w ramach wspólnego projektu Międzynarodowych Studiów Doktoranckich zatytułowanego “Towards Advanced Functional Materials and Novel Devices”. Mgr Abdul Raheem Keeri jest absolwentem dwóch indyjskich uniwersytetów: University of Calicut (Bachelor of Science w zakresie chemii przemysłowej w 2004 r.) i Bharathidasan University (Master of Science w zakresie chemii w 2006 r.). Po studiach pracował w Orchid Chemicals & Pharmaceuticals Ltd. w Chennai (Indie) i w Indian Institute of Technology w Kanpur (Indie), a od 2011 roku był uczestnikiem Międzynarodowych Studiów Doktoranckich.

Tematyka pracy doktorskiej mgr. Abdul Raheem Keeri wpisuje się w intensywnie rozwijający się ostatnio trend projektowania metaloorganicznych układów katalitycznych do stereoselektywnej syntezy organicznej. Doktorant za cel pracy postawił sobie znalezienie aktywnych i selektywnych układów katalitycznych, opartych na kompleksach cynku, dla reakcji utleniania α,β -nienasyconych ketonów do optycznie czynnych epoksydów. Projekt Międzynarodowych Studiów Doktoranckich realizowany przez Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego i Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej zakłada wspólne promowanie prac doktorskich przez pracowników obydwu wydziałów. W przypadku pracy doktorskiej mgr. Abdul Raheem Keeri sformułowanie tematyki przez wybitnego chemika organika i doświadczonego metaloorganika

pozwoili oczekiwać bardzo dobrych rezultatów. Po zapoznaniu się z pracą doktorską mgr. Abdul Raheem Keeri stwierdzam, że oczekiwania te sprawdziły się w całej rozciągłości.

Praca doktorska mgr. Abdul Raheem Keeri liczy 126 stron. Podzielona została na cztery rozdziały będących kolejno: wprowadzeniem i sprecyzowaniem celu badań (rozdział I), przeglądem literatury (rozdział II), prezentacją badań własnych, zawierającą opis i dyskusję otrzymanych wyników, podsumowanie i perspektywy dalszych badań oraz część eksperymentalną (rozdział III). Ostatni, czwarty rozdział, to spis cytowanej literatury.

W jednostronicowym wprowadzeniu Autor precyzuje ogólne założenia i cele pracy, a następnie na 30 stronach dokonuje przeglądu literatury związanej z tematyką rozprawy. Rozdział ten prezentuje literaturę poświęconą przede wszystkim reakcjom enancjoselektywnej epoksydacji α,β -nienasyconych ketonów. Dwa główne podrozdziały tej części pracy prezentują katalityczne reakcje epoksydacji realizowane w układach organokatalitycznych oraz przy zastosowaniu kompleksów metali. Jest to bardzo dobrze napisany przegląd literaturowy, ilustrujący aktualny stan wiedzy w dynamicznie rozwijającej się dziedzinie, leżącej w sferze zainteresowań Doktoranta, co dało bardzo dobry punkt wyjścia dla badań własnych. W tej części rozprawy zacytowano 126 pozycji literaturowych z ogólnej liczby 146 cytowanych w całej pracy.

Wyniki własnych badań Doktoranta, ich dyskusja oraz część eksperymentalna przedstawione są na 77 stronach rozdziału III. Opis badań własnych został podzielony na dwa główne podrozdziały, w których Autor przedstawił wyniki otrzymane w kolejnych etapach pracy. Pierwszy podrozdział poświęcony jest syntezie i charakteryzacji chiralnych dwukleszczowych ligandów azotowo-azotowych, które następnie wykorzystano do syntezy szeregu alkilonadtlenkowych związków cynku. Związki te w obecności nadtlenku *tert*-butylu, jako utleniacza, wykazały bardzo wysoką aktywność katalityczną w reakcjach epoksydacji nienasyconych ketonów. Na szczególne podkreślenie zasługuje logicznie zaplanowane podejście Doktoranta do doboru odpowiednich ligandów. Wstępne badania nad zastosowaniem chiralnych ligandów bisoksazolinowych

o symetrii C_2 i ligandów enaminooksazolinowych o symetrii C_1 pozwoliły stwierdzić, że decydującą wpływ na stereoselektywność katalizatorów mają czynniki steryczne podstawników w bezpośrednim sąsiedztwie centrum katalitycznego. Badania te wykazały również, że symetria C_2 ligandów nie jest warunkiem koniecznym dla najbardziej aktywnych i selektywnych katalizatorów. Systematyczne badania doprowadziły do syntezy i pełnej charakteryzacji *tert*-butyloadtlenkowego związku cynku stabilizowanego ligandem enaminooksazolinowym (**76e**), który pozwolił na epoksydację szerokiej gamy enonów z wysokim stopniem konwersji (do 98 %), i enancjoselektywnością (do 91 % *ee*). Dalsze badania koncentrowały się na syntezie nowych ligandów z grupy piroloksazolin i zastąpieniu drogiego di(*tert*-butylo)cynku komercyjnie dostępnym dietylocynkiem. Badania te zakończyły się pełnym sukcesem. Wyselekcjonowany w wyniku systematycznych badań etyloadtlenkowy kompleks cynku oznaczony w pracy symbolem **86'm** okazał się aktywnym i stereoselektywnym katalizatorem w asymetrycznej epoksydacji wszystkich badanych enonów, osiągając praktycznie ilościowy stopień konwersji (do 99 %) i znakomitą enancjoselektywność (do 99,9 % *ee*). Dodatkowo, Doktorant zauważył, że w kompleksie **86'm**, na jego właściwości katalityczne wpływ ma polarność rozpuszczalnika, w którym prowadzona jest reakcja. Wpływa to na zmiany konformacji grup cykloheksylowych, będących podstawnikami liganda piroloksazolinowego w tym kompleksie. Jest to w moim przekonaniu niezwykle interesująca obserwacja, stanowiąca nową jakość w pełniejszym zrozumieniu właściwości katalitycznych badanych kompleksów. Bardzo ważnym aspektem badań mgr. Abdul Raheem Keeri jest fakt, że otrzymane przez niego aktywne katalizatory enancjoselektywnego utleniania α,β -nienasyconych ketonów, są dobrze zdefiniowanymi, strukturalnie scharakteryzowanymi, alkiloadtlenkowymi związkami cynku, co jest nowością w tych badaniach. Pozwoliło to na zaproponowanie mechanizmu katalitycznej, enancjoselektywnej epoksydacji enonów i na pełniejsze zrozumienie właściwości katalitycznych tych układów.

Opis badań własnych kończy dwustronicowe podsumowanie uzyskanych wyników.

Podrozdział 3.3 rozprawy to licząca 45 stron część eksperymentalna. Zamieszczono tu wykaz aparatury oraz technik pomiarowych stosowanych do charakteryzacji otrzymanych związków. Doktorant opisał wszystkie przeprowadzone reakcje, podał wyniki oraz interpretację badań spektralnych otrzymanych związków, dane krystalograficzne związków, których struktury w cieple stałym określono metodą rentgenograficzną. Identyfikacji otrzymanych związków Doktorant dokonał na podstawie wyników analizy elementarnej, spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (^1H , ^{13}C), spektroskopii IR, spektrometrii mas wysokiej rozdzielczości, chromatografii kolumnowej, cienkowarstwowej i wysokociśnieniowej oraz pomiarów rentgenograficznych. Opisy doświadczeń są zwarte, ale na tyle dokładne, by pozwalały na ich powtórzenie przez innych badaczy. Interpretacja otrzymanych wyników nie budzi zastrzeżeń i świadczy o umiejętności zastosowania przez Doktoranta różnorodnych technik pomiarowych.

Rozprawę kończy spis cytowanej literatury (146 pozycji). Uzupełnieniem rozprawy jest bardzo pomocny spis stosowanych skrótów.

Praca jest napisana bardzo dobrze i jej lektura nie sprawia trudności czytającemu. Należy podkreślić bardzo staranną edycję rozprawy, choć w tak obszernej pracy nie sposób ustrzec się drobnych błędów i usterek, ale zauważyłem ich bardzo niewiele. Zaledwie kilka edytorskich błędów literowych w najmniejszym stopniu nie wpływa na moją bardzo wysoką ocenę technicznej strony recenzowanej pracy.

Lektura rozprawy doktorskiej Pana mgr Abdul Raheem Keeri utwierdziła mnie w przekonaniu, że jest on w pełni ukształtowanym badaczem, dobrze przygotowanym do samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Wyniki badań przedstawione w rozprawie już zyskały uznanie środowiska naukowego. Zostały opublikowane w trzech artykułach, które ukazały się w najlepszych czasopiśmie: *Organometallics*, *Advanced Synthesis & Catalysis* i *Chemistry - A European Journal*. Artykuł w *Advanced Synthesis & Catalysis* uzyskał status VIP i propozycję umieszczenia na okładce numeru. Doktorant prezentował również wyniki swoich badań na pięciu konferencjach międzynarodowych w formie

trzech ustnych wystąpień i dwóch posterów. Mgr Abdul Raheem Keeri jest też współautorem czterech patentów, których tematyka nie wchodzi w zakres rozprawy doktorskiej.

Dlatego też, z całym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa mgr. Abdul Raheem Keeri 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). Wniosuję zatem, o jej przyjęcie i o dopuszczenie mgr. Abdul Raheem Keeri do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. Abdul Raheem Keeri prezentuje bardzo wysoki poziom naukowy, co zostało już niezbicie udowodnione przez publikacje w wiodących czasopismach. Uzyskanie przez jeden z artykułów statusu VIP i propozycji umieszczenia go na okładce w tak prestiżowym czasopiśmie jak *Advanced Synthesis & Catalysis* świadczy, że tematyka prezentowana w rozprawie wpisuje się w najnowsze trendy kierunków badań. Praca ma fundamentalne znaczenie poznawcze i dostarcza szeregu nowych informacji w badaniach nad syntezą, strukturą i właściwościami kompleksów cynku z ligandami azotowo-azotowymi, zawiera ogromny materiał doświadczalny, dojrzałą i prawidłową dyskusję otrzymanych wyników, została bardzo dobrze napisana i starannie przygotowana. Dlatego też wnoszę o uznanie pracy doktorskiej mgr. Abdul Raheem Keeri za wyróżnioną.



Antoni Pietrzykowski