

## **RECENZJA**

### **pracy doktorskiej magister Agnieszki Kownackiej pt. „Synteza, struktura i aktywność katalityczna kompleksów żelaza(0) w procesach hydrosililowania wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel”**

Mgr Agnieszka Kownacka w swej pracy doktorskiej wykonanej pod promotorstwem profesora Bogdana Marcińca w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu zajęła się, najogólniej ujmując, opracowaniem optymalnych warunków syntezy nowych kompleksów żelaza i badaniem ich aktywności katalitycznej w procesie hydrosililowania, ze szczególnym uwzględnieniem addycyjnego sieciowania kauczuków silikonowych. Ten bardzo interesujący problem badawczy otwiera możliwości zastosowania w procesach przemysłowych nowych katalizatorów, konkurencyjnych w stosunku do bardzo drogich, choć powszechnie używanych, katalizatorów platynowych i jest zgodny z aktualnym nurtem bardzo szeroko rozwijanym w najlepszych laboratoriach naukowych na świecie.

Praca doktorska mgr Agnieszki Kownackiej liczy 188 stron. Po krótkim Wprowadzeniu następuje ponadczterdziestostronicowa Część literaturowa, która jest umiejscowieniem podjętej w pracy problematyki badawczej na tle aktualnej wiedzy. Autorka omawia w niej procesy hydrosililowania wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel i ich zastosowanie w syntezie związków krzemooorganicznych skupiając się na reakcjach katalizowanych jonami metali, a następnie zajmuje się procesem addycyjnego sieciowania kauczuków silikonowych z zastosowaniem kompleksów platyny podkreślając wady i zalety tego typu katalizatorów. Przedstawia zastosowanie kompleksów żelaza jako katalizatorów w syntezie organicznej zwracając uwagę na najnowsze

doniesienia dotyczące syntezy bisiminopirydynowych kompleksów żelaza i ich aktywności katalitycznej w selektywnej addycji trójpodstawionych silanów do alkenów. W kolejnej części rozprawy doktorantka formułuje cel pracy i podaje uzasadnienie dla jego realizacji. Wyniki badań i ich omówienie przedstawione są na blisko siedemdziesięciu stronach części czwartej, po której następuje Część eksperymentalna. Mgr Agnieszka Kownacka rozpoczyna ją od wymienienia wszystkich stosowanych reagentów, rozpuszczalników i gazów z podaniem sposobu osuszania i odtleniania odczynników, następnie opisuje metody stosowane do analiz i identyfikacji związków, metodykę badań katalitycznych, kinetycznych i stechiometrycznych oraz obliczeń teoretycznych, podaje sposób obliczania konwersji substratów, selektywności i wydajności produktów oraz energii aktywacji, sposób przygotowania mieszanek siloksanów, metodykę badań reakcji sieciowania kauczuków, wreszcie przechodzi do szczegółowego opisu syntezy kompleksów żelaza i ich danych spektroskopowych oraz sposobu krystalizacji. Rozprawę kończy Podsumowanie i wnioski oraz Literatura.

Mgr Agnieszka Kownacka w pierwszym etapie swych badań zsyntetyzowała nowe karbonylowe kompleksy żelaza z winylofunkcyjnymi ligandami krzemowymi, a mianowicie dienami, trienami, tetraenami, polienami i diynami, a także z ligandami zawierającymi donorowe atomy fosforu oraz azotu. Dla poszerzenia gamy kompleksów żelaza w kontekście badania ich przydatności jako katalizatorów procesu hydrosilowania otrzymała także kompleksy, w których sferę koordynacyjną wypełniły tylko donorowe atomy azotu oraz – dla celów porównawczych – dwa znane kompleksy karbonylowe żelaza z ligandem cyklooktadienowym i tetrafenylocyklobutadienowym. Otrzymanie części kompleksów w postaci kryształów odpowiednich do badań rentgenostrukturalnych pozwoliło na jednoznaczne określenie ich struktury. Prawie wszystkie kompleksy doktorantka scharakteryzowała stosując spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego. Nasuwa się przy tej okazji pytanie, czy nie warto wrócić do spektroskopii w podczerwieni, od dawna i z

powodzeniem stosowanej w badaniu karbonylków metali. Szczegółowa analiza widm oscylacyjnych, a konkretnie częstotliwości drgań rozciągających grup CO, umożliwiła identyfikację końcowych i mostkowych grup CO, mogłaby zatem dostarczyć wartościowych danych dotyczących budowy związków. Wyznaczenie stałych siłowych wiązań ligandów w nowych kompleksach żelaza pozwoliłoby w konsekwencji na ocenę ich aktywności katalitycznej. Dodatkowym atutem jest fakt, że doktorantka dysponuje danymi krystalograficznymi uzyskanymi z rentgenowskiej analizy strukturalnej ośmiu kompleksów. Ciekawa byłaby zatem analiza porównawcza długości wiązań w kompleksach z różnymi ligandami dająca informacje o ich naturze w powiązaniu z ich reaktywnością. Dla ustalenia takich zależności potrzebny jest komplet danych, dlatego łatwo zauważyć, że dla kompleksu Fe-9 (rys.4) nie podano długości wiązań dla żadnego z sześciu ligandów karbonylkowych. Korelacja danych krystalograficznych z danymi spektroskopowymi stworzyłaby ponadto możliwość lepszego poznania budowy pozostałych kompleksów, których struktury nie ustalono w sposób jednoznaczny. Odczuwa się pewien niedosyt wynikający z braku pełniejszej identyfikacji kompleksów, szczególnie w przypadku stosowanych w dalszych badaniach produktów z ligandami N-dorowymi, dla których nie można było zinterpretować widm NMR.

Kolejny etap pracy, zakończony bardzo interesującymi wynikami, to szeroko zakrojone badania efektywności kompleksów żelaza jako katalizatorów procesów hydrosililowania. Doktorantka stwierdziła, że kompleksy z winylopodstawionymi pochodnymi krzemowymi są dobrymi katalizatorami reakcji dehydrogenującego sililowania i zajęła się badaniami nad zastosowaniem kompleksów żelazowych w katalizie addycyjnego sieciowania winylofunkcyjnych polisiloksanów. Ustaliła parametry istotne dla określenia ich efektywności, uzyskując w ten sposób możliwość porównania z katalizatorem platynowym, powszechnie stosowanym w przemysłowym procesie wulkanizacji kauczuków silikonowych. Przeprowadziła następnie testy katalityczne, których rezultatem było wykazanie wysokiej aktywności

katalitycznej badanych kompleksów żelaza w procesie dehydrogenującego silylowania. Uwzględniła i przedyskutowała warunki reakcji sprzyjające selektywnemu tworzeniu się produktów nienasyconych. Zbadala również, z pozytywnymi rezultatami, aktywność katalityczną kompleksów żelaza z nienasyconymi ligandami krzemowymi w reakcjach addycji trójpodstawionych silanów do potrójnego wiązania węgiel-węgiel.

Dla pełniejszej oceny właściwości katalitycznych kompleksów żelazowych mgr Agnieszka Kownacka prowadziła również badania kinetyczne pozwalające na wyznaczenie stałych szybkości i energii aktywacji reakcji hydrosilylowania styrenu fenyloдимetylosilanem oraz winyloheptametylotrisiloksanu heptametylotrisiloksanem zachodzących w obecności wybranego katalizatora, którym był karbonylowy kompleks żelaza podstawiony 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanem jako ligandem chelatującym. Badania aktywności katalitycznej tego kompleksu poszerzyła o pomiary spektroskopowe przebiegu reakcji stechiometrycznych z substratami oraz procesu sieciowania pomiędzy polisiloksanem z terminalnymi grupami winylowymi i poli-wodorosiloksanem w rozcieńczonych roztworach w skali mikro oraz wielkolaboratoryjnej, a także, dla porównania, wykonała testy sieciowania z wykorzystaniem kompleksu platynowego jako katalizatora. Rezultaty tych badań dostarczyły argumentów do zaproponowania i przedyskutowania przekonującego mechanizmu katalizy procesu hydrosilylowania zachodzącego w obecności karbonylowych kompleksów żelaza stabilizowanych różnego rodzaju winylopodstawionymi związkami krzemu.

Mgr Agnieszka Kownacka zrealizowała z powodzeniem cele badawcze. W swej pracy doktorskiej w sposób logiczny i niebudzący zastrzeżeń przedstawiła wyniki swoich badań i ich dyskusję. Nie można jednak oprzeć się wrażeniu, że doktorantka nie wykazała należytej staranności przy przygotowaniu części literaturowej pracy. Wielokrotnie występujące niepoprawne konstrukcje stylistyczne i nadmierne stosowanie przecinków w

miejscach nieodpowiadającym regułom interpunkcji sprawia, że tekst traci potoczność, a nadażanie za myślą autorki staje się utrudnione (zwłaszcza dotyczy to rozdziału 2.2.). Doktorantka stosuje w tekście określenia: monocentrowe, dwucentrowe, dwujądrowe, mononuclearne, polinuclearne, jednak żadne z nich nie jest zgodne z zalecaną nomenklaturą chemii nieorganicznej. Razi bardzo często pojawiające się sformułowanie „okazuje się być”, „wydaje się być”, niewłaściwy znak mnożenia i oznaczenia stopni, nieprawidłowy zapis ładunku jonu metalu. Chyba lepsza byłaby kolejność rozdziałów w Części eksperymentalnej zgodna z etapami badań. Na wykresach 1, 2, 4, 5, 8, 10, 11, i 12 powinny być stopnie przy wartościach liczbowych. Nie jest jasne, dlaczego rysunki 11-22 znajdują się w Uzupełnieniu stanowiącym ostatni, ósmy, rozdział pracy, a nie w rozdziale 4.7 i 4.10. Na rysunku 8 jest struktura kompleksu 15, a nie 14. W tabeli 28 podana jest błędna masa kompleksu Fe-2.

Dokonania przedstawione w pracy doktorskiej mgr Agnieszki Kownackiej świadczą o umiejętności stosowania i łączenia metod badawczych dla konsekwentnej realizacji wyznaczonego celu i jednoznacznie potwierdzają, że badania zmierzające do opracowania nowych katalizatorów są kluczowe w świetle możliwości zastosowań w procesach przemysłowych opartych na hydrosililowaniu.

Stwierdzam, że praca doktorska magister Agnieszki Kownackiej spełnia warunki określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki (z późniejszymi zmianami), wnoszę zatem o dopuszczenie jej autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

