

## Ocena

rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Kownackiej  
pt. „Synteza, struktura i aktywność katalityczna kompleksów żelaza(0) w  
procesach hydrosililowania wiązań węgiel-węgiel”

Mgr Agnieszka Kownacka wykonała pracę doktorską na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu kontynuując kompleksowe, unikatowe badania nad związkami krzemoorganicznymi prowadzone od wielu lat w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Marcińca. Podstawowym celem recenzowanej pracy doktorskiej było opracowanie metod syntezy karbonylkowych kompleksów Fe(0) z ligandami krzemowymi posiadającymi w swojej strukturze nienasycone organiczne grupy funkcyjne oraz zbadanie aktywności katalitycznej w procesach hydrosililowania wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel. Różnorodność stosowanych ligandów krzemowych umożliwiła przeprowadzenie szerokiej analizy wpływu czynników elektronowych i sterycznych na budowę oraz aktywność katalityczną otrzymanych kompleksów żelaza. Pozwoliło to na poszerzenie wiedzy o procesie hydrosililowania. Pomimo ogromnego postępu, jaki dokonał się w tej dziedzinie badań w ciągu ostatniego dziesięciolecia, prowadzi się dalsze próby doskonalenia stosowanych komercyjnie układów katalitycznych, głównie mające na celu znalezienie nowych, tańszych od platynowych katalizatorów Karstedta, równie efektywnych i wysokowydajnych układów zawierających

związki żelaza. Badania te mają zarówno charakter podstawowy, jak i aplikacyjny. Dlatego też podjęcie ich uważam za ważne i w pełni uzasadnione.

Podstawowym problemem syntezy nowych związków o pożądanej reaktywności jest wybór odpowiednich ligandów dla modyfikacji sfery koordynacyjnej atomu metalu. Do swoich badań Autorka trafnie wybrała kompleksy żelaza zawierające 14 elektronowy rdzeń „Fe(CO)<sub>3</sub>”, stabilizowany ligandami krzemowymi zawierającymi nienasycone organiczne grupy funkcyjne. Doktorantka zsyntezowała 32 kompleksy żelaza(0), dla 7 wykonała analizę rentgenostrukturalną.

Praca jest obszerna i liczy 188 stron. W 51 stronicowym wstępie Autorka dokonała przeglądu literatury związanej z tematyką i celem rozprawy. W rozdziale tym opisała szeroko i wyczerpująco procesy hydrosililowania alkenów i alkinów katalizowanych odpowiednimi kompleksami pierwiastków 8-10 grupy układu okresowego oraz związkami kobaltu, rodu i irydu. Ponadto, omówiła w sposób szczegółowy zastosowanie związków żelaza w syntezie organicznej. Z tego trudnego zadania, wymagającego przestudiowania 218 pozycji literaturowych, Doktorantka wywiązała się bardzo dobrze i przedstawiała zagadnienie w sposób uzasadniający celowość podjętych badań.

Druga część rozprawy (68 stron) obejmuje cel pracy oraz wyniki badań i ich omówienie. Podstawą sukcesu recenzowanej rozprawy doktorskiej był trafny, świadczący o dużej intuicji naukowej dobór wielofunkcyjnych ligandów. Poza tym chelatujące właściwości wybranych winylofunkcyjnych ligandów krzemowych umożliwiły syntezę szeregu nowych kompleksów żelaza(0). Kompleksy otrzymane zostały, między innymi w wyniku reakcji substytucji grup karbonylkowych w [Fe(CO)<sub>5</sub>] i [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>] winylofunkcjonalizowanymi ligandami krzemowymi w podwyższonej temperaturze lub pod wpływem promieniowania UV. Tak wybrana droga świadczy o dojrzałości naukowej mgr Agnieszki Kownackiej, jej umiejętności syntetycznego ujmowania problemu w dyskusji naukowej.

Ostatnia część rozprawy (34 strony) obejmuje opis przeprowadzonych doświadczeń, sposobów przygotowania rozpuszczalników i reagentów do reakcji oraz dane krystalograficzne. Doktorantka omówiła metody analityczne i pomiary fizykochemiczne, którymi scharakteryzowała otrzymane przez siebie związki. Do analizy zastosowała metody spektroskopowe  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  i  $^{19}\text{F}$ , NMR, analizę rentgenograficzną oraz chromatografię gazową. Brak jest natomiast wyników analizy elementarnej otrzymanych kompleksów. Przedstawione wyniki badań pozwalają stwierdzić, że Autorka prawidłowo zidentyfikowała i scharakteryzowała otrzymane związki.

Kompleksy otrzymane w wyniku reakcji substytucji grup karbonylkowych  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  i  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  winylofunkcjonalizowanymi ligandami krzemowymi, zgodnie z oczekiwaniem, tworzą wokół atomu żelaza zniekształconą bipiramidę trygonalną. Natomiast użycie jako ligandów diynów krzemowych doprowadziło do utworzenia dwucentrowego kompleksu. W związku Fe-14 każde z dwóch centrów metalicznych połączone zostało z czterema cząsteczkami tlenku węgla oraz jednym z dwóch wiązań potrójnych węgiel-węgiel, a powstałe wielościany posiadają w przybliżeniu geometrię bipiramidy trygonalnej.

Interesujące wyniki Doktorantka otrzymała badając aktywność katalityczną kompleksów Fe-1 – Fe-14 w procesach dehydrogenującego silylowania, addycyjnego sieciowania kauczuków silikonowych oraz trzeciorzędowych silanów z difenyloacetylenem. Aktywność katalityczna wymienionych związków we wszystkich procesach była wysoka, a szybkość reakcji, np. żelowania zachodziła w czasie krótszym niż jedna minuta. Dla kompleksu Fe-1 wykazano utrzymanie aktywności katalitycznej nawet przez 50 dni.

Do szczególnych osiągnięć Autorki należy zaliczyć badania kinetyczne dla wybranych układów reagentów, co pozwoliło zaproponować mechanizm reakcji hydrosilylowania styrenu fenyldimetylosilanem, katalizowanej kompleksami  $\text{Fe}(0)$  stabilizowanych ligandami winylokrzemowymi. I tak, w niższej temperaturze preferowana jest reakcja insercji alkeny do

wiązania Fe-H, natomiast w wyższych temperaturach do wiązania Fe-Si. W zaproponowanym na str. 116 cyklu katalitycznym rolę katalizatora pełni jeden z produktów pośrednich 14 elektronowego ugrupowania „Fe(CO)<sub>3</sub>”. Wydaje się, że związek ten w takich warunkach reakcji nie może się tworzyć. Już 16 elektronowy związek [Fe(CO)<sub>4</sub>], który powstaje podczas naświetlania UV [Fe(CO)<sub>5</sub>] reaguje natychmiast z [Fe(CO)<sub>4</sub>] tworząc dimeryczny karbonylek [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>]. Jak sądzę pomocne byłoby tu monitorowanie przebiegu reakcji przy użyciu promieniowania w podczerwieni. W widmie IR drgania νCO są charakterystyczne i znakomicie widoczne, a położenie pasm absorpcji zależy od liczby cząsteczek związanych z Fe(CO)<sub>x</sub>.

Praca napisana została bardzo dobrze, nie sprawia trudności czytającemu, a uwagi mają charakter dyskusyjny i nie mają wpływu na ostateczną, wysoką ocenę pracy doktorskiej mgr Agnieszki Kownackiej. Doktorantka włożyła wiele wysiłku w uzyskanie możliwie dużej liczby informacji o niezmiernie skomplikowanych procesach przebiegających w roztworze. Opanowała wiele metod fizykochemicznych i umiejętnie je zastosowała w swoich badaniach. Przedstawione wyniki badań są przedmiotem zgłoszenia patentowego i do chwili jego opublikowania nie mogą być opublikowane.

Praca posiada fundamentalne znaczenie i dostarcza wiele nowych informacji o tematyce badawczej ujętej w rozprawie. Dlatego też, z całym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska pt. „Synteza, struktura i aktywność katalityczna kompleksów żelaza(0) w procesach hydrosililowania wiązań węgiel-węgiel” mgr Agnieszki Kownackiej całkowicie spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, i wnoszę o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

