

Wrocław, 18-09-2018

dr hab. Sławomir Szafert, prof. UW
tel: +48 (71) 375 71 22
e-mail: slawomir.szafert@chem.uni.wroc.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Bogny Sztorch

pt. „Zastosowanie reakcji sililującego sprzęgania w syntezie nowych funkcjonalizowanych silatranów”

Eksperymentalna praca doktorska p. mgr Bogny Sztorch zatytułowana „Zastosowanie reakcji sililującego sprzęgania w syntezie nowych funkcjonalizowanych silatranów” została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w zakładzie Chemii Metaloorganicznej pod kierunkiem prof. zw. dr. hab. Bogdana Marcińca, promotora pracy, oraz p. dr. Dawida Frąckowiaka pełniącego funkcję promotora pomocniczego.

Praca, w swej zasadniczej części, dotyczy syntezy i charakterystyki (1) winylosilatranu oraz serii jego podstawionych w obrębie szkieletu klatki pochodnych, (2) allilosilatranu i (3) bardzo szerokiej gamy pochodnych silatranowych otrzymanych w katalitycznym procesie sililującego sprzęgania zachodzącym pomiędzy winylo (lub allilo) silatranami, a różnego typu olefinami.

Zasadniczym celem pracy było w moim odczuciu dokładne zbadanie efektywności wspomnianego wyżej procesu katalitycznego (w tym określenie jego mechanizmu) oraz otrzymanie i charakterystyka nowych pochodnych silatranowych, które - jak wykazała autorka rozprawy we wstępie (rozdział 2.2.4) oraz w ostatnim akapicie wprowadzenia - mogą mieć spory potencjał aplikacyjny.

Opisane w rozprawie badania wyśmienicie wpisują się w tematykę badawczą od lat uprawianą przez prof. B. Marcińca - i jego współpracowników - którego dorobek w opracowaniu i upowszechnieniu metody sililującego sprzęgania jest absolutnie pionierski.



Warto dodać, że choć reakcja ta weszła już na stałe do repertuaru metod syntezy związków krzemoorganicznych to badania nad tym procesem są nadal aktualne i prace w tym obszarze cieszą się niemalejącym zainteresowaniem świata naukowego ze względu - o czym już wspomiano - na szczególne walory aplikacyjne tej reakcji mogącej znaleźć zastosowanie (o ile już nie znalazła, ale tu brak mi wiedzy) również w procesach wielkoprzemysłowych.

Sama rozprawa jest w mojej opinii napisana poprawną polszczyzną i choć do oceny aspektów językowych tej czy innych prac nie czuję się jakoś szczególnie kompetentny, to muszę przyznać, że pracę czyta się łatwo i bardzo przyjemnie, choć jest w niej trochę sformułowań kolokwialnych lub niezbyt w moim odczuciu fortunnych. Na przykład używa się pojęcia analiza rentgenograficzna, choć powinno się raczej używać określenia analiza rentgenostrukturalna. Autorka czasami nie odmienia nazwisk niepolskich badaczy jak np. Suzuki (w dopełniaczu powinno być jak mniemam Suzukiego, co zresztą pojawia się w innych fragmentach pracy), ale są to błędy nieliczne i nie mające najmniejszego wpływu na jakość rozprawy. Bardzo nieliczne są także tzw. literówki.

Część graficzna rozprawy, znowu wyłącznie w mojej opinii, jest wykonana atrakcyjnie to znaczy rysunki są klarowne, czytelne i spełniają swoją funkcję tzn. pomagają czytającemu zrozumieć sens/wartość/znaczenie związanych z nimi paragrafów. Moja drobna uwaga jest tylko taka, że niektóre schematy (np. Schemat 68 lub Schemat 77) są raczej rysunkami i tak powinny być podpisane.

Cała praca napisana jest w klasycznej formie składającej się zasadniczo z części literaturowej, opisu prac eksperymentalnych oraz części dyskusyjnej. Dodatkowo umieszczono w pracy fragmenty zawierające (1) wprowadzenie (2) cel pracy, (3) podsumowanie i wnioski, (4) bibliografię, (5) informacje o dorobku naukowym autorki, (6) wykaz skrótów i (7) podsumowanie w wersji anglojęzycznej. W mojej opinii - co chciałbym podkreślić - rozprawa jest bardzo logicznie skonstruowana i podział materiału badawczego na podrozdziały jest bardzo przyjaźnie dla czytelnika uporządkowany. Zdaję sobie sprawę, że jest to odczucie subiektywne, ale mam wrażenie, że dzięki temu rozprawę przeczytałem



nadzwyczaj sprawnie, choć niestety nie przełożyło się to znacząco na czas dostarczenia końcowej wersji mojej recenzji do rąk autorki i promotora. Ubolewam, że nie udało mi się zrobić tego sprawniej, ale mam nadzieję, że nie sprawiłem kłopotu.

W zasadzie nie mam żadnych zastrzeżeń do części literaturowej pracy. Bardzo podoba mi się to, że nie jest ona zbyt obszerna (wielu uprawia tzw. *beefing-up* w celu niezrozumiałego merytorycznie zwiększenia objętości rozprawy) za to obfituje w liczne odnośniki literaturowe (aż 173 z 200 zamieszczonych w pracy), które każdemu zainteresowanemu czytelnikowi pomogą zrozumieć dowolne zagadnienie poruszane w rozprawie. Ta część pracy świetnie wprowadza czytelnika w tematykę badań, których dotyczyć będzie cała rozprawa i właściwie wszystko, co omówiono później w dyskusji wyników zostało zaanonsowane w części literaturowej ocenianej tu rozprawy. Moje merytoryczne pytania (raczej wynikające z ciekawości) czy uwagi do tej części pracy dotyczą:

- 1) na stronie 13. autorka pisze „Metaloidy zawierające pierwiastki z bloku p (...)”. Wydaje mi się, że metaloidy są pierwiastkami i nie mogą zawierać innych,
- 2) na stronie 13 autorka pisze „(...) zwana również reakcją *trans*-silylowania, odkryta w 1984 roku (...). Wydaje mi się, że lepszym sformułowaniem byłoby „opracowana w 1984 roku”,
- 3) na stronie 14 autorka pisze *gem*-1,2-bis(trialkoksylilo)etenu, a wydaje mi się, że jeśli *gem* to powinno być 1,1- (ten zapis jest powielony przynajmniej jeszcze jeden raz w dalszej części tekstu),
- 4) czy jest znana energia, która jest potrzebna (dla dowolnego silatranu), aby przekształcić go z formy *egzo* w formę *endo*? Czy orientuje się Pani jak intensywne były próby otrzymania silatranu w formie *endo*?,
- 5) bardzo ciekawa jest reakcja rozszczepienia eterów organicznych przez jodosilatran (strona 44, Schemat 61). Jakie są warunki tej reakcji?,
- 6) pokazana na Schemacie 70 redukcja ketonów za pomocą 1-wodorosilatranu jest bardzo ciekawa i interesuje mnie, czy gdyby na klatce silatranu umieścić podstawnik (na jednym z



atomów węgla klatki) tak, aby stał się on chiralny, to czy proces byłby wysoce enancjoselektywny. Czy natrafiła Pani w literaturze na takie badania?

Krótki rozdział opisujący cel pracy jest jasny i nie mam żadnych uwag do tej części rozprawy. Jest tu klarownie powiedziane, jakie cele doktorantka chce osiągnąć i jaka jest jej motywacja.

Robiąc spore wrażenie jest dla mnie część doświadczalna. Wydaje się jasne - dla tych, którzy choć trochę zajmują się chemią krzemoorganiczną w Polsce - że poziom ekspertyzy w grupie prof. Marcińca był i jest bez wątpienia ogromny, ale i tak opisane prace badawcze wydają się (od strony eksperymentalnej) bardzo wymagające, co podkreśla trud jaki musiała włożyć doktorantka w tę - w sumie najważniejszą - część pracy doktorskiej.

W wyniku przeprowadzonych prac otrzymano i scharakteryzowano (o ile poprawnie podsumowałem) aż 60 związków, z których (jak pisze sama autorka w podsumowaniu) 54 były dotychczas nieznanne w literaturze. Gdy dodać do tego zapewne wielokrotne syntezy dla szeregu produktów (optymalizacja procesów, zwiększanie wydajności, etc.) to widać, że liczba wykonanych syntez była ogromna.

Przedstawione w części eksperymentalnej opisy tych syntez są jasne i nie pozostawiają wątpliwości, co do tego jak zostały wykonane. Jako syntetyk raczej nie znalazłem wśród nich takich, które budziłyby moje wątpliwości, co do możliwości ich powtórzenia.

Całość wyraźnie pokazuje, że doktorantka dysponuje dobrą znajomością szeregu technik eksperymentalnych, od typowej syntezy organicznej w tym metod izolowania i oczyszczania produktów przez badania spektroskopowe po metody chemii teoretycznej (obliczenia DFT i ich analiza).

Jeśli chodzi o tzw. kuchnię chemiczną, to szczególne wrażenie robi katalityczna część pracy doświadczalnej. Widać duży wysiłek nad opracowaniem ogólnych warunków reakcji katalitycznych, które z opisu zamieszczonego w częściach eksperymentalnej i dyskusyjnej pracy, wydają się - delikatnie rzecz ujmując - chimeryczne. Chodzi mi tu o to, że opracowane

dla reakcji testowej warunki nie dla każdego substratu okazały się korzystne. Nie mam tutaj na myśli zmian substratów od np. mocno wyciągających elektrony na donorowe, bo to byłoby zjawisko typowe, ale często badana reakcja pracuje słabiej dla dwu podobnych substratów (np. dla 2-winylo-naftalenu (86%) i 9-winylo-antracenu (0%)), co jest dziwne. Z tego powodu, choć nie znajduję tego bezpośrednio w tekście, sądzę, że dopracowanie wielu procesów wymagało sporego wysiłku, aby otrzymane związki były czyste, co jest ważne w kontekście jakościowych badań spektroskopowych (czystość widm, etc.). Dodać należy, że niektóre z potencjalnych produktów ubocznych (np. produkt homosprzęgania winylosilatranu) są słabo rozpuszczalne i trzeba być ostrożnym, aby nie dopuścić do ich powstania.

Wszystkie otrzymane związki zostały dobrze scharakteryzowane za pomocą metod spektroskopowych (głównie technik NMR) oraz spektrometrii mas.

Jeśli miałbym poczynić kilka drobnych uwag do tej części materiału, to zastanowił mnie brak dla wielu nowych związków analiz elementarnych. Autorka często opisuje produkty jako np. „krystaliczny osad” lub „białe igły”, co sugerowałoby (ale nie dawało pewności), że produkt jest czysty. Jednak dobrze byłoby potwierdzić to analizą elementarną lub przynajmniej widmami wysoko-rozdzielczej spektrometrii mas, która w połączeniu z „czystymi” widmami NMR daje rękojmię dobrej jakości produktów. I tutaj też drobna uwaga, że w rozprawie nie pokazano widm NMR-owskich, co byłoby wskazane z uwagi na fakt, że nie cały zaprezentowany materiał został opublikowany. Bardzo proszę w tym miejscu, aby w trakcie publicznej obrony doktorantka zaprezentowała przykładowe widma ^1H i/lub ^{13}C NMR dla wybranych produktów. Zwracam jednak uwagę, że w kilku przypadkach udowodniono za pomocą analizy elementarnej, że otrzymuje się analitycznie czyste produkty, co wyraźnie wskazuje na wysoką efektywność badanego procesu katalitycznego.

Drobna uwaga jest też taka, że położenia sygnałów w widmach węglowych NMR podane zostały ze zbyt dużą dokładnością (do 0.01), która nie do końca ma sens zakładając czułość pomiarów widm ^{13}C NMR.



Jeszcze jedna uwaga dotyczy samych widm węglowych (ale też często protonowych). Wydaje mi się, że w niektórych przypadkach można byłoby przypisać poszczególne sygnały do konkretnych atomów w cząsteczce badanego związku. Może nie dla każdego jest to informacja istotna, ale są badacze, którzy analizują np. położenie danego sygnału w zależności od podstawnika, czy rozpuszczalnika i takie dane są dla nich ważne. Sugeruję, aby na przyszłość podejmować takie wysiłki, bo czasami pozwala to na proste wyłapanie błędów (np. nieprawidłowa ilość sygnałów), a nawet na zaobserwowanie ciekawych zjawisk (np. niespodziewane położenie jakiegoś sygnału, czy dziwna multipletowość).

Część dyskusyjna pracy jest podzielona na kilka podrozdziałów, które - o czym już wspominałem - są bardzo logicznie zaplanowane. Pierwszy dotyczy syntezy 1-winylosilatranów, a kolejne podsumowują poszczególne reakcje katalityczne zachodzące, bądź to przy użyciu różnego typu olefin, bądź to funkcjonalizowanych 1-winylosilatranów. Każdy podrozdział dobrze opisuje strategię prac oraz podaje szczegóły procesu i krótko charakteryzuje jego efektywność i warunki dla danej grupy substratów. Nie mam żadnych uwag do tak zaprezentowanych wyników ani do wniosków jakie doktorantka wyciąga na ich podstawie. Należy zgodzić się z tym, że zastosowanie 1-winylosilatranów w reakcjach z olefinami pozwala na efektywne otrzymanie (*E*)-podstawionych alkenylosilatranów i to nie tylko dla związków *C*-winylowych, ale także dla *N*- i *O*-winylo pochodnych organicznych.

Bardzo wartościowe są w mojej opinii badania mechanizmów reakcji sililującego sprzęgania przy użyciu 1-winylosilatranu i 1-allilosilatranu przeprowadzone za pomocą metod teoretycznych oraz eksperymentów stechiometrycznych. Myślę, że można z dużą odpowiedzialnością powiedzieć, że zaproponowany przez doktorantkę mechanizm reakcji jest wiarygodny i dobrze tłumaczy wyniki procesu. Szczególne gratulacje za tę część pracy. Co do pytań/uwag dotyczących dyskusji wyników to:

1) co może być przyczyną niskiej reaktywności 9-winyloantracenu (strona 124 rozprawy). Czy ma to związek z rozpuszczalnością tego związku? Większą zawadą steryczną? Czy może przyczyną jest według Pani jeszcze inna?,



2) czy tworzący się już po 15 minutach (patrz 4.11.1), ale w temperaturze 120 °C dimer 1-winylosilatranu (Schemat 168) nie był produktem ubocznym w reakcjach sililującego sprzęgania prowadzonego z jego użyciem? Jak go separowano od właściwych produktów lub unikano jego powstawania?,

3) wydaje mi się, że opisy badań prowadzonych przy użyciu winylo-POSS-ów powinny być zamieszczone w części eksperymentalnej (otrzymywanie odpowiednich pochodnych). Ale czy udało się wyizolować produkty tej reakcji (mam na myśli silatranowe POSS-y)? One powstawały czasami ze sporą wydajnością. Czy przyczyną nie izolowania tych produktów była niska rozpuszczalność powstającego jako produkt uboczny (*E*)-1,2-bis(silatranoylo)etenu?,

4) czy jest w literaturze (a może w Pani niezaprezentowanych rezultatach) coś co dowodziłoby izomeryzacji allilosilatranu (absolutnie nie podważam tego faktu. On wydaje się bardzo prawdopodobny)?

Podsumowując, w wyniku przeprowadzonych prac otrzymano bogatą serię słabo dotychczas zbadanych silatranów w tym posiadających sfunkcjonalizowany szkielet klatki. Przeprowadzone przez p. mgr B. Sztorch badania nad nowymi układami tego typu - oprócz ich charakterystyki za pomocą technik NMR i MS - zostały uzupełnione o bardzo dokładne badania ich aktywności w procesie katalizowanego związkami rutenu sililującego sprzęgania z różnego typu olefinami. Badania mechanizmu tego procesu zostały wsparte obliczeniami DFT oraz dobrze zaprojektowanymi eksperymentami stechiometrycznymi, co pozwoliło na zaproponowanie logicznego i tym samym bardzo prawdopodobnego mechanizmu tej reakcji. Jest ponadto w przedstawionej mi do recenzji pracy wiele „mniejszych” aczkolwiek bardzo ważnych wyników, do których zaliczyć należy na przykład zbadanie (wstępne) reakcji sprzęgania pomiędzy winylosilatranem, a (1) estrami kwasu winyloboronowego, (2) winylotrietylogermananem, czy (3) winyloheptaalkilo lub winyloheptaenylosilseskwioxanem.



Opisane w rozprawie wyniki zostały już częściowo zaprezentowane w opublikowanej pracy naukowej, która ukazała się w czasopiśmie (*Dalton Transactions*) o zasięgu międzynarodowym. Jak wskazano w rozprawie przygotowane zostały już dwie kolejne prace (jedna znajduje się w recenzji). Warto tutaj podkreślić, że całkowity dorobek publikacyjny autorki rozprawy jest bardzo dobry i obejmuje 11 prac naukowych oraz dwa zgłoszenia patentowe. Autorka rozprawy była (i zapewne dalej jest) bardzo aktywna w prezentowaniu swych wyników na konferencjach naukowych (16 komunikatów).

Konkludując stwierdzam, że w mojej opinii recenzowana (z ogromną przyjemnością) rozprawa p. mgr Bogny Sztorch bez najmniejszych wątpliwości spełnia zwyczajowe i ustawowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Postawione cele pracy zostały według mnie w pełni osiągnięte i z entuzjazmem wnoszę o dopuszczenie p. mgr Bogny Sztorch do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z wyrazami uznania,

dr hab. Sławomir Szafert, prof. UWrocław