

Recenzja pracy doktorskiej Sylwii Kostery

p.t. Katalizowana kompleksami rutenu aktywacja wiązania N-H w aminach w reakcji z winylopodstawionymi związkami krzemu

Praca doktorska Sylwii Kostery wpisuje się w logiczny ciąg prac badawczych zespołu Profesora dr hab. Bogdana Marcińca z Uniwersytetu imienia Adama Mickiewicza w Poznaniu. Dużym osiągnięciem tego zespołu było odkrycie i zbadanie reakcji sililującego sprzęgania. Reakcja ta polega na kondensacji winylo podstawionych połączeń krzemu ze związkami zawierającymi zewnętrzną grupę alkenową z wydzieleniem etylenu. Jest ona katalizowana przez różne kompleksy metali przejściowych, zwłaszcza rutenu. Chociaż formalnie można ją zaliczyć do procesów metatezy, przebiega ona według zupełnie innego mechanizmu polegającego na rozerwaniu wiązania Si-winyli i wiązania C-H drugiego reagenta. Reakcja ta stwarza szerokie możliwości syntez wielu połączeń krzemoorganicznych i można ją rozszerzyć na analogiczne reakcje germanu i boru. Dalsze badania zespołu Profesora Marcińca wykazały, że winylosilany mogą ulegać sililującemu sprzęganiu z silanolami prowadząc do siloksanów. Tym samym okazało się możliwe sililowanie winylosilanem z rozerwaniem wiązania heteroatom-wodór sililowanego reagenta. To odkrycie zainspirowało doktorantkę i jej naukowego opiekuna do studiów nad rozszerzeniem tej koncepcji na sililujące sprzęganie z udziałem rozerwania wiązania azot-wodór.

Zasadniczym celem pracy doktorskiej Sylwii Kostery było zbadanie możliwości syntez II-go i III-cio rzędowych sililoamin w wyniku sililującego sprzęgania winylosilanów z I-szo i II-go rzędowymi aminami. Realizacja tego zamierzenia polegała na wykonaniu wielu doświadczeń preparatywnych, w których doktorantka poddawała reakcji szereg amin z różnymi winylopodstawionymi związkami krzemu wobec różnych kompleksów rutenu jako potencjalnych katalizatorów. Badania te zakończyły się pełnym powodzeniem. Doktorantka wykazała, że stosując odpowiednio dobrany katalizator można z dużą wydajnością i we wielu wypadkach z dużą selektywnością, otrzymać sililoaminy o różnej strukturze. To odkrycie ma duże znaczenie, gdyż prowadzi nie tylko do rozszerzenia sililującego sprzęgania na nowy heteroatom, ale otwiera nową drogę syntez ważnej klasy połączeń krzemoorganicznych, którymi są sililoaminy. Związki te są cennymi reagentami w syntezie organicznej i umożliwiają także otrzymanie wielu związków krzemoorganicznych.

W badaniach syntezy sililoamin Sylwia Kostera poczyniła wiele interesujących i ważnych obserwacji, które znacznie poszerzyły wiedzę o odkrytej przez nią reakcji. Wykazała ona, że zasadniczą rolę odgrywa tu dobór katalizatora. Z przebadanych kompleksów tylko kompleks rutenu II $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ wykazał się aktywnością katalityczną. Między innymi zupełnie nie reaktywny był kompleks o podobnej strukturze, w którym dwa ligandy tricykloheksylofosfinowe zostały zastąpione trzema ligandami trifenylofosfinowymi. Reaktywności amin w tym procesie, jak pokazały to badania doktorantki, w dużym stopniu zależą od ich struktury. Sililowaniu ulegają zarówno aminy I-szo rzędowe jak i II-go rzędowe, alifatyczne i aromatyczne, a także niektóre heterocykliczne, np. piperydyna. Reakcji nie ulegają amidy, silazany i również sililoaminy. Do aminy pierwszorzędowej można więc wprowadzić tylko jedną grupę sililową. Środkami sililującymi mogą być różne winylosilany i silany podstawione w grupie etenowej związanej z krzemem. Daje to możliwość wprowadzania grup aminowych do wielu struktur związków krzemoorganicznych. Szczególnie cenna jest pokazana przez doktorantkę możliwość wprowadzania grup aminowych z blisko teoretyczną wydajnością do klatkowych oligosilseskwioksanów, a wykazana przez nią możliwość aminowania oligosiloksanów mogłaby prowadzić do łatwych do sieciowania aminopodstawionych polisiloksanów. Natomiast pozytywny wynik sprzęgania 1,4-bis(dimetylowinylosililo)benzenu z I-rzędowymi aminami sugeruje możliwość aminowania grup końcowych w polifenylenowinylenach prowadząc do modyfikacji ich własności elektrooptycznych. Wydajność sililowania amin może znacznie obniżyć konkurencyjna reakcja homosprzęgania winylosilanów, która prowadzi zarówno do 1,2-bissililoetenów jak i izomerycznych 1,1-bissililoetenów. Szczególnie wysokie wydajności sililoamin można uzyskać stosując trialkoksywinylosilany.

Sylwia Kostera poświęciła dużo wysiłku w kierunku zbadania mechanizmu odkrytej reakcji. Jako modelowy układ wybrała reakcję sprzęgania winylotrietoksysilanu z etyloaminą. Wybór ten uzasadniała wysoka wydajność i selektywność procesu. Szczegółowe badania tej reakcji pokazały, że zachodzi ona w dwóch etapach. W pierwszym ma miejsce homosprzęganie winylotrietoksysilanu do 1,2-bis(trietoksysililo)etenu, który następnie ulega aminowaniu z wydzieleniem cząsteczki substratu winylotrietoksysilanu. Ulega on dalej homosprzęganiu i aminowaniu prowadząc do wysokiej wydajności sililoaminy. Możliwe przypuszczać, że bissililoeten jest produktem kinetycznym pozostającym w równowadze z winylotrietoksysilanem, który wolniej ulega sprzęganiu z aminą dając sililoaminę jako produkt termodynamiczny. Temu przeczą jednak wyniki doktorantki, która wykazała, że produkt homosprzęgania przy wysokim stopniu konwersji winylosilanu jest jedynym produktem w układzie reakcyjnym po 3 godzinach reakcji, a po 24 godzinach występuje tylko sililoamina. Byłbym w pełni usatysfakcjonowany, gdyby doktorantka wyjaśniła dlaczego wiązanie krzem-węgiel łatwiej rozpada się w procesie sililującego sprzęgania w bissililowinylenie jak w winylosilanie i czy taki mechanizm funkcjonuje także w innych badanych przez nią reakcjach tworzenia sililoamin.

Dalszym krokiem w kierunku poznania mechanizmu sililującego sprzęgania amin z winylosilanami była seria doświadczeń mających na celu zrozumienie działania katalizatora. Obejmowały one badania reakcji katalizatora z aminą oraz stechiometrycznego układu reakcyjnego, w którym występują: deuterowana amina, winylosilan i katalizator. Doktorantka otrzymała szereg cennych informacji o przebiegu odkrytej przez nią reakcji. Aktywna forma katalizatora powstaje w wyniku addycji aminy do centrum metalicznego z odejściem fosfinowego ligandu, co tworzy wakancję, do której może przyłączać się substrat winylowy albo winylenowy dając początek cyklowi katalitycznemu. Zastosowanie deuterowanej aminy pozwoliło zaobserwować wymianę wodoru między aminą i tworzącą się w procesie olefiną. Na podstawie wyników tych badań doktorantka zaproponowała dokładny mechanizm reakcji, który wyjaśnia tworzenie wszystkich jej produktów. Obejmuje on dwa cykle katalityczne z tworzeniem 11 nietrwałych produktów pośrednich. Mechanizm zawiera elementy spekulacji, ale jest logiczny i w zasadzie zgodny z aktualną wiedzą na temat katalizy metalami przejściowymi. W tym miejscu miałbym tylko jedną uwagę. Bezpośrednie przejście od kompleksu 4 do kompleksu 5 wydaje się mało prawdopodobne. Nie widzę tu „siły napędowej” tej przemiany zachodzącej poza centrum metalicznym. Atom azotu z formalnym ładunkiem plus nie może efektywnie oddziaływać z krzemem, a proton od azotu nie może być łatwo przeniesiony na α -atom węgla. Przemiana kompleksu 4 w kompleks 5 może odbywać się etapowo z przeniesieniem protonu na metal, po czym następuje przeniesienie grupy sililowej na azot i następnie protonu do α -węgla.

Sylvia Kostera wykonała także wstępne badania nad możliwością rozszerzenia reakcji aminowania winylosilanów na ich germanylowe analogi. Doświadczenia te zakończyły się powodzeniem i stanowią dobry punkt wyjścia do szerszych badań nad sprzęganiem związków winylogermanowych z aminami.

Ważnym odkryciem Sylwii Kostery dokonany w trakcie realizacji badań nad sililowaniem amin winylosilanami była nowa reakcja dysproporcjonowania amin I-szo i II-go rzędowych. Prowadzi ona do zwiększenia rzędowości aminy i wydzielenia amoniaku. Znane wcześniej syntezy amin prowadzące do zwiększenia ich rzędowości były etapowe, np. utlenianie amin do imin a następnie ich redukcja do aminy o wyższej rzędowości. Odkryta przez doktorantkę reakcja daje możliwość wykonania tej syntezy w jednym etapie, dlatego może mieć ona znaczenie w chemii amin. Szersze badania tego procesu stanowią drugą część pracy doktorskiej Sylwii Kostery. Jak wykazała to doktorantka, odkryta reakcja jest katalizowana przez szereg kompleksów rutenu, chociaż najbardziej aktywny okazał się ten sam kompleks, który promował reakcję sililującego sprzęgania winylosilanów z aminami. Dysproporcjonowaniu ulega szereg alifatycznych amin I-szo i II-go rzędowych. Nie ulegają jej klasyczne aminy aromatyczne, np. anilina, ale ulega jej benzyloamina. Przeszkodę w reakcji może stanowić efekt steryczny podstawników przy azocie. W wyniku tej reakcji można także otrzymać aminy z mieszanymi podstawnikami, jeżeli reakcji jest poddana mieszanina amin.

Szersze badania doktorantki miały na celu poznanie mechanizmu tej nowej reakcji dysproporcjonowania amin. W tym celu wykonała ona szereg doświadczeń tej reakcji używając dietyloaminy i dibenzylaminy jako modelowych substratów przy katalitycznych i stechiometrycznych stężeniach katalizatora. Przebieg reakcji w czasie był śledzony za pomocą zmian w widmach protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu węglowego. W oparciu o wyniki tych badań uzupełnione studiami literaturowymi katalizowanych kompleksami rutenu reakcji N-alkilowania amin autorka zaproponowała mechanizm reakcji. Mechanizm ten dla katalizatora $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ jest przedstawiony na schemacie 121. Obejmuje on logiczny cykl reakcji zapoczątkowany utleniającą addycją aminy do metalu i redukcyjną eliminacją chlorowodoru aminy wraz z utleniającą addycją drugiej cząsteczki aminy do centrum metalicznego. Następnie zamknięty cykl 6-ciu reakcji prowadzi do tworzenia III-rzędowej aminy z addycją nowej cząsteczki substratu. Doktorantka mechanizm ten uogólnia na wszystkie stosowane katalizatory, gdyż może przypuszczać, że cykle katalityczne są analogiczne.

Wszystkie doświadczenia zostały wykonane starannie z zastosowaniem zaawansowanych metod analitycznych i preparatywnych. Były one trudne do wykonania ze względu na konieczność izolowania badanych układów od wpływu tlenu, wilgoci i CO_2 z atmosfery oraz operowania małymi ilościami drogich odczynników. Należy podkreślić, że autorka starała się wszechstronnie zbadać odkryte przez siebie reakcje i dostarczyła o nich wiele cennych informacji. Wszystkie otrzymane w tej pracy związki były charakteryzowane tylko metodami spektroskopowymi. W przypadku nowych związków należało jednak przedstawić ich pełniejszą charakterystykę, a w przypadku związków które były już otrzymane wcześniej, podać odpowiedni odnośnik do literatury.

Praca Sylwii Kostery jest napisana w sposób jasny i przejrzysty ładnym językiem. Jest ona bogato ilustrowana rysunkami używanych aparatów analitycznych i aparatury stosowanej w preparatyce. Otrzymane wyniki są przedstawione systematycznie w postaci tabel. Dyskusja wyników prowadzona jest w sposób jasny, a dobrze wykonane rysunki i schematy ułatwiają jej zrozumienie. Wyjątek stanowi rysunek 20 na stronie 109, który nie jest zgodny z opisem widm ^{13}C NMR. Wnioski wyciągane przez autorkę są logiczne i dobrze uzasadnione wynikami wykonanych doświadczeń. Praca jest zaopatrzona w obszerną część literaturową napisaną w oparciu o ponad 200 cytowanych prac. Stanowi ona bardzo dobre wprowadzenie do opisu wyników badań doktorantki i jest cennym źródłem wiadomości na temat zagadnień związanych z pracą. Część poświęcona sililoaminom mogłaby być artykułem przeglądowym ogłoszonym w czasopiśmie o światowym obiegu.

Ilość błędów i niedokładności w opisie pracy jest niewielka i w niczym nie umniejsza jej dużej wartości. Ich przykłady przytaczam tutaj z obowiązku recenzenta: W schematach 2, 4 i 6

– występują niewłaściwe współczynniki. W schematach 15 i 20 brak N_2 , a w schemacie 17 ze związku cyklicznego odpada $PhCH=CH_2$ nie $-PhCH=NPh-$. Na str. 41 wiersz 3 powinny być alkinosilany a nie alkenylosilany. Na dole schematu 65 powinno być $[Ru]-ER'_3$. Na str. 63 wiersz 14 jest odniesienie do schematu 80a, którego w tekście nie ma. Na tej samej str. wiersze 2 i 3 od dołu powinno być N-benzylidenoiminy nie N-benzylidenoaminy, a na str. 65 wiersz 4 iminy nie enaminy, podobnie na str. 67 wiersze 2 i 4 powinno być N,N-alkilidenoalkiloiminy nie N,N-alkilidenoalkiloaminy. Na str. 68 wiersz 3 powinno być uwodornienie. Na str. 104 wiersz 2 i 3 napisano amina czwartorzędowa – takiej nie ma, ale może być czwartorzędowa sól amoniowa.

Sylwia Kostera wykonała pracę doktorską, która jest bardzo wartościowym wkładem w chemię związków krzemu i w chemię amin. Odkryła ona i wszechstronnie zbadała dwie ważne reakcje chemiczne, które mogą służyć do syntez wielu połączeń organicznych i krzemoorganicznych. Dowiodła ona, że jest dojrzałym pracownikiem naukowym zdolnym do rozwiązywania trudnych problemów w chemii. Jestem przekonany, że Sylwia Kostera zasługuje w pełni na otrzymanie stopnia doktora nauk chemicznych. **Przedstawiona mi do oceny praca Sylwii Kostery całkowicie spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim. Wnioskuje więc o uznanie pracy doktorskiej Sylwii Kostery jako podstawy do nadanie jej stopnia doktora nauk chemicznych.**

Uważam również, że praca Sylwii Kostery powinna być wyróżniona ze względu na jej odkrywczy charakter, istotny wkład w chemię krzemoorganiczną i syntezę organiczną oraz jasny i systematyczny sposób przedstawienia jej wyników.

