



Poznań, 17-04-2013

Dr hab. Violetta Patroniak, prof. UAM

Ocena pracy doktorskiej mgr Beaty Marii Powały zatytułowanej „Reaktywność sililoacetylenów w obecności alkilidenowych kompleksów rutenu typu Grubbsa”

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr Beaty Marii Powały stanowi podstawę w procedurze uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych. Praca wykonana pod kierunkiem dr hab. Cezarego Pietraszuka, profesora nadzwyczajnego Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, jest kontynuacją i rozszerzeniem problematyki badawczej, rozwijanej intensywnie i efektywnie w ostatnich latach dotyczącej zastosowań dobrze zdefiniowanych katalizatorów metatezy olefin w syntezie organicznej. Zasadniczym celem pracy było zbadanie reaktywności katalizatora Grubbsa pierwszej generacji i analogicznych kompleksów bis(fosfinowych) wobec wybranych sililoacetylenów. Drugim celem pracy była optymalizacja warunków przebiegu procesu metatezy krzyżowej sililoacetylenów z olefinami oraz badania transformacji monopodstawionych alkinów w obecności alkilidenowych kompleksów rutenu.

Część literaturowa jest w założeniu podporządkowana wspomnianym celom pracy, składa się z 3 rozdziałów (44 strony) i wskazuje na dobrą znajomość literatury przedmiotu (99 pozycji). Pierwszy rozdział zatytułowany „Dobrze zdefiniowane rutenowe katalizatory metatezy olefin” pełni rolę wstępu. Drugi rozdział opisuje kompleksy winyloalkilidenowe rutenu i ich aktywność w reakcjach metatezy olefin. W następnym doktorantka omawia reakcje metatezy enynów, metatezy krzyżowej sililoacetylenów z olefinami oraz inne reakcje katalityczne i niekatalityczne przebiegające w obecności katalizatorów rutenowych. Część literaturowa, podobnie jak i cała praca napisana jest jasnym i zwięzłym językiem, stanowi dobre wprowadzenie czytelnika do realizowanej przez doktorantkę problematyki.

Poszukiwanie nowych efektywnych układów katalitycznych w metatezie olefin zostało przedstawione w części doświadczalnej.

W pierwszej części programu badawczego doktorantka skoncentrowała się na badaniach reaktywności sililoacetylenów wobec katalizatora Grubbsa pierwszej generacji oraz



analogicznych bis(fosfinowych) kompleksów alkilidenowych rutenu. Przeprowadzono reakcje sililoacetylenów w obecności równomolowych ilości odpowiedniego katalizatora. Przebieg syntez monitorowano analizując widma wodorowe NMR oraz widma masowe GC-MS. Otrzymane wyniki wskazują na wysoką efektywność przemiany prowadzącej w obecności wody, alkoholi czy fenolu dostarczających niezbędnego protonu o właściwościach kwasowych do powstawania kompleksów winyloalkilidenowych i odpowiednio disiloksanu, alkoksylanu lub aryloksylanu. Poprzez dodanie niewielkich ilości D_2O do układu reakcyjnego określono rolę wody i zaobserwowano, analizując widma spektroskopowe 1H NMR, obecność deuteru wyłącznie przy atomie węgla w pozycji $C\alpha$ w kompleksie winyloalkilidenowym. Pozwoliło to na zaproponowanie mechanizmu przebiegu reakcji.

Druga część badań obejmowała syntezę i charakterystykę spektroskopową siedmiu kompleksów winyloalkilidenowych rutenu, w tym pięciu zupełnie nowych. Otrzymano monokryształy jednego z nich oraz wyjściowego kompleksu alkilidenowego i rozwiązano ich struktury krystaliczne.

Trzecią część eksperymentów stanowiły badania aktywności katalitycznej siedmiu otrzymanych kompleksów o wzorze ogólnym $[RuCl_2(=CHCH=CHR)(PCy_3)_2]$. Wykonano szereg testów katalitycznych wykorzystując reakcje takie jak: cyklizacja metatetyczna diallilomalonianu dietylu czy polimeryzacja metatetyczna z otwarciem pierścienia *cis,cis*-1,5-cyklooktadienu. Dla każdej reakcji wyznaczono metodą graficzną obserwowaną stałą szybkości reakcji k_{obs} . Szerokie spektrum przeprowadzonych reakcji pozwoliło na porównanie właściwości katalitycznych przebadanych kompleksów. Zaobserwowano, że aktywność katalityczna większości kompleksów winyloalkilidenowych była porównywalna do aktywności analogów alkilidenowych. Ponadto w temp. $25^\circ C$ dla reakcji polimeryzacji metatetycznej z otwarciem pierścienia 1,5-cyklooktadienu, katalizowanych kompleksami winyloalkilidenowymi zaobserwowano okres indukcji, co tłumaczy się inertnością liganda fosfinowego. W celu eliminacji okresu indukcji przeprowadzono reakcje testowe w podwyższonej do $40^\circ C$ temperaturze bądź poprzez dodanie do układu reakcyjnego aktywatora – CuCl.

Czwarta część programu badawczego tj. określenie warunków efektywnego przebiegu reakcji metatezy krzyżowej (trietylsililo)acetyleny z 1-decenenem w obecności pięciu alkilidenowych kompleksów rutenu stała się podstawą dla doktorantki do wyciągnięcia wniosku, iż najskuteczniejszy w tym procesie jest katalizator Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji. Zastosowano go w metatezie krzyżowej szeregu sililoacetylenów z 1-decenenem oraz 1-oktenu, co potwierdziło, że reakcja jest metodą selektywnej transformacji 1-alkenów prowadzącą do tworzenia się oczekiwanego produktu - izomeru *E*. W kolejnych testach doktorantka zbadała



możliwość efektywnego przebiegu reakcji metatezy krzyżowej sililoacetylenów z α,ω -dienami. Reakcja testowa (trietylosililo)acetyleny z 1,5-heksadienem w obecności pięciu wybranych katalizatorów wykazała, iż znaczącą konwersję zaobserwowano jedynie w obecności katalizatorów Grubbsa i Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji. Przeprowadzone badania katalityczne metatezy krzyżowej szeregu sililoacetylenów z 1,5-heksadienem i 1,9-dekadienem w obecności katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji wykazały wysokowydajny i selektywny przebieg reakcji prowadzącej do utworzeniu izomeru *E* odpowiednich 2-sililopodstawionych trienów. Zbadano również wpływ etylenu na wydajność i selektywność reakcji metatezy krzyżowej acetylenów z olefinami. Stwierdzono, że reakcja prowadzona w obecności etylenu charakteryzuje się wyższą stereoselektywnością, co jest zgodne z danymi literaturowymi dla analogicznych przekształceń. Na podstawie wyników testów katalitycznych opracowano efektywne procedury syntezy nieopisanych dotąd w literaturze dwóch pochodnych 1,3-dienów oraz dwóch pochodnych trienów, które scharakteryzowano spektroskopowo.

Ostatnim opisanym, niezwykle istotnym, etapem badawczym podjętym przez doktorantkę było znalezienie warunków umożliwiających wysokowydajną i selektywną dimeryzację monopodstawionych acetylenów przebiegająca w obecności alkilidenowych kompleksów rutenu. Testy katalityczne przeprowadzono z użyciem (*tert*-butylodimetylosililo)acetyleny w obecności sześciu alkilidenowych kompleksów rutenu. Wysokowydajny i selektywny przebieg reakcji zaobserwowano w obecności katalizatora Grubbsa drugiej generacji. Testy z innymi monopodstawionymi acetylenami umożliwiły po raz pierwszy wysokowydajną, regio- i stereoselektywną reakcję dimeryzacji sililo- i aryloacetylenów w obecności katalizatora Grubbsa drugiej generacji – tworzenie się izomeru *Z*. Na podstawie wyników testów katalitycznych opracowano efektywne procedury syntezy wybranych sześciu sprzężonych enynów zawierających grupy sililowe lub aryłowe. W świetle uzyskanych wyników, być może celowe byłoby także sprawdzenie aktywności katalitycznej katalizatora Grubbsa drugiej generacji w procesach kodimeryzacji, które mogłyby prowadzić do uzyskania niesymetrycznie podstawionych enynów.

Praca doktorska kończy się rozdziałem „Podsumowanie pracy i wnioski”. Autorka koncentruje się na przedstawieniu osiągnięć w badaniu reaktywności katalizatorów rutenowych typu Grubbsa, które wyrażają się przede wszystkim znaczącymi elementami nowości naukowej, do których zaliczam:

- Opracowanie nowej, wydajnej metody syntezy bis(fosfinowych) kompleksów winyloalkilidenowych rutenu



- Zaproponowanie mechanizmu reakcji kompleksów alkilidenowych rutenu z sililoacetylenami na podstawie badań reakcji stechiometrycznych oraz testów z użyciem reagentów znaczonych deuterem.
- Odkrycie regio- i stereoselektywnej reakcji dimeryzacji sililo- i arylopodstawionych acetylenów w obecności katalizatora Grubbsa drugiej generacji, a w konsekwencji opracowanie nowej, efektywnej metody syntezy dipodstawionych (Z)-enynów z terminalnych alkinów.
- Określenie warunków selektywnej reakcji metatezy krzyżowej sililoacetylenów z 1-alkenami i α,ω -dienami.

Doktorantka nie ustrzegła się drobnych usterek, np. wielokrotnie używa żargonowego sformułowania „przy węglu” zamiast „przy atomie węgla”, czy „chlerek metylenu” zamiast „dichlorometan”. Wątpliwości budzi także nazwa systematyczna związku 74. Nie mają one jednak żadnego wpływu na jakość dysertacji.

Reasumując, chciałabym podkreślić, że podjęte przez mgr Beatę Marię Powalę badania dotyczą aktualnej problematyki w jednej z najprężniej rozwijających się dziedzin współczesnej nauki – katalizie homogenicznej. Praca przynosi twórcze rozszerzenie tematyki zespołu dr hab. Cezarego Pietraszuka, prof. UAM, a uzyskane wyniki są przedmiotem 1 publikacji w specjalistycznym, renomowanym czasopiśmie o cyrkulacji międzynarodowej jakim jest *Dalton Transaction* (ponadto doktorantka jest współautorką 2 innych publikacji z Listy Filadelfijskiej, które nie wchodzą w obszar tematyki rozprawy doktorskiej). Jestem przekonana, że liczne, dotychczas niepublikowane wyniki zamieszczone w pracy doktorskiej mogą być częścią następnych publikacji w dobrych i bardzo dobrych czasopismach.

Z przyjemnością stwierdzam, że cele postawione przez Doktorantkę zostały w pełni osiągnięte, a sukces ten jest oparty o ogromną pracę włożoną przez Autorkę w proces badawczy. Chciałabym podkreślić precyzję w rozwiązywaniu postawionych problemów naukowych. Zastosowany warsztat badawczy i sposób przedstawienia wyników dowodzi dużej biegłości doświadczałnej i znajomości nowoczesnej chemii metaloorganicznej.

Przedstawiona mi do oceny praca doktorska zatytułowana „Reaktywność sililoacetylenów w obecności alkilidenowych kompleksów rutenu typu Grubbsa” spełnia wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Tytule i Stopniach Naukowych, wobec czego przedkładam wniosek o dopuszczenie mgr Beaty Marii Powalę do dalszych etapów przewodu



doktorskiego. Ponadto, uwzględniając wysoką, wyrażoną w niniejszej recenzji ocenę, wnoszę o rozważenie wyróżnienia pracy.

Patroniak

Poznań, 2013-04-17