



Wrocław 12.04.2013

*Prof. dr hab. Anna M. Trzeciak*

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

Pani mgr Beata Maria Powała przedstawiła rozprawę doktorską wykonaną pod opieką promotorską dr hab. Cezarego Pietraszuka, profesora UAM. Praca dotyczy ważnej i aktualnej tematyki z zakresu chemii metaloorganicznej i katalizy, a w szczególności katalizatorów rutenowych, które ze względu na swoje atrakcyjne właściwości są od kilku lat przedmiotem zainteresowania wielu grup badawczych. Jako obiekt badań mgr B. Powała wybrała katalizatory typu Grubbsa z zamiarem znalezienia dla nich nowych zastosowań w katalitycznych procesach syntezy organicznej.

Uważam, że temat rozprawy został wybrany trafnie zarówno z punktu widzenia badań podstawowych jak i potencjalnych zastosowań praktycznych, które mogą znaleźć w przyszłości opracowane w trakcie badań procedury syntetyczne. Ponadto, należy podkreślić, że znalezienie nowych, nieeksplorowanych jeszcze tematów w obszarze bliskim metatezy i katalizatorów rutenowych wymagał bardzo dobrego rozeznania w literaturze. Po uhonorowaniu w 2005 r. Nagrodą Nobla prof. Y. Chauvin, R.H. Grubbsa i R. Schrocka zainteresowanie reakcją metatezy bardzo wzrosło i mogłoby się wydawać, że wszystkie jej aspekty zostały już zbadane. Jednak mgr B. Powała dostrzegła, że katalizatory alkilidenowe rutenu były tylko sporadycznie stosowane w reakcjach transformacji acetylenów i ten właśnie obszar postanowiła zgłębić.

Praca składa się z trzech głównych części – literaturowej, doświadczalnej oraz rozdziału wyniki badań i ich omówienie. Ponadto w pracy znajdują się także krótkie rozdziały jak wprowadzenie, cel pracy oraz podsumowanie pracy i wnioski.

W części literaturowej na 42 stronach omówiono katalizatory rutenowe z ligandami alkilidenowymi, czyli kolejne generacje katalizatorów Grubbsa, znanych najbardziej jako

świetne katalizatory reakcji metatezy olefin. Z kolei kompleksy winyloalkilidenowe, znane między innymi jako związki pośrednie w procesie metatezy, mogą być zsyntezowane różnymi metodami, na przykład w reakcji kompleksu alkilidenowego z odpowiednim acetylenem. Szczegółowe omówienie tych metod zamieszczone w części literaturowej jest dobrze uzasadnione faktem, że reakcje tego typu miały być przedmiotem badań Doktorantki. Także przydatny i logicznie związany z tematyką planowanych badań jest przegląd reakcji związków acetylenowych katalizowanych przez kompleksy rutenu.

W części doświadczalnej, stosownie do zawartości pracy, zamieszczone są informacje dotyczące sposobu przygotowania reagentów oraz syntez związków wyjściowych.

Rozdział 5, wyniki badań i ich omówienie, rozpoczyna się od opisu badań reakcji kompleksów alkilidenowych z sililoacetylenami. Nieoczekiwanie okazało się, że produkt reakcji jest inny od oczekiwanego ponieważ nie zawiera grupy trimetylosililowej w ligandzie alkilidenowym. Ta interesująca obserwacja stała się inspiracją do podjęcia wnikliwych badań. W rezultacie pomysłowo zaplanowanych i starannie przeprowadzonych eksperymentów mgr B. M. Powała ustaliła, że kluczową rolę w przebiegu procesu odgrywa woda, ewentualnie alkohol lub fenol. Zaproponowała także logiczny mechanizm reakcji kompleksów benzyliidenowych z sililoacetylenem prowadzących do związków winyloalkilidenowych rutenu. Według nowej, opracowanej przez siebie metodyki otrzymała siedem różnych kompleksów zawierających w sferze koordynacyjnej różne ligandy winyloalkilidenowe, a także  $PCy_3$  i ligandy chlorkowe. Budowę produktów reakcji mgr B. Powała scharakteryzowała metodami spektroskopowymi, a w dwóch przypadkach także krystalograficznie. Pięć z tych związków otrzymano po raz pierwszy.

Kolejnym etapem badań było sprawdzenie aktywności katalitycznej kompleksów winyloalkilidenowych. Za dobry pomysł uważam równoległe przeprowadzenie testów dla analogicznych kompleksów benzyliidenowych, ponieważ w ten sposób można ocenić wpływ liganda winyloalkilidenowego na przebieg reakcji. W reakcji metatezy z zamknięciem pierścienia diallilomalonianu dietylu nie ujawnił się pozytywny wpływ tego liganda, a wyniki były podobne a nawet gorsze niż z kompleksem benzyliidenowym. Z przedstawionych wykresów można wnioskować, że przynajmniej niektóre kompleksy ulegają dezaktywacji podczas reakcji, jednak to zagadnienie nie stało się przedmiotem badań.

W drugiej testowej reakcji, metatetycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia, kompleksy winyloalkilidenowe okazały się mniej aktywne i na przykład w temperaturze

25°C działały z wyraźnym okresem indukcji, który nie występował dla katalizatorów alkilidenowych. Mgr B. Powała założyła, że reakcja będzie wolniej ponieważ mniejsza jest szybkość dysocjacji fosfiny i zaradziła temu problemowi wprowadzając do układu CuCl. Faktycznie, w obecności CuCl konwersja wyraźnie wzrosła. W tym miejscu interesująca byłaby refleksja nad powodami, które utrudniają dysocjację fosfiny w kompleksie winyloalkilidenowym. Zapewne odpowiedzi można poszukiwać analizując parametry strukturalne obu typów kompleksów.

Trzecią badaną reakcją była metateza krzyżowa sililoacetylenów z olefinami w której użyto katalizator Grubbsa i Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji. Do uzyskania wysokich wydajności reakcji wykorzystano znaną w literaturze modyfikację polegającą na prowadzeniu reakcji w atmosferze etylenu. Wnikliwa analiza produktów wykonana przez Doktorantkę pozwoliła zauważyć, że reakcji metatezy krzyżowej acetyleny z olefiną towarzyszy dimeryzacja acetyleny. Ta obserwacja stała się to pretekstem do podjęcia dokładniejszych badań tej reakcji, które wykonano dla (tert-butylo-dimetylosililo)acetyleny z katalizatorem Grubbsa drugiej generacji. Wybór katalizatora okazał się tu kluczowy, ponieważ katalizator Grubbsa pierwszej generacji nie był aktywny w tej reakcji. Na podstawie danych literaturowych zaproponowano mechanizm reakcji, jednak nie udało się go zweryfikować doświadczalnie i jedynym konkretnym wnioskiem było stwierdzenie rozkładu katalizatora. Mimo to badania doprowadziły do opracowania wysoko wydajnych procesów dimeryzacji niepodstawionych acetylenów. Większość tych związków była otrzymana wcześniej innymi metodami, więc ciekawe byłoby wskazanie zalet nowej metody w stosunku do znanych procedur.

Praca napisana jest jasno, nie ma w niej istotnych błędów edytorskich. Jedynie w rozdziale 5.3.2. błędnie podano dane kilku widm NMR, gdzie m.in. nie zgadzają się liczby protonów w niektórych grupach. Ponadto prezentacja danych NMR nie jest ujednolicona w pracy, niektóre sygnały są przypisane odpowiednim grupom a inne nie, a oznaczenia takich samych grup protonów wyglądają różnie.

Jeśli chodzi o układ pracy to uważam, że opis syntez i dane fizykochemiczne kompleksów winyloalkilidenowych oraz produktów organicznych powinny znajdować się w części doświadczalnej. Natomiast w części prezentującej wyniki warto było poświęcić więcej miejsca na przedstawienie zalet nowych procedur syntetycznych, opracowanych w ramach tej pracy.

Podsumowując stwierdzam, że mgr Beata Maria Powała opracowała szereg nowych, wydajnych i selektywnych metod syntezy związków organicznych przy użyciu katalizatorów Grubbsa. Tym samym wykonane badania przyczyniły się do istotnego poszerzenia wiedzy na temat tych katalizatorów i możliwości ich zastosowań w syntezie organicznej. Bardzo wysoko oceniam opracowanie oryginalnej metody syntezy bis(fosfinowych) kompleksów winyloalkilidenowych rutenu, a szczególnie wyjaśnienie mechanizmu tej reakcji. Te wyniki zostały już opublikowane w Dalton Transactions.

Nie mam wątpliwości, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska spełnia wszystkie wymagania sformułowane w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z 14 marca 2003* i odpowiednich rozporządzeniach i wnioskuję o dopuszczenie mgr Beaty Marii Powały do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Wniewala*