

Szczecin, 28.05.2018

dr hab. Jacek Sośnicki, prof. nadzwyczajny
Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej

Recenzja pracy doktorskiej mgr Sylwii Ostrowskiej zatytułowanej „**Nowe N-heterocykliczne karbenowe kompleksy palladu – synteza, struktura, reaktywność i aktywność katalityczna**”

Przedstawiona mi do oceny praca doktorska Pani mgr Sylwii Ostrowskiej została wykonana w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej, na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod promotorską opieką prof. dr hab. Cezarego Pietraszuka, którego aktywność naukowa koncentruje się na zagadnieniach związanych z syntezą katalizatorów metali przejściowych oraz badaniem ich aktywności katalitycznej. Praca doktorska jest realizowana właśnie w tym obszarze i dotyczy eksplorowanej przez wiele grup badawczych na świecie homogenicznej katalizy metaloorganicznej z zastosowaniem związków palladu z karbenowymi ligandami *N*-heterocyklicznymi, które dzięki swoim właściwościom ciągle zyskują na znaczeniu w tworzeniu nowych aktywnych katalizatorów. Mimo wielu działań w tej dziedzinie w literaturze naukowej nie opisano dotychczas wpływu ligandów anionowych (innych niż chlorkowych) na aktywność katalityczną *N*-heterocyklicznych, karbenowych kompleksów palladu, dlatego też celem pracy doktorskiej była synteza nowych kompleksów palladu zarówno z *N*-heterocyklicznymi ligandami karbenowymi, jak i z zawierającymi ligandy anionowe, takie jak HO⁻, F⁻, Cl⁻, H₃CCOO⁻ oraz F₃CCOO⁻. Równorzędnym celem pracy było zbadanie właściwości katalitycznych otrzymanych katalizatorów w reakcjach Suzukiego-Miyaura, Sonogashiry, Hecka oraz w procesie dimeryzacji monopodstawionych acetylenów. Tematyka rozprawy, która dobrze wpisuje się w zainteresowania promotora, jest zatem bardzo atrakcyjna z naukowego i aplikacyjnego punktu widzenia, gdyż uzyskane wyniki mogą w sposób znaczący pogłębić dotychczasową wiedzę w dziedzinie katalizy, ale także doprowadzić do znalezienia nowych, znacząco udoskonalonych układów katalitycznych o potencjalnym zastosowaniu w syntezie organicznej. Należy ponadto podkreślić, że badania dotyczące dysertacji zostały częściowo

sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu **PRELUDIUM, Nr. projektu: UMO 2013/11/N/ST5/01612.**

Oceniana rozprawa doktorska została przedstawiona na 269 stronach. Pod względem formalnym ma układ klasyczny i zawiera wszystkie elementy charakteryzujące poprawnie przygotowane dysertacje. W jej skład wchodzi następujące elementy: streszczenie, wykaz stosowanych skrótów, wprowadzenie, część literaturowa, cel pracy, omówienie wyników, część eksperymentalna, podsumowanie i wnioski, spis literatury, spis rysunków, schematów i tabel. Do pracy został dołączony 4-stronicowy rozdział dotyczący dorobku naukowego Doktorantki.

Dokonując przeglądu literaturowego Doktorantka poruszyła istotne zagadnienia związane z tematem pracy. W pierwszych dwóch rozdziałach przedstawiła obszerne kompendium wiedzy na temat struktury, właściwości i syntezy N-heterocyklicznych ligandów karbenowych oraz ich zastosowania w chemii koordynacyjnej i katalizie, a także na temat syntezy karbenowych kompleksów palladowych. W trzeciej części pracy Pani mgr Ostrowska omówiła zastosowanie karbenowych kompleksów palladu w reakcjach sprzęgania, ze szczególnym uwzględnieniem reakcji sprzęgania Suzukiego-Miyaura, reakcji sprzęgania Sonogashiry oraz dimeryzacji terminalnych acetylenów. Omawianym reakcjom towarzyszą prawidłowo przedstawione mechanizmy reakcji. Cytowana bibliografia dotycząca tej części rozprawy uwzględnia najważniejsze publikacje i prace przeglądowe związane z omawianą tematyką. Moim zdaniem wybór zagadnień jest w pełni uzasadniony i bardzo dobrze współgra z tematem rozprawy doktorskiej, a ponadto bardzo dobrze wprowadza czytelnika w jej główne zagadnienia. Część literaturowa świadczy o bardzo swobodnym poruszaniu się Doktorantki w obszarze aktualnej wiedzy w ramach tematu dysertacji.

Ocenijąc część omawiającą wyniki badań przedstawionej na 80 stronach (z pojedynczą spacją) stwierdzam, że postawione cele zostały zrealizowane z dużym nadstatkiem i to na najwyższym poziomie naukowym. Wyniki badań Doktorantka przedstawiła w sposób bardzo szczegółowy, logiczny i spójny, opisując kolejne etapy działania w realizacji postawionych celów, w rozwiązywaniu napotkanych problemów, wyjaśnianiu zaobserwowanych zjawisk oraz w analizowaniu mechanizmów katalizowanych reakcji. Niezaprzeczalną wartością tych badań jest powszechnie stosowana bardzo pracołonna optymalizacja warunków reakcji, co w efekcie przyniosło pozytywny wynik w

postaci otrzymania docelowych katalizatorów oraz produktów reakcji sprzęgania z wysokimi wydajnościami. W sferze analitycznej Doktorantka umiejętnie skorzystała z właściwie dobranych, nowoczesnych metod analitycznych, włączając analizę rentgenostrukturalną, spektroskopię NMR oraz analizy wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego, a także metodę HR-MS. Pokazane struktury rentgenograficzne, widma ^1H NMR i obrazy TEM bardzo uwiarygodniają i podnoszą wartość opisową tych badań. Jedyna uwaga krytyczna dotyczy pominięcia w wielu widmach ^1H NMR integracji sygnałów rezonansowych, co nieco utrudnia interpretację widm. Mimo, że jest to bardzo obszerna część dysertacji czyta się ją bardzo dobrze, - można by rzec - niczym powieść eksploracyjno-przygodową, w której jasno zarysowano cel wędrówki i obiekt eksploracji, a główny wątek obfituje w ciekawe i nie do końca przewidziane wydarzenia. Wszystko to powoduje, że po przeczytaniu kolejnych stron z niecierpliwością czeka się na kolejne „przygody”.

Uważam, że najważniejszym, wręcz spektakularnym osiągnięciem pracy jest otrzymanie czterech nowych N-heterocyklicznych kompleksów palladu(II) z ligandami hydroksylowymi, które charakteryzują się bardzo dużą aktywnością katalityczną (przy zastosowaniu minimalnej ilości katalizatora około 1 ppm) i umożliwiają sprzęganie mało aktywnych chlorków arylowych w reakcji krzyżowego sprzęgania Suzukiego-Miyaura, i które także ułatwiają reakcje sprzęgania Sonogashiry bez konieczności stosowania soli miedzi i amin. Dodatkowym walorem otrzymanych katalizatorów hydroksylowych jest możliwość „przełączenia” ich działania w nieco zmienionych warunkach w kierunku reakcji homosprzęgania kwasów arylo- i alkenyloboronowych oraz w regio- i stereoselektywnej dimeryzacji terminalnych arylo- i silyloacetylenów. Zakres stosowania w/w katalizatorów przebadano na wielu przykładach otrzymując w sumie ponad 50 pochodnych. Wydajności tych reakcji w dużej mierze są bardzo dobre, lepsze od opisanych w literaturze naukowej. Ważnym elementem pracy jest równocześnie zaobserwowanie tworzenia się Z-olefin w obecności kompleksów hydroksylowych na skutek częściowego uwodornienia produktów reakcji Sonogashiry oraz znalezienie warunków umożliwiających wysokowydajną i selektywną syntezę Z-stilbenów. To odkrycie jest bardzo ciekawe i zaskakujące. Na marginesie mogę dodać, że żałuję, że Doktorantka nie wyjaśniła mechanizmu tej reakcji, która przypomina mi zastosowanie katalizatora Lindlara w reakcjach heterogenicznego

częściowego uwodornienia alkinów. Byłbym wdzięczny, gdyby Doktorantka ustosunkowała się do mojego skojarzenia podczas obrony pracy.

Kolejnym istotnym osiągnięciem rozprawy jest otrzymanie na drodze wymiany nowych N-heterocyklicznych karbenowych kompleksów palladu(II) zawierających ligandy fluorkowe (cztery kompleksy), ligandy octanowe lub trifluorooctanowe (siedem kompleksów) oraz wykazanie, że kompleksy „fluorkowe” są bardzo aktywne katalitycznie w reakcjach sprzęgania Suzukiego-Miyaura oraz Hecka bez dodatku zasady oraz w reakcji Sonogashiry bez konieczności stosowania soli miedzi i amin, natomiast kompleksy z ligandami octanowymi efektywnie katalizują reakcje sprzęgania chlorków arylowych z kwasem p-toluenoboronowym.

Na uwagę zasługuje także synteza sześciu nowych kompleksów palladu(II) typu PEPPSI z ligandami triazolin-5-ylidenowymi oraz badania ich aktywności katalitycznej w reakcjach sprzęgania krzyżowego bromków arylowych i kwasów arylo- i alkenyloboronowych. Wykazano, że w/w kompleksy charakteryzują się dużą aktywnością katalityczną i że podczas reakcji kompleksy ulegają rozpadowi z wytworzeniem nanocząstek palladu.

Należy docenić Doktorantkę, że analizując aktywność otrzymanych katalizatorów, stosowała test zatrucia rtęcią, sprawdzając, czy efekt katalityczny jest wynikiem aktywności kompleksu czy też powstałych nanocząstek palladu. To bardzo interesujący sposób działania, czuję jednak lekki niedosyt odnośnie braku wprowadzenia teoretycznego i wyjaśnienia, na czym polega efekt zatrucia rtęcią. Z zainteresowaniem wysłuchałbym podczas obrony dysertacji krótkiego wyjaśnienia Doktorantki na ten temat.

W części eksperymentalnej pracy Pani mgr Sylwia Ostrowska umieściła niezbędne informacje dotyczące stosowanej aparatury, używanych odczynników, rozpuszczalników oraz procedury ich przygotowania, a także opisała preparatkę kompleksów, procedury badań katalitycznych, procedury syntezy związków organicznych przy zastosowaniu otrzymanych katalizatorów oraz inne działania eksperymentalne. W tej części przedstawiła również charakterystykę spektralną otrzymanych związków. W przypadku związków już wcześniej otrzymanych wskazała źródła literaturowe. Uzyskany w pracy materiał eksperymentalny jest przebogaty i świadczy o dużej biegłości eksperymentalnej Doktorantki.

Praca napisana jest bardzo dobrym językiem naukowym, poruszane zagadnienia omówione są w sposób jasny i przejrzysty. Na wyróżnienie zasługuje strona graficzna pracy, gdyż zamieszczone rysunki, fragmenty widm i schematy reakcji są bardzo dobrej jakości. Rysunki są dobrze dobrane i umieszczone w odpowiednim miejscu, co znacznie ułatwia orientowanie się w omawianych zagadnieniach. Bardzo dobrym pomysłem jest dołączenie na końcu pracy rozkładanych załączników ze strukturami otrzymanych związków, co bardzo ułatwia śledzenie prezentowanych badań.

Praca jest staranna od strony edytorskiej, zawiera jedynie nieliczne błędy literowe. Zauważyłem jednak pewną niezręczność językową, którą można uznać za wyrażenie żargonowe. Chodzi mianowicie o nazwanie w kilku miejscach wskaźnika TON „liczbą obrotów”. Sądzę, że bardziej właściwe jest użycie wyrażenia „liczba cykli katalitycznych”. Stosowanie przez Doktorantkę żargonowego określenia jest dla mnie o tyle niezrozumiałe, że akronim TON jest poprawnie nazwany w Spisie Stosowanych Skrótów.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Sylwii Ostrowskiej stanowi indywidualne rozwiązanie uzyskane w ramach procesu naukowego i spełnia wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65, poz. 595). Wnioskuje zatem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pani mgr Sylwii Ostrowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uwzględniając bardzo wysoki poziom naukowy pracy, otrzymanie nowych katalizatorów o spektakularnym działaniu, dużą ilość wykonanych syntez i eksperymentów, wszechstronnie przeprowadzoną analizę aktywności katalitycznej, profesjonalizm w interpretowaniu wyników, znakomite przedstawienie rezultatów w postaci dysertacji oraz opublikowanie wyników w renomowanych czasopismach naukowych wnoszę równocześnie do Rady Wydziału o wyróżnienie przedłożonej rozprawy doktorskiej.

A handwritten signature in blue ink, reading "Jacek Sobczyk". The signature is written in a cursive style with a large initial 'J' and a long horizontal stroke at the end.

