



UNIwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
WYDZIAŁ CHEMII
Zakład Technologii Chemicznej

Prof. dr hab. Stanisław Kowalak
Grunwaldzka 6
60-780 Poznań

tel. (48 61) 8291 239
e-mail: skowalak@amu.edu.pl

Poznań, 12.06.2015.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Dawida Frąckowiaka
zatytułowanej
*Katalityczna aktywacja wiązania OH w hydroksylopo pochodnych pierwiastków
bloku p (Si, Ge, B, Sn) przez winylometaloidy.***

Rozprawa doktorska mgr Dawida Frąckowiaka została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Marcińca. Tematyka pracy nawiązuje do wspaniałych osiągnięć i tradycji badawczych promotora i jego Zespołu oraz stanowi kontynuację i rozszerzenie badań nad reakcjami O-metalacji hydroksylopo pochodnych wybranych pierwiastków bloku p za pomocą winylometaloidów. Tematyka badań jest bardzo ważna i ambitna, czego gwarancją jest chociażby miejsce, w którym była wykonywana.

Rozprawa zredagowana jest w sposób konwencjonalny i zawiera 10 głównych części (Wprowadzenie, Część literaturowa, Cel pracy, Część doświadczalna, Wyniki badań i ich omówienie, Podsumowanie pracy i wnioski, Literatura, publikacje i wystąpienia konferencyjne, Wykaz stosowanych skrótów, Streszczenie w języku angielskim). Większość wymienionych części podzielona jest na rozdziały i podrozdziały.

W krótkim wprowadzeniu Autor podkreśla ważną rolę kompleksów metali we współczesnej katalizie homogenicznej ze szczególnym uwzględnieniem organo pochodnych pierwiastków bloku p takich jak krzem, bor, german i cyna oraz rosnącą rolę ich połączeń tlenowych (np. siloksany, borosiloksany, germanosiloksany).

Część literaturowa jest obszerna i obejmuje najważniejsze informacje ilustrujące stan wiedzy w badanej dyscyplinie. Autor w sposób kompetentny i dojrzały prezentuje reakcje transmetalacji, jej różnorodne warianty oraz katalizatory. Przedstawia przegląd reakcji sililującego sprzęgania, a także sprzęgania winyloboranów, winylogermananów. Opisuje szeroko syntezę i właściwości winylometaloidów. Przegląd literatury jest bardzo sumienny, o

czym może świadczyć liczba cytowań - 150, a w rzeczywistości znacząco wyższa, gdyż liczne fragmenty tekstu ilustrowane są odnośnikami zawierającymi kilka cytatów literaturowych. Przegląd jest nie tylko prezentacją faktów dotyczących otrzymania związków metaloidoorganicznych, ale ilustruje również rozwój i dojrzewanie poglądów tłumaczących mechanizmy reakcji oraz działania stosowanych katalizatorów. Ta część pracy w znacznym stopniu nawiązuje do odkryć i osiągnięć zespołu profesora Marcińca. Jest bardzo dobrym wprowadzeniem do dalszych rozdziałów. Strona graficzna schematów reakcji i modeli struktur zasługuje na uznanie swoją czytelnością i klarownością. Część ta napisana jest poprawnym, eleganckim językiem. Liczba usterek (głównie literowych) jest znikoma.

W bardzo lapidarnie sformułowanym Celu pracy Autor podkreśla nawiązanie do tradycji badań syntezy i właściwości metaloorganicznych pochodnych tlenowych metaloidów prowadzonych od lat w macierzystym zespole, a szczególnie do katalitycznej O-metalacji, w której winylometaloid reaguje z hydroksylową pochodną metaloidu tworząc układ E-O-E oraz etylen.

Autor pisze, że jako główny cel pracy *ustanowiono* opracowanie metod funkcjonalizacji nowych winylo- i hydroksypochodnych pierwiastków bloku p w reakcji O-metalacji. Słowo *ustanowiono* nie brzmi najlepiej, ale cel jest jak najbardziej uzasadniony. Kolejne zadania dotyczą badania efektywności reakcji O-metalacji winylometaloidów przy katalitycznym udziale kompleksów Ru(0), reaktywności wielopodstawionych winylosilanów w reakcji z silanolami oraz winylogermananów w O-metalacji silanoli oraz wilylogermylowych pochodnych silseskwioksanów nazywanych *substratami* (str. 53). Podjęto także badania winylo- i hydroksypochodnych cyny w reakcjach O-metalacji. Badania te rozszerzono także na silanodiole, disilanodiole i siloksanodiole.

Część Doświadczalna rozpoczyna się od przedstawienia podstawowych substratów, reagentów, rozpuszczalników, gazów i substancji pomocniczych stosowanych w pracy. Zakres podjętych prac jest bardzo szeroki, a więc lista ta jest również bardzo długa. W kolejnym fragmencie omówione są stosowane procedury oczyszczania, osuszania, odtleniania używanych reagentów, a także procedury prowadzenia reakcji w warunkach beztlenowych i całkowicie bezwodnych.

Następnie przedstawione są techniki analityczne stosowane do identyfikacji i charakterystyki uzyskanych produktów, a także przygotowanych i stosowanych katalizatorów oraz opracowania wyników reakcji katalitycznych. Standardowe techniki badawcze (analiza elementarna, spektroskopia NMR, FTIR, mas, chromatografia gazowa z detekcją masową,

rentgenowska analiza strukturalna) są optymalnie wybrane i dają gwarancję wiarygodnych wyników.

Kolejny podrozdział obejmuje preparatykę katalizatorów i substratów. Opisane są lapidarnie syntezy i podstawowa charakterystyka (NMR, FTIR, niekiedy wyniki analizy elementarnej, temperatury przemian fazowych) organicznych, fosforoorganicznych i karbonylowych kompleksów rutenu, germasilseskwioxanowych kompleksów rutenu, oraz związków boroorganicznych, krzemooorganicznych, germanoorganicznych i cynoorganicznych.

Lapidarność tej części jest moim zdaniem nadmierna. Sądzę, że przydatna byłaby informacja, jaką rolę mają odgrywać otrzymane związki w dalszych etapach badań. Brakuje również informacji, czy stosowane procedury syntezy są autorskim pomysłem doktoranta, czy też wykorzystane są metody już opublikowane. Cytaty literaturowe przy opisie syntezy nie są zbyt częste. Niekiedy skrótowość utrudnia właściwe prześledzenie opisywanych syntezy. Np. na str. 86 w paragrafie 4.6.4.1.4 nie jest oczywiste, czym jest wytrącony osad (produktem głównym, czy ubocznym?).

Następny rozdział rozprawy stanowią Wyniki badań i ich omówienie. Najpierw Autor przedstawia wyniki reakcji O-sililowania silanoli oligowinylosilanami i siloksanami przy użyciu kompleksów rutenowych Ru(0) jako katalizatorów. Uzyskane stopnie przemiany reagentów są umiarkowane lub niskie, niezależnie od proporcji reagentów, co Autor tłumaczy prawdopodobnym tworzeniem trwałych/stabilnych w warunkach reakcji chelatowych kompleksów rutenu. Reakcje prowadzone były w warunkach podobnych jak w publikacji [50] prezentowanej przez zespół promotora w *Tetrahedron Lett*. Tabele w tej pracy ukazują bardzo wysokie wydajności reakcji prowadzonych w otwartych reaktorach. Autor prowadził reakcje w zatopionych ampułach i być może niska reaktywność wynika raczej z osiągnięcia stanu równowagi dzięki pozostawieniu etylenu w środowisku reakcji. Możliwe, że w otwartym systemie przereagowania byłyby znacznie wyższe. W paragrafie 5.1.3 dotyczącym sprzęgania 1,1,3,3, tetrametylo-1,3-diwinylodisiloksanu z silanolami (str.106) zdanie: *Testy katalityczne prowadzono w kierunku syntezy produktów monopodstawienia*. jest niejasne. W istocie testy ujawniły preferencje tworzenia się produktu monopodstawionego. Tabela 4 (str. 107) zawiera jedynie produkty monopodstawienia i nie ma informacji, że produkty dipodstawienia się tworzą, ale poprzednie zdanie sugeruje wynika to z wybrania odpowiedniego kierunku.

W paragrafie 5.2 (str. 107) uzasadnienie wyboru proporcji reagentów w reakcjach silanoli z winylogermananami jest dość dziwne. Cena i dostępność reagentów z pewnością wpływa na wybór procedur syntezy, szczególnie w skali przemysłowej, ale w badaniach podstawowych,

które są prezentowane w rozprawie, czynnik ten nie jest decydujący. Świadczy o tym chociażby duży i bardzo owocny wysiłek Autora demonstrowany w poprzednim rozdziale, poświęconym preparatyce substratów i katalizatorów przeznaczonych do zasadniczych badań.

Badanie reakcji O-germylowania silanoli, a szczególnie oligomerycznych silseskwioksanów (POSS) przy użyciu klasterowego kompleksu $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ jest szczególnie ważnym osiągnięciem Autora zawierającym istotne elementy nowości naukowej. Winylogermasilseskwioksany tworzone były przez *domykanie* różnorodnie podstawianych, niecałkowicie skondensowanych trisilanoli POSS za pomocą trichlorowinylogermananu. Reakcje prowadzone w temperaturze pokojowej przebiegały z wysokimi wydajnościami (tab. 6). W tabeli tej omyłkowo pominięto atom germanu w strukturze 4. Bardzo interesujący i ważny jest eksperyment sprawdzający reaktywność winylogermasilseskwioksanów z kompleksem wodorkowym rutenu za pośrednictwem analizy spektralnej NMR (str. 112). Szkoda, że Autor nie dołączył widm ilustrujących zanik sygnału ^1H NMR odpowiadającego wiązaniu Ru-H ($\delta = -6,60$ ppm) i pojawienie się sygnału od etylenu, a także nowego sygnału na widmie ^{31}P NMR. Uzyskane barwne kompleksy wykazują strukturę krystaliczną, a kilka z nich zostało poddanych analizie rentgenograficznej. W tabeli 8 i na rysunkach 192, 193, 194 podane są szczegóły dotyczących przebadanych i ustalonych struktur. Autor nie podaje jednak metodyki przeprowadzonej analizy, ani jej współwykonawców (krystalografów).

Winylogermasilseskwioksany okazały się całkowicie nieaktywne w reakcjach trans-metalacji olefin (styrenu) oraz O-germylowania silanoli przy udziale katalizatorów rutenowych. Wyniki testów katalitycznych reakcji styrenu poparte były również badaniami spektralnymi ^1H NMR wykazującymi jedynie śladowe ilości produktów sprzęgania. Obecność atomu germanu w szkieletcie całkowicie eliminuje reaktywność silseskwioksanu w powyższej reakcji. Autor tłumaczy brak aktywności zbyt dużą trwałością kompleksu rutenowego ze szkieletowym atomem germanu wprowadzonym do tego układu. Brak aktywności winylogermasilseskwioksanów w reakcji O-germylowania jest przez Autora omówiony bardziej pobieżnie.

W kolejnym podrozdziale Autor przedstawia opracowaną przez siebie jednoetapową metodę syntezy chlorodimetylowinylogermananu. Związek ten nie jest dostępny w handlu, a większość znanych i opisanych metod jego syntezy jest kłopotliwa. W oparciu o dane literaturowe wykorzystano reakcję organopochodnych cyny oraz dichlorodimetylogermananu i po optymalizacji warunków reakcji uzyskiwano całkowite przereagowanie związku germanu i ponad 70% wydajności pożądanego produktu w jednoetapowym procesie. Uzyskany związek wykorzystany był jako reagent do syntezy dimetylowinylogermoksy-

heptaizobutylosilsekwioksanu, który uzyskiwano z dużą wydajnością w temperaturze pokojowej. Wprowadzenie winylowej pochodnej germylowej do pozycji pozaszkieletowej silsekwioksanu pozwalało przypuszczać, że w przeciwieństwie do pochodnych zawierających german wbudowany do szkieletu, otrzymany produkt wykaże aktywność w katalitycznych reakcjach O- i trans-germylowania. Przypuszczenie to potwierdziło się w reakcji sprzęgania ze styrenem przy udziale $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, która wymagała jednak podwyższonej temperatury (140°C) do osiągnięcia pełnej konwersji substratu. Przy użyciu $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ zachodzi również reakcja homosprzęgania, a jej produkt został wyizolowany. Wyeksponowanie istotnych różnic w reaktywności dwóch powyższych pochodnych germanowych w zależności od lokalizacji germanu w silsekwioksanie jest ważnym osiągnięciem rozprawy, a schemat ilustrujący ten efekt (rys.206) jest elegancki i przekonujący. Pozaszkieletowe pochodne germanowe okazały się również aktywne w reakcji O-germylowania silanoli.

Autor podjął również badania winylostannanów w reakcjach sprzęgania z silanolami i olefinami przy użyciu katalizatorów rutenowych. Materiały te nie okazały się aktywne w stosowanych warunkach. Monitorowanie przebiegu reakcji było również prowadzone za pomocą spektroskopii MNR. Widma NMR mieszaniny reakcyjnej prezentowane na rys. 210 są jednak nieczytelne i nieprzekonujące.

W kolejnym podrozdziale (5.5) prezentowane są reakcje O-metalacji silanodioli, disilanoli i siloksanodioli, które są mniej przebadane niż reakcje silanów. O-metalacje obejmują O-sililowanie oraz O-borylowanie. Reakcje silanodioli z winylosilanem przy użyciu katalizatora $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ w większości badanych mieszanin (tab. 13) nie zachodzą, a w niektórych przypadkach podstawiona jest tylko jedna grupa OH. Konwersja silanolu w reakcji O-borylowania zależy od zastosowanego katalizatora rutenowego. W reakcji modelowej tris(trimetoksyliloksy)silanolu z 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3-dioksoborolanem całkowitą konwersję silanolu uzyskano przy użyciu $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, natomiast $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ i $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ okazały się całkowicie nieaktywne. Stosując aktywny katalizator $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ Autor przeprowadził serię reakcji z różnymi winyloboranami i różnymi silanolami (tab.15) a także ze związkami dihydroksykrzemowymi (tab. 16).

Autor podjął ambitną próbę wyjaśnienia mechanizmu działania kompleksów $\text{Ru}(0)$. W tym celu przeprowadził reakcje równomolowych ilości kompleksu rutenowego z trietylosilanolem. Reakcje były monitorowane w fiolce Younga za pomocą spektroskopii NMR. Analiza widm ^1H NMR w oparciu o dane literaturowe pozwoliła przedstawić wodorkowy klaster siloksylowy (rys. 217) jako prawdopodobny produkt pośredni. Być może

warto by wykonać również analizę IR i Ramana w celu pełniejszego scharakteryzowania struktury produktu. W dalszym etapie do potencjalnego produktu pośredniego dodano ester pinakolowy kwasu winyloboronowego i monitorowano (NMR) przebieg kolejnej reakcji. Stwierdzono zanik sygnału przypisywanego kompleksowi pośredniemu i pojawienie się sygnału od powstającego etylenu (rys. 218). Autor przedstawia (rys. 227) proponowany mechanizm borylowania silanoli z udziałem katalizatora $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Badanie to i uzyskane konkluzje są bardzo wartościowym osiągnięciem przedstawionej pracy doktorskiej.

W tytule podrozdziału 5.5.4 zapowiadane są reakcje O-germylowania silanoli, disilanoli i siloksanoli, podczas gdy w rzeczywistości przedstawiona jest jedynie reakcja silanoli.

Przedstawiona jest również próba O-germylowania hydroksylowych związków boru, a także O-metalacja hydroksystannanów jednak wyniki okazały się podobnie negatywne jak w przypadku znanych już reakcji sililowania.

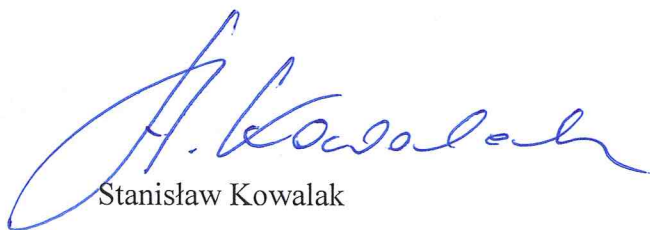
Następną zasadniczą częścią pracy jest Podsumowanie Pracy i Wnioski. Część ta przedstawiona jest w postaci dziesięciu lapidarnych konkluzji poprawnie podsumowujących wyniki postawionych zadań. Być może przesadna skromność powstrzymywała Autora przed większym wyeksponowaniem elementów nowości, które nie budzą wątpliwości.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona praca dotyczy bardzo ważnych problemów badawczych, oparta jest na bardzo dobrym rozeznaniu literaturowym dotyczącym chemii związków metaloorganicznych. Problematyka pracy wyrasta z tradycji i ogromnych doświadczeń zespołu badawczego promotora i stanowi kontynuację prowadzonych od lat badań. Zakres zadań postawionych w rozprawie jest niewiarygodnie szeroki. Jeśli nawet niektóre z nich kończą się mniej obiecującymi konkluzjami, to i tak stanowią rzetelną bazę do dalszych badań. Autor wykazał się ogromną pracowitością. Rozdział czwarty pracy dotyczy zaledwie przygotowania katalizatorów i substratów do dalszych, zasadniczych badań, a zawiera trudną do policzenia liczbę przeprowadzonych syntez i charakterystyk otrzymanych produktów. Należy podkreślić, że większość prowadzonych syntez prowadzona była w specyficznych warunkach (beztlenowych, bezwodnych itd.) i wymagała dużej sprawności laboratoryjnej oraz dobrej organizacji pracy. Uzyskał wiele nowych związków chemicznych, a także opracował jednoetapową syntezę chlorodimetylogermananu. Autor umiejętnie posługuje się technikami analitycznymi i poprawnie je wykorzystuje (np. monitorowanie przebiegu reakcji za pomocą spektroskopii NMR). O wartości jego badań świadczy fakt, że trzy prace związane z jego doktoratem zostały opublikowane już w prestiżowych czasopiśmie międzynarodowych i były prezentowane w postaci 7 komunikatów na konferencjach międzynarodowych. Trzy wnioski zostały zgłoszone do urzędu patentowego.

Przedstawiona praca napisana jest starannie, poprawnym językiem. Liczba usterek (głównie literowych lub błędnej numeracji rysunków) jest niewielka. Niekiedy męcząca dla czytelnika jest oszczędność w opisach zamierzeń i przeznaczeń pewnych syntez. Być może wprowadzenie podpisów pod rysunkami ułatwiłoby czytanie i nie zmuszało do poszukiwania (nieraz na poprzedniej stronie) znaczenia rysunku.

Jestem całkowicie przekonany, że rozprawa doktorska Dawida Frąckowiaka całkowicie spełnia wymogi stawiane przez Ustawę pracom doktorskim i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii UAM o skierowanie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uważam ponadto, że praca ta wyróżnia się bardzo wysokim poziomem merytorycznym oraz olbrzymią liczbą wartościowych wyników i w związku z tym wnioskuję o jej wyróżnienie.



Stanisław Kowalak