

Prof. dr hab. Teresa Szymańska-Buzar
Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
Tel. +48 71 375 7221
e-mail: teresa.szymanska-buzar@chem.uni.wroc.pl



Recenzja rozprawy doktorskiej
pt. **„Badanie reaktywności wybranych nienasyconych pochodnych β -diketonów i anilin w obecności alkilidenowych kompleksów rutenu typu Grubbsa”** autorstwa mgr Miłosza Karola Miętkiewskiego

Powierzona mi do recenzji rozprawa doktorska autorstwa mgr Miłosza Karola Miętkiewskiego została przygotowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej, pod kierunkiem dr hab. Cezarego Pietraszuka. Praca ta stanowi kontynuację niezwykle ważnych i interesujących badań, jakie prowadzone są na całym świecie od chwili odkrycia przez profesora Roberta Grubbsa rutenowych katalizatorów reakcji metatezy olefin, zwanych obecnie katalizatorami Grubbsa. Otrzymane w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku kompleksy alkilidenowe rutenu są dobrymi i selektywnymi katalizatorami reakcji metatezy nie tylko alkenów prostych ale także posiadających polarne grupy funkcyjne. Po latach okazuje się, że mimo szerokiego wykorzystania tych katalizatorów w syntezie organicznej, zakres ich stosowalności ulega ciąglemu poszerzaniu i odkrywane są ciągle nowe i interesujące możliwości ich zastosowania. Takimi nowymi reakcjami, których przeprowadzenia podjął się Doktorant są reakcje metatezy nienasyconych pochodnych β -diketonów i anilin.

W pracy został wykorzystany dostępny komercyjnie benzylidenowy kompleks rutenu $[\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$, znany obecnie jako katalizator Grubbsa pierwszej generacji oraz kompleks otrzymany w wyniku jego modyfikacji przez wprowadzenie do sfery koordynacyjnej w miejsce jednej tricykloheksylofosfiny N-heterocyklicznego liganda karbenowego i nazywany katalizatorem Grubbsa drugiej generacji. Zakupiono także dwa

kompleksy rutenu znane jako katalizatory Hoveydy-Grubbsa pierwszej i drugiej generacji. Zastąpienie tricykloheksylofosfiny przez 4-bromopirydynę w katalizatorze Grubbsa drugiej generacji, pozwoliło Doktorantowi zsyntezować kompleks rutenu znany jako katalizator Grubbsa trzeciej generacji.

Nadrzędnym celem pracy doktorskiej mgr Miętkiewskiego było sprawdzenie możliwości poszerzenia zastosowań alkilidenowych katalizatorów Grubbsa o reakcje metatezy allilowych β -diketonów i winylowych anilin i synteza nowych nienasyconych związków organicznych tworzących się w tych reakcjach. Ważnym zagadnieniem było także wyjaśnienie mechanizmu oddziaływania substratów z katalizatorem i scharakteryzowanie produktów przekształcenia katalizatorów Grubbsa w obecności związków nienasyconych posiadających polarne grupy funkcyjne. Wszystkie te zamierzenia udało się Doktorantowi zrealizować.

Na potrzeby pracy zsyntezowano trzy allilo- β -diketony oraz 4-winylobenzylpentano-2,4-dion i 3-allilo-2-trimetylosiloksy-2-penten-4-on. Reakcje homometatezy allilo- β -diketonów testowano w obecności katalizatorów Grubbsa I, II i III generacji oraz katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji. Optymalizację procesu przeprowadzono stosując najbardziej aktywny katalizator Grubbsa drugiej generacji, dla którego uzyskano 99% wydajność reakcji. Produkty reakcji identyfikowano głównie metodą spektroskopii NMR i za pomocą spektrometri mas. Strukturę tworzącego się produktu w reakcji metatezy 3-(4-winylobenzyl)pentano-2,4-dionu udało się potwierdzić metodą rentgenograficzną. Z dobrą wydajnością przeprowadzono reakcje metatezy krzyżowej allilo- β -diketonów z różnymi olefinami w tym z winylosilanami i akrylanem metylu.

Bardzo interesujące wyniki otrzymano w reakcjach równomolowych ilości katalizatorów Grubbsa i 3-(4-winylobenzyl)pentano-2,4-dionu. Wykorzystując metodę ^1H NMR do śledzenia przebiegu reakcji zaobserwowano tworzenie się nowych kompleksów alkilidenowych rutenu. Kompleks alkilidenowy tworzący się w reakcji katalizatora Grubbsa pierwszej generacji i 3-(4-winylobenzyl)pentano-2,4-dionu, jako bardziej trwały aniżeli wyjściowy, kumulował się w środowisku reakcji i można było go wydzielić z dobrą wydajnością.

W reakcji homometatezy winyloanilin otrzymano nieopisane dotąd diaminostilbeny.

W reakcji z 2-winyloaniliną katalizatory Grubbsa I i II generacji ulegają przekształceniu w nowe kompleksy zawierające chelatowy ligand aminobenzylidenowy, tworzący się w

wyniku koordynacji z ruteniem nie tylko węgla karbenowego, ale także azotu z grupy NH_2 . Nowe kompleksy rutenu zawierające chelatowe ligandy amidobenzylidenowe otrzymano w reakcjach katalizatorów Grubbsa I i II generacji z winylokarbaminianami. Wydzielone kompleksy okazały nie reaktywne w reakcji metatezy. Natomiast kompleksy aminobenzylidenowe, w których azot nie ma możliwości koordynacji do rutenu wykazały aktywność katalityczną porównywalną do katalizatorów Grubbsa I i II generacji. Odkrycie przez Doktoranta kompleksów rutenu zawierających chelatowy ligand alkilidenowy, pozwoliło na wyjaśnienie braku aktywności katalizatorów Grubbsa w reakcjach metatezy 2-winyloanilin i 2-winylokarbaminianów.

Z przedstawionego powyżej krótkiego omówienia wynika, że rozprawa doktorska mgr Miętkiewskiego zawiera nowy, bardzo bogaty materiał doświadczalny. Praca jest dość obszerna i zawiera takie rozdziały, jak wprowadzenie, część literaturową, cel pracy, wyniki badań i ich omówienie, część doświadczalną, podsumowanie pracy i wnioski oraz spis literatury cytowanej (razem 168 stron). W części literaturowej liczącej 40 stron dokonuje Doktorant rzetelnego przeglądu literatury, cytując 183 pozycji literaturowych dotyczących tematu rozprawy. Z opracowania tego jasno wynika, że podjęty kierunek badań jest jak najbardziej aktualny i daje szansę uzyskania nowych i wartościowych wyników. Następny rozdział, najobszerniejszy (50 stron) zawiera wyniki badań i ich omówienie. Wyniki badań eksperymentalnych są przedstawione zwięźle, ale klarownie i zostały poprawnie zinterpretowane. Nie zauważyłam tutaj żadnych uchybień merytorycznych. Syntezy używanych reagentów i nowo otrzymanych związków zostały bardzo starannie i dokładnie opisane w części doświadczalnej. Nie ma żadnej wątpliwości, że na podstawie tych opisów będą mogły być powtórzone przez innych badaczy. Do identyfikacji wszystkich syntezowanych związków chemicznych stosowano głównie metody jądrowego rezonansu magnetycznego, w tym protonowego, węglowego i w miarę potrzeby fosforowego, oraz metodą spektrometrii mas. Badania spektroskopowe umożliwiały szybką identyfikację związków w roztworze. Strukturę trzech związków, w tym dwóch kompleksów rutenu, określono także metodą rentgenograficzną w kryształach.

Praca jest bardzo dobrze napisana i bogato ilustrowana. Przedstawione zostały wzory strukturalne wszystkich omawianych związków (w sumie 58 związków). Praca została zredagowana bardzo starannie, przy dużej dbałości o jej szatę graficzną. Właściwie nie mam

nawet drobnych uwag krytycznych odnośnie tej pracy. Mogę tylko podkreślić, że pracę cechuje dobre rozeznanie literaturowe i solidne wykonawstwo.

Doktorant podjął się bardzo ambitnego zadania i mogę stwierdzić, że udało mu się dokonać znacznego postępu jeśli chodzi o wykorzystanie reakcji metatezy w syntezie nowych związków organicznych zawierających wiązanie nienasycone i polarne grupy funkcyjne.

Wykorzystując katalizatory Grubbsa przeprowadzono reakcje homometatezy allilo- β -diketonów co pozwoliło mu na otrzymanie z dobrą wydajnością i stereoselektywnością pięciu bis- β -diketonów. Struktury tych związków zostały określone w roztworze metodą NMR, a jednego z nich także w ciele stałym przy użyciu metody rentgenostrukturalnej.

Wybrane β -diketony zastosowano jako jeden z substratów w reakcji metatezy krzyżowej z winylosilanami i otrzymano w ten sposób nowe pochodne allilo- β -diketonów.

Katalizatory Grubbsa zostały z sukcesem wykorzystane w reakcji homometatezy winyloanilin i winylokarbaminianów.

Za duże osiągnięcie Doktoranta uznaję zaobserwowanie tworzenia nowych kompleksów alkilidenowych, w reakcjach równomolowych ilości katalizatorów Grubbsa i stosowanych w pracy związków nienasyconych (β -diketonów, winyloanilin i winylokarbaminianów). W ten sposób został potwierdzony mechanizm karbenowy reakcji metatezy tych związków.

W reakcjach równomolowych ilości katalizatora Grubbsa i 4-winyloaniliny otrzymano nowe kompleksy 4-aminobenzylidenu rutenu, podczas gdy w reakcji 2-winyloaniliny zaobserwowano tworzenie chelatowych ligandów alkilidenowych, które wiążą się z atomem rutenu poprzez atomy węgla i azotu. Tworzenie chelatowych ligandów alkilidenowych potwierdzono także w reakcjach kompleksów rutenu z 2-winylokarbaminianem *tert*-butylu. Strukturę tworzących się kompleksów określano w roztworze metodą NMR. Dwa nowe kompleksy udało się wydzielić w postaci krystalicznej i ich strukturę określić metodą rentgenograficzną. Tworzenie tego typu trwałych kompleksów alkilidenowych wyjaśnia brak aktywności katalitycznej katalizatorów Grubbsa w reakcjach metatezy 2-winyloanilin i 2-winylokarbaminianów.

Za niepodważalny sukces doktoranta uważam więc syntezę nowych kompleksów alkilidenowych rutenu, które są stabilizowane przez tworzenie liganda chelatowego z udziałem aminowego lub amidowego atomu azotu.

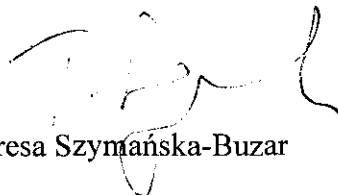
Osiągnięcia, jakie uzyskał Doktorant w swojej pracy mają znaczenie nie tylko z punktu widzenia syntezy i badania właściwości nowych związków nienasyconych, ale i poszukiwań nowych związków o zaplanowanej strukturze i właściwościach.

Wyniki prezentowane w pracy doktorskiej zostały opublikowane w 2 czasopismach, w *Central European Journal of Chemistry* (2011) i *Chemistry-A European Journal* (2012). Jak mi wiadomo, szczególnie drugie z dwóch czasopism cieszy się bardzo wysoką renomą w świecie nauki. Jego współczynnik oddziaływania (IF) wynosi obecnie 5,382. Prócz tego swoje wyniki badań Doktorant prezentował na 6 konferencjach naukowych. Otrzymane przez niego unikalne wyniki badań pozwoliły na przygotowanie 6 zgłoszeń patentowych.

Podsumowując powyższą ocenę z całym przekonaniem mogę stwierdzić, że praca doktorska pt. „Badanie reaktywności wybranych nienasyconych pochodnych β -diketonów i anilin w obecności alkilidenowych kompleksów rutenu typu Grubbsa” autorstwa mgr Miłosza Karola Miętkiewskiego, spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim, określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 oraz w odpowiednich rozporządzeniach. Wnoszę więc o dopuszczenie mgr Miłosza Karola Miętkiewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę fakt, że mgr Miłosz Karol Miętkiewski otrzymał w swojej pracy doktorskiej unikalne i cenne wyniki, które były prezentowane na sześciu konferencjach naukowych i są przedmiotem sześciu zgłoszeń patentowych a także zostały opublikowane w dwóch czasopismach naukowych, w tym w czasopiśmie o wysokim współczynniku oddziaływania równym 5,382, zwracam się do Rady Wydziału Chemii o rozważenie wyróżnienia tej pracy.

Wrocław, 4 czerwca 2012 r.



Teresa Szymańska-Buzar