



Wrocław 18.05.2015

Prof. dr hab. Anna M. Trzeciak

Recenzja pracy doktorskiej mgr Dawida Frąckowiaka
„Katalityczna aktywacja wiązania OH w hydroksypochodnych pierwiastków bloku p
(Si, Ge, B, Sn) przez winylometaloidy”

Praca doktorska mgr D. Frąckowiaka została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Marcińca na Wydziale Chemii UAM. Jej celem było zbadanie reakcji typu O-metalacji między winylowymi pochodnymi pierwiastków bloku p z odpowiednimi hydroksypochodnymi krzemu i innych metaloidów. Wybrane do badań pochodne winylowe to związki krzemu (winylosilany), germanu (winylogermanany), cyny (winylostannany) i boru (winyloborany). Jako związki hydroksylowe użyto głównie silanole, silanodiole, disilanodiole i siloksanodiole. Oczekiwano, że w wyniku reakcji katalizowanej związkami rutenu, będą tworzyły się pochodne z wiązaniami E-O-E, gdzie E jest metaloidem.

Tematyka pracy jest bardzo dobrze osadzona w obszarze zainteresowań badawczych promotora pracy, prof. B. Marcińca, który w swoich publikacjach opisał szereg nowych wydajnych syntez związków z wiązaniami Si-O-Si wykorzystywanych do otrzymywania materiałów o określonych właściwościach użytkowych. Przedstawiona we wstępie pracy doktorskiej analiza danych literaturowych pokazuje jak ważne wyniki zostały już otrzymane a równocześnie pozwala dostrzec możliwe kierunki warte kontynuacji i głębszego opracowania. Rozwinięciem tematyki wybranym w tej pracy doktorskiej jest zbadanie możliwości tworzenia wiązań typu E-O-E, gdzie E oznacza pierwiastek bloku p, niekoniecznie krzem. Poznanie tych procesów otwiera nowe drogi do pozyskania materiałów o interesujących właściwościach użytkowych. Co ważne, z dotychczasowych badań wynika, że produkty te można otrzymywać w jednym etapie i z wysoką selektywnością, co pozwala myśleć o praktycznym wykorzystaniu badanych metodologii.

Pierwsza grupa reakcji badanych przez mgr D. Frąckowiaka polegała na sprzęganiu silanoli z winylosilanami z użyciem kompleksów Ru(0) jako katalizatorów. Taki wybór katalizatorów, oparty na wcześniejszych wynikach, miał służyć uzyskaniu wyższych

selektywności niż przy zastosowaniu Ru(II). W szczególności planowano dopracowanie warunków, w których głównym produktem reakcji z dimetylodiwinylsilanem będzie selektywnie produkt jednopodstawiony lub dipodstawiony. Jednak niezależnie od zastosowanej stechiometrii tworzył się wyłącznie produkt monopodstawiony, który powstawał również przy użyciu tetravinylsilanu a także 1,1,3,3-tetrametylo-1,3-diwinylodisiloksanu. We wszystkich tych reakcjach z tris(trimetylosiloksy)silanolem konwersje były wyższe niż z trietylosilanolem, czego dalej nie dyskutowano.

Drugą grupą badanych reakcji było sprzężanie silanoli z trzema winylowymi pochodnymi germanu. Konwersja winylogermanów sięgała nawet 99%, jednak wydajności izolacyjne produktów były znacznie niższe, przeważnie ok. 50%. Z diwinylpochodną germanu uzyskano mieszaninę produktów mono- i dipodstawionych.

W dalszej kolejności Doktorant podjął próbę funkcjonalizacji germanem silseskwioksanowych związków (POSS), niezwykle intensywnie badanych w ostatnich latach ze względu na ich różnorodne zastosowania. Doktorant poszukiwał możliwości nowej funkcjonalizacji związków POSS z wykorzystaniem reakcji ze skondensowanymi trisilanolami. Dobrze zaplanowana synteza doprowadziła do uzyskania z bardzo dobrymi wydajnościami pięciu winylogermanasilseskwioksanów, które następnie poddano reakcji z kompleksem wodorkowym $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ co doprowadziło do kompleksów Ru z wiązaniem Ru-Ge. Dla trzech z nich uzyskano dane rentgenostrukturalne. Niestety okazało się, że winylogermanasilseskwioksany nie są reaktywne, a w szczególności nie reagują ani ze styrenem ani z silanolami. Przyczyną braku reaktywności jest prawdopodobnie zbyt wysoka trwałość kompleksów silseskwioksanowych, analogów wydzielonych związków z wiązaniem Ru-Ge, które powstają w mieszaninie reakcyjnej.

Zaobserwowany brak reaktywności był inspiracją do zmiany strategii w kierunku otrzymania pochodnej POSS zawierającej wiązanie Si-O-Ge i końcową grupę winylową. Substratem w tej syntezie był otrzymany przez Doktoranta chlorodimetylowinylogermanan, a produkt sprzężania, funkcjonalizowany POSS, reagował zarówno z kompleksem Ru-H jak i ulegał sprzężaniu ze styrenem. Ponadto, zidentyfikowano produkty jego homosprzężania oraz reakcji z silanolem. Wykonane przez Doktoranta badania pokazały więc istotną różnicę reaktywności germylowych pochodnych POSS w zależności od umiejscowienia germanu i grupy winylowej. Tę część pracy uważam za najciekawszą. Elegancko została tutaj pokazana różna reaktywność dwóch typów związków zawierających german wbudowany w strukturę silseskwioksanu lub przyłączony do atomu krzemu poprzez atom tlenu, przy czym ta druga

modyfikacja okazała się bardziej atrakcyjna. Dobrym podsumowaniem tego etapu badań jest schemat reakcji katalitycznej oparty na wynikach dodatkowych eksperymentów.

Kolejny rozdział został poświęcony badaniom reakcji winylostannanów z silanolami. Niestety te reakcje nie zachodziły w wybranych warunkach z żadnym kompleksem Ru(0) lub Ru(II).

Ostatnia część przedstawia wyniki sprzęgania z użyciem silanodioli, disilanodioli i siloksanodioli, z zamiarem otrzymania produktów dipodstawionych. Efekt był poniżej oczekiwań, na 9 przeprowadzonych prób w jednym przypadku uzyskano 41% produktu dipodstawionego.

Za sukces można uznać natomiast opracowanie wydajnych metod syntezy związków z wiązaniami Si-O-B w oparciu o reakcje O-borylowania z udziałem cyklicznych estrów kwasu winyloboronowego. Na podkreślenie zasługują wysokie wydajności izolacyjne produktów, pozwalające myśleć o praktycznym wykorzystaniu tych reakcji.

Praca napisana jest starannie, jednak w trakcie lektury nasuwa się kilka wątpliwości. W tytule pracy jest chyba pewna niedokładność. Zgodnie z tytułem oczekujemy aktywacji wiązania OH w związkach Si, Ge, B i Sn, ale przedmiotem badań były głównie związki Si z wiązaniem (lub wiązaniami) OH. Natomiast jako drugi reagent użyto winylometaloidy czterech wymienionych pierwiastków. Dopiero w ostatnim rozdziale, 5.6., podjęto próby zrealizowania reakcji sprzęgania z udziałem hydroksylowych związków boru i cyny, które zresztą na razie zakończyły się niepowodzeniem.

Trochę razi mnie nazywanie badanych reakcji O-metalacją, co prawdopodobnie wskazuje na obecność metaloidu, ale kojarzy się z metalem, którego jednak w badanych układach nie ma. Natomiast nazwy O-sililowanie, O-borylowanie czy O-germylowanie są jednoznaczne i nie budzą mylnych skojarzeń. Zamienne używanie różnych nazw dla tego samego procesu nie ułatwia zrozumienia tekstu.

Układ pracy jest typowy dla prac doświadczalnych z obszerną częścią (str. od 55 do 103) przedstawiającą opis eksperymentów i charakterystykę otrzymanych produktów. Warto zauważyć, że ze względu na wrażliwość używanych związków na tlen i wodę konieczna była praca w atmosferze obojętnej i stosowanie specjalnie oczyszczanych rozpuszczalników. Nie ulega wątpliwości, że Doktorant opanował doskonale te zaawansowane techniki eksperymentalne. Opisy procedur są jasne i przygotowane zgodnie z przyjętymi powszechnie zasadami. Za niedoskonałość uważam brak cytatów literaturowych przy syntezach znanych związków rutenu a także zapisanie niektórych substratów nad strzałką zamiast przed nią.

Takie nieprawidłowe moim zdaniem zapisy równań reakcji znajdują się także w części literaturowej pracy. W przypadku kilku związków widoczne są znaczne rozbieżności w opisie widm ^1H NMR, ponieważ liczba protonów wymienionych w opisie widma różni się znacznie od liczby protonów w składzie związku (np. 4.6.3.2.4, 4.6.3.2.7, 4.6.3.2.8). W opisie kilku widm nie podano przypisania sygnałów odpowiednim grupom protonów, z reguły nie interpretowano widm ^{13}C NMR.

Rozdział „Wyniki badań i ich omówienie” w sposób zwięzły relacjonuje uzyskane wyniki. Zwykle reakcje prowadzono zmieniając stosunki stechiometryczne substratów a pozostałe warunki pozostawały niezmienione. W niektórych przypadkach stosunkowo niewielka zmiana stechiometrii powodowała bardzo znaczną zmianę konwersji lub wydajności. Nasuwa się pytanie o powtarzalność tych wyników, w szczególności o to czy reakcje przeprowadzono kilkakrotnie czy też są to rezultaty pojedynczych eksperymentów.

Podsumowując stwierdzam, że mgr D. Frąckowiak zrealizował obszerny, dobrze zaplanowany program badawczy i uzyskał szereg wartościowych wyników, które dostarczyły nowej wiedzy o możliwościach otrzymywania związków z wiązaniami E-O-E. Przedstawiona praca doktorska pozwala stwierdzić, że Doktorant biegle posługuje się specjalistyczną wiedzą z zakresu chemii metaloorganicznej, metalonieorganicznej i katalizy a także opanował w wysokim stopniu zaawansowane techniki eksperymentalne stosowane w chemii.

Stwierdzam, że oceniana rozprawa doktorska jest bardzo dobra i spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim przez *Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii UAM w Poznaniu o dopuszczenie mgr Dawida Frąckowiaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

