

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Krystiana Posały
zatytułowanej**

„Nowe kompleksy platyny i rutenu jako efektywne katalizatory hydrosililowania olefin”

Przemysł silikonowy jest jednym z najprężniej rozwijających się gałęzi światowego przemysłu. Pomimo panującego kryzysu obserwuje się rokrocznie 5% wzrost produkcji w tym sektorze. Hydrosililowanie jest podstawowym procesem przemysłowym stosowanym do syntezy całej gamy związków krzemoorganicznych a przede wszystkim w sieciowaniu addycyjnym polisiloksanów. Proces ten w większości przypadków jest katalizowany przez kompleksy metali przejściowych, wśród których dominującą rolę odgrywa platyna. Szacuje się, że światowy przemysł silikonowy zużywa rocznie ok. 6 ton platyny (w formie różnych pochodnych) o wartości 300 mln dolarów, a biorąc pod uwagę, że większość jest używana do sieciowania jej odzysk jest niemożliwy. Dlatego w wielu grupach badawczych, w tym także w ośrodkach przemysłowych trwają intensywne prace mające na celu opracowanie bardziej aktywnych katalizatorów platynowych, które przy znacznie niższych stężeniach będą równie efektywne jak dotychczas stosowane, lub katalizatorów na bazie tańszych metali przejściowych

Tematyka pracy doktorskiej wykonywanej pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Marcińca, dotycząca syntezy nowych kompleksów platyny i rutenu i ich zastosowania jako katalizatorów w procesach hydrosililowania doskonale wpisuje się w powyższy nurt badań. Jest ona zarazem ściśle osadzona w problematyce badawczej od dawna realizowanej w Zespole Profesora, który posiada światową renomę w zakresie szeroko pojętej syntezy i przemian katalitycznych z udziałem związków krzemoorganicznych a jego monografia dotycząca hydrosililowania jest w kręgu specjalistów postrzegana jako „biblia”.

Zasadniczym celem pracy sformułowanym przez doktoranta było opracowanie metod syntezy nowych kompleksów platyny i rutenu na niskich stopniach utlenienia z ligandami

alkinyłowymi, siloksyłowymi i N-donorowymi. Integralną częścią badań było określenie aktywności katalitycznej w reakcjach hydrosililowania alkenów.

Recenzowana praca została przedstawiona w klasycznej formie składającej się z 9 zasadniczych części: wprowadzenia, części literaturowej, celu pracy, części doświadczalnej, wyników badań i ich omówienia, podsumowania i wniosków, literatury, uzupełnień oraz spisu publikacji i wystąpień związanych z rozprawą doktorską.

Część literaturowa jest podporządkowana wspomnianemu wyżej celowi pracy i stanowi przegląd literatury n/t katalizy procesów hydrosililowania ze szczególnym uwzględnieniem rozważań mechanistycznych oraz typów katalizatorów platynowych i rutenowych i ich zastosowania w poszczególnych typach procesu. Przegląd literatury obejmujący 189 pozycji został przedstawiony starannie i rzeczowo, stanowiąc spójną całość, co dowodzi, że doktorant rozumie poruszaną tematykę i z łatwością łączy poszczególne doniesienia literaturowe. Aczkolwiek, w mojej subiektywnej ocenie więcej uwagi można było poświęcić opisowi najpopularniejszych katalizatorów hydrosililowania, m.in., Speiera, Karstedta, Ashbey i Lamoreaux wywodzących się z tego samego prekursora, kwasu heksachloroplatynowego rozpuszczonego odpowiednio w i-propanolu, diwinylotetrametylodisiloksanie, cyklicznych winylosiloksanach i oktanolu. Wszystkie te katalizatory nazwane imieniem odkrywcy były przez wiele lat stosowane bez znajomości ich struktury i dopiero wnikliwe badania innych grup badawczych prowadzonych często po kilkunastu latach (przykładowo strukturę kat. Karstedta oznaczono po 18 latach) były inspiracją do syntezy analogicznych kompleksów. To samo odnosi się do siloksyłowych kompleksów metali przejściowych, z których wiele nowych przykładów zostało zsyntezowane w grupie prof. Marcina. Przedstawienie tych struktur byłoby dobrym przyczynkiem do dyskusji kompleksów otrzymanych w trakcie realizacji niniejszej pracy.

W części doświadczalnej, oprócz standardowego spisu odczynników oraz metodologii badań, zostały przedstawione preparatyki substratów reakcji (dietynylodisiloksanów, ligandów N-donorowych) oraz wyjściowych kompleksów platyny i rutenu. W tym miejscu, z obowiązku recenzenta mam kilka uwag technicznych. Przy preparatykach poszczególnych związków są zamieszczone równania reakcji, które w większości przypadków nie określają rzeczywistych stosunków stechiometrycznych reagentów a jedynie schematycznie pokazują przebieg reakcji. Jednakże w pkt. 4.5.1 pojawiły się współczynniki, które zostały dobrane niewłaściwie a zarazem wprowadzają pewne zamieszanie bo z równania wynika, że wodorek

sodu i trifenylosilanol zostały użyte w ilościach równomolowych a z opisu preparatyki, że wodorku sodu jest dwukrotnie więcej. Dla pełniejszej identyfikacji otrzymywanych pochodnych krzemoorganicznych zasadnym byłoby wykonanie także widma ^{29}Si NMR a w kilku przypadkach zostało ono pominięte. Ponadto sędzę, że nazwa związku otrzymywanego w pkt. 4.5.3.2., jest niewłaściwa.

W części badawczej zostały omówione syntezy i charakterystyka spektroskopowa wielu nowych kompleksów platyny i rutenu. W ramach pracy zostały otrzymane trzy siloksyłowe kompleksy platyny(II), cztery kompleksy platyny(0) z ligandami dietynylodisiloksanowymi, trzy kompleksy rutenu(0) z ligandami winylosiloksanowymi oraz 7 kompleksów rutenu w większości z ligandami N-donorowymi. Dla jednego i zarazem najbardziej interesującego kompleksu platyny została określona struktura krystalograficzna, która jest bezspornym dowodem identyfikacji otrzymanego kompleksu. Ta liczna grupa nowych związków została w dalszej części badań zastosowana jako katalizatory procesów hydrosililowania olefin, głównie winylosilanów, heksenu i styrenu. W końcowym etapie pracy przeprowadzono bardzo interesujące badania (z użyciem pomiarów NMR w różnych temperaturach) reakcji stechiometrycznych pomiędzy kompleksem platyny z ligandem dietynylodisiloksanowym (III) oraz styrenem i heptametylotrisiloksanem, które pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu reakcji hydrosililowania prowadzonej w obecności powyższego kompleksu. Zgromadzony materiał badawczy jest bardzo obszerny i bez wątpienia zawiera wiele elementów nowości, jednakże w pierwszej kolejności chciałbym przedstawić moje uwagi lub wątpliwości. Rozdziały pracy dotyczące syntezy nowych kompleksów platyny i rutenu pomimo, że zawierają wiele cennych informacji zostały potraktowane w sposób dość lakoniczny i zawierają w dużej mierze przepis preparatyki i dane liczbowe z analizy NMR, co bardziej przypomina część doświadczalną pracy. Zgodnie z tytułem rozdziału 5, powinno się tam znaleźć także omówienie wyników a nie tylko przepis, zwłaszcza, że są to nowe kompleksy i przykładowo można omówić interpretację widm NMR dla tych związków. Ponadto przedstawiając wartości sygnałów w widmach NMR, w szczególności dla widm ^1H NMR zasadnym jest podawanie multipletowości oraz jakim atomom dane sygnały są przypisane (lub od ilu protonów sygnał pochodzi). Te informacje znacznie ułatwiają interpretację widm i określenie tym samym właściwej struktury. Niestety w wielu przypadkach jest podany tylko ciąg liczb, dlatego komentarz byłby zasadny. Być może ułatwieniem byłoby także zamieszczenie widm NMR dla wszystkich kompleksów a nie tylko wybiórczo. We wprowadzeniu do poszczególnych podrozdziałów jest opis, często zbyt

szczegółowy, danych które są później przedstawiane. Przykładem może być podrozdział 5.1.2., który powinien być wprowadzeniem do syntezy kompleksów platyny z ligandami dietynylodisiloksanowymi a zawiera wnikliwą interpretację wszystkich widm NMR tylko jednego kompleksu i w dalszej części odnoszącej się tylko do tego związku (rozdz. 5.1.2.3.) tej dyskusji już nie ma. Niezrozumiała jest dla mnie procedura syntezy kompleksów siloksylowych platyny (pkt. 5.1.1.1.- 5.1.1.3.), w której początkowo jako rozpuszczalnik stosowany jest benzen, usuwany po reakcji i zastępowany toluenem a następnie mieszanina jest poddawana sączeniu. Nie widzę powodu zastępowania benzenu toluenem. Czy nie można przeprowadzić syntezy bezpośrednio w toluenie?

W opisie kompleksów platyny z ligandami dietynylodisiloksanowymi, w szczególności z 1,3-bis(*t*-butyloetynylo)-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanem dla którego określono strukturę krystalograficzną podkreśla się, że są to kompleksy klastrkowe ale na żadnym ze schematów, w tym także na rys 14, przedstawiającym strukturę krystalograficzną nie zaznaczono wiązań pomiędzy atomami metalu.

W części poświęconej badaniom katalitycznym procesów hydrosililowania, wszystkie tabele powinny zawierać jednoznaczne opisy czego dotyczą i jakie parametry zawierają, co znacznie ułatwia interpretację zawartych w nich wyników. Zdarzają się stwierdzenia, typu „badanie zależności temperatury od efektywności katalizatorów” (pkt. 5.4.1) które powinny być sformułowane raczej odwrotnie. Dla przejrzystości wszystkich danych (a jest ich dużo) dobrze by było ponumerować wszystkie kompleksy stosowane w badaniach katalitycznych a nie tylko niektóre. Czy dane zawarte w tabelach przedstawiają wydajność produktu czy konwersję substratów? Dlaczego w badaniach z udziałem kat. Karstedta pominięto serię dla stężenia 10^{-5} ? Dlaczego zastosowano różne temperatury w reakcjach hydrosililowania winylosilanów, heksenu i styrenu (odpowiednio 120⁰C, 50⁰C i 100⁰C)? Porównanie aktywności katalitycznej w reakcjach z różnymi olefinami byłoby prostsze dla reakcji w jednej temperaturze a zarazem pokazałoby wpływ rodzaju olefiny.

Wszystkie przytoczone powyżej uwagi (zarówno techniczne jak i edytorskie) mają marginalny wpływ na ocenę merytoryczną pracy, którą oceniam wysoko. Koncepcja pracy jest dojrzała i bardzo dobrze przemyślana. Łączy aspekty badań katalitycznych, syntetycznych i analitycznych. Ponadto, praca obfituje w wiele elementów nowości do których niewątpliwie zaliczam syntezę i charakterystykę 17 nowych kompleksów platyny i rutenu. W szczególności niezwykle interesujące są homoleptyczne kompleksy platyny z

dietynylodisiloksanami, będące trójrdzeniowymi połączeniami klastrowymi. Badania rentgenostrukturalne udowodniły, że występujące w kompleksie atomy platyny są nierównocenne i środkowy atom który w mniejszym stopniu jest otoczony sterycznie przez ligandy dietynyłowe (tzw „naga platyna”) powoduje wyższą aktywność katalityczną, co zostało potwierdzone w badaniach katalitycznych. Ważnym elementem pracy wnoszącym wiele cennych informacji były badania reakcji stechiometrycznych które umożliwiły zaproponowanie mechanizmu procesu hydrosililowania olefin w obecności tychże kompleksów. Analiza NMR w różnych temperaturach umożliwiła śledzenie zmian w obrębie sfery koordynacyjnej platyny i potwierdziła tworzenie wszystkich kompleksów znajdujących się w cyklu katalitycznym. Ponadto badania katalityczne wykazały, że większość otrzymanych kompleksów posiada duży potencjał aplikacyjny i może być użyta w procesach sieciowania addycyjnego. Biorąc pod uwagę, że niektóre z badanych kompleksów wykazują aktywność nawet przy bardzo małym stężeniu (10^{-7}) mogą stanowić alternatywę do powszechnie stosowanego kat. Karstedta, który w większości przypadków stosuje się w stężeniu 100 ppm. Zważywszy ceny platyny, o których wspomniałem we wstępie jest to znaczne obniżenie kosztów produkcji a biorąc pod uwagę, że praca ta była wykonywana w ramach współpracy naukowej z największym producentem silikonów, amerykańskim koncernem „Dow Corning”, uzyskane wyniki z pewnością zostaną wykorzystane w praktyce. Jednocześnie to zainteresowanie przemysłu wynikami niniejszych badań tłumaczy dość skromny dorobek publikacyjny doktoranta, gdyż w pierwszej kolejności wyniki musiały zostać opatentowane, co już nastąpiło i obecnie opublikowano jedną pracę w bardzo dobrym czasopiśmie ChemCatChem (IF=5,21) oraz zaprezentowano wyniki na jednej konferencji międzynarodowej.

Oceniając formę przedstawionej pracy mogę jednoznacznie stwierdzić, że praca jest napisana przejrzyście i starannie a drobne uchybienia edytorskie wykazałem już powyżej.

Reasumując, praca doktorska mgr Krystiana Posały wzbogaca w istotny sposób zasób wiedzy o syntezie, właściwościach i aktywności katalitycznej związków kompleksowych platyny i rutenu a zarazem zawiera szereg aspektów aplikacyjnych. Jestem przekonany, że praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę o tytule i stopniach naukowych i wnoszę o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Poznań, 07.11.2012

