

## Ocena

rozprawy doktorskiej mgr Jadwigi Pyziak

**pt.: Nowa katalityczna metoda syntezy 1-borylo-4-metaloido(Si, Ge, B)-  
butadienów oraz innych pochodnych 1-borylobutadienów**

Mgr Jadwiga Pyziak wykonała pracę doktorską na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, kontynuując niezwykle owocne i unikatowe badania nad sprzęganiem terminalnych krzemo- gemylo- i borylopodstawionych alkinów z winyloboranami, prowadzone od wielu lat na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Marcińca. Podstawowym celem recenzowanej rozprawy doktorskiej było opracowanie katalitycznej metod syntezy wymienionych w tytule związków, funkcjonalizacja alkinylosilsekwioksanów oraz badania mechanistyczne z wykorzystaniem metody DFT.

Do badań jako katalizatory Autorka trafnie wybrała kompleksy wodorkowe rutenu (II) z ligandami fosfinowymi, wyróżniające się wysoką aktywnością katalityczną, m.in: w procesie kodimeryzacji winyloboranów z terminalnymi alkenami i alkinami. Charakteryzują się one wysoką tolerancją w stosunku do grup funkcyjnych zawierających atom tlenu, a także odpornością na wilgoć oraz niską toksycznością. Na temat tych reakcji oraz ich zastosowania w syntezie organicznej opublikowano szereg prac przeglądowych. Pomimo ogromnego postępu badań, jaki dokonał się w tej dziedzinie w ciągu ostatniego dziesięciolecia, prowadzone są dalsze próby doskonalenia stosowanych układów katalitycznych, głównie w

poszukiwaniu nowych, wysokowydajnych układów oraz optymalizacji parametrów reakcji. Dlatego też znalezienie nowych katalitycznych metod syntezy 1-borylo-4-metaloido(Si, Ge, B)-butadienów oraz innych pochodnych 1-borylobutadienów uważam za ważne i w pełni uzasadnione.

W 58 stronicowej części literaturowej Autorka dokonuje obszernego przeglądu literatury związanej z tematyką i celem rozprawy. Szeroko prezentuje metody syntezy borylo-, borylometaloido- oraz germylopodstawionych dienów, ich budowę, mechanizmy reakcji oraz wyjaśnia ich znaczenie w syntezie organicznej. Ponadto w sposób interesujący przedstawia zastosowanie metody obliczeniowej Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT) dla optymalizacji procesów syntezy organicznej. Z tego trudnego zadania, wymagającego przestudiowania 208 pozycji literaturowych, Doktorantka wywiązała się bardzo dobrze i przedstawiła zagadnienie w sposób uzasadniający celowość podjętych badań.

Druga część rozprawy (64 strony) obejmuje wyniki badań, omówienie oraz podsumowanie. Podstawą sukcesu recenzowanej rozprawy doktorskiej był trafny wybór związków rutenu jako katalizatora reakcji sprzęgania i kodimeryzacji winyloboranów z terminalnymi alkenami i alkinami. Świadczy to o dojrzałości naukowej mgr Jadwigi Pyziak, która wykazała się umiejętnością syntetycznego ujmowania problemu w dyskusji naukowej.

Głównym celem pracy była adaptacja znanych, aktywnych układów katalitycznych reakcji sprzęgania winyloboranów z terminalnymi alkinami i diynami, oraz w procesach borylującego sprzęgania. Do badań wybrano kompleksy rutenu:  $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$ ,  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{MeCN})_2(\text{PCy}_3)_2][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_3]$  oraz  $[\text{RuCl}(\text{PCy}_3)(p\text{-cymen})]\text{OTf}$ . Najwyższą wydajność oraz stero- i regioselektywność reakcji kodimeryzacji terminalnych alkinów z winyloboranem obserwowano dla kompleksu  $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$ . Wykazano także, że boran zawierający dwie grupy winylowe, w podobnych warunkach, wykazuje znacznie niższą reaktywność. Dowiedziono następnie, że

podwyższenie temperatury reakcji do 130°C i użycie trzykrotnego nadmiaru acetylenów, w stosunku do spiroboranu, skutkuje wzrostem wydajności produktu kodimeryzacji do około 80%, zaś produktem ubocznym są związki powstałe w wyniku homosprzęgania substratów. Autorka wykazała, że podczas reakcji winyloboranów z terminalnymi diynami tworzą się tylko produkty jednopodstawione. W wyniku reakcji sprzęgania etynyloboranów z winyloboranami powstają bisborylopodstawione dieny oraz produkty homosprzęgania winyloboranu. Dalsze badania wykazały, że omówione reakcje przebiegają w podobny sposób także z innymi etynylometaloidami (germananów, boranów), etynylosilsekwioxsanami i alkinami, posiadającymi różne grupy funkcyjne. Opracowane unikatowe metody, ze względu na dobrą selektywność reakcji i wydajność procesu, mogą być wykorzystane do wytwarzania bloków budulcowych w syntezie organicznej.

W celu potwierdzenia zaproponowanego mechanizmu reakcji kodimeryzacji etynylosilanów, etynylogermananów i etynyloboranów z winyloboranami, przebiegającej w obecności kompleksu Ru(II), oraz określenia etapów determinujących szybkość reakcji sprzęgania, wykonano obszerne obliczenia kwantowochemiczne metodą DFT. Obliczenia te wykazały, że minimum energetyczne występuje w trakcie insercji etynyloboranów na centrum aktywnym katalizatora i tworzenia estru kwasu etynyloboranowego. Wielkości barier energetycznych, otrzymanych drogą obliczeń metodą DFT, są zgodne z wynikami otrzymanymi eksperymentalnie w trakcie pomiarów kinetycznych.

Do szczególnych osiągnięć Doktorantki zaliczyłbym przede wszystkim opracowanie reakcji dietynylopodstawionych germananów oraz diynów z winyloboranami, w wyniku których, powstają związki zawierające w swojej strukturze dwa metaloidy i sprzężony układ wiązań umożliwiających ich dalszą modyfikację.

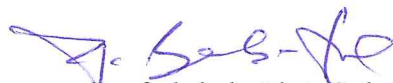
Trzecia część rozprawy (72 strony) dotyczy części doświadczalnej i zawiera opisy stosowanych metod syntezy kompleksów rutenu, związków boroorganicznych, reakcji

sprzęgania oraz stosowanych reagentów i rozpuszczalników oraz sposoby ich przygotowania do reakcji. Doktorantka opisuje metody analityczne i pomiary fizykochemiczne, którymi scharakteryzowała otrzymane przez siebie związki. Do analizy otrzymanych związków zastosowała metody spektroskopowe widm  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , i  $^{11}\text{B}$  NMR-u, analizę rentgenograficzną oraz metodę chromatografii gazowej. Przedstawione wyniki badań potwierdzają, że Autorka prawidłowo zidentyfikowała i scharakteryzowała otrzymane związki.

Praca napisana została poprawnie i nie sprawia dużych trudności czytającemu, jednakże nie jest pozbawiona usterek związanych z niestaranną korektą. Dużo w niej błędów literowych oraz sformułowań potocznych, np. „wprowadzić fragment w strukturę”, „biegnie z bardzo niską selektywnością”, „inspirację do sprawdzenia”, „preparatyka”, itp. Wspomniane powyżej usterki nie mają jednak wpływu na pozytywną ocenę pracy mgr Jadwigi Pyzik. Doktorantka włożyła wiele wysiłku w uzyskanie możliwie dużej liczby informacji o niezmiernie skomplikowanych procesach przebiegających w roztworze. Opanowała wiele metod fizykochemicznych i umiejętnie je zastosowała w swoich badaniach, których wyniki częściowo opublikowała w 1 pracy, i w jednej znajdującej się w druku. Doktorantka przedstawiła je również na kilku konferencjach krajowych i zagranicznych.

Praca jest oryginalna, posiada fundamentalne znaczenie dla syntezy nowych borylobutadienów oraz 1-borylo-4-metaloido(B, Ge, Si)butadienów i ich zastosowań w syntezie organicznej. Dostarcza wiele nowych informacji z dziedziny określonej tematem rozprawy. Dlatego też z całym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska pt. *„Nowa katalityczna metoda syntezy 1-borylo-4-metaloido(Si, Ge, B)-butadienów oraz innych pochodnych 1-borylobutadienów”* spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Nadaniu Stopni i Tytułów Naukowych, zawiera wszystkie elementy zawarte w Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22. 09. 2011 roku i wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Chemii

Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr Jadwigi Pyziak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Piotr Sobota