

Prof. dr hab. inż. Barbara Becker
Katedra Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr Krystiana Posały
pt.:

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

Przedstawiona mi do recenzji praca powstała w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej, Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Marcińca. Wieloletnie zainteresowanie poznańskiego zespołu chemią krzemoorganiczną i jego osiągnięcia są dobrze znane nie tylko w Polsce, ale i poza jej granicami. Wiele prac tego zespołu poświęconych jest tematyce hydrosililacji, niezmiernie ważnej metodzie tworzenia wiązania krzem-węgiel (ale nie tylko), która ze względu na swoją przydatność w praktyce przemysłowej jest intensywnie badana od chwili jej odkrycia przez Leo H. Sommera ponad sześćdziesiąt lat temu. Zespół profesora Marcińca ma w zgromadzonej już wiedzy bardzo istotny udział.

Fakt, że badania trwają już długo wcale nie oznacza, że tematyka ta jest wyeksploatowana. Hydrosililacja – przyłączenie wodorosilanów do związków zawierających wiązania wielokrotne jest procesem przebiegającym w obecności katalizatorów i zagadnień badawczych z nią związanych jest bardzo wiele. Synteza specyficznych monomerów oraz modyfikacja polimerów zawierających krzem (przemysł silikonów) oraz koszty związane z koniecznością stosowania drogich katalizatorów uzasadniają ciągłe poszukiwania dogodniejszych sposobów prowadzenia samego procesu, w tym przede wszystkim poszukiwania nowych, efektywniejszych i tańszych katalizatorów. Tematyka rozprawy doktorskiej Krystiana Posały zaanonsowana w tytule pracy wprowadza adresuje tylko niewielki ułamek tego bardzo rozległego problemu, ale będąc jednym z elementów systematycznych badań prowadzonych w ośrodku poznańskim jest nie tylko ważna, ale i niezbędna.

Rozprawa miała w zamierzeniu autora mieć układ typowy, aczkolwiek praktyczna realizacja tego układu, co pozwolę sobie omówić dokładniej w dalszej części recenzji, jednak odbiegła od ogólnie przyjętego schematu. Rozprawa – obejmująca 123 strony merytorycznego tekstu – została podzielona na 1. Wprowadzenie (3 strony), 2. Część literaturową (40 stron), 3. określenie celu pracy (1 strona), 4. Część doświadczalną (24 strony), 5. Wyniki badań i ich omówienie (41 stron), 6. Podsumowanie i wnioski (3 strony), zestawienie 7. Literatury obejmujące (na 9 stronach) 189 wzmiankowanych w tekście pozycji bibliograficznych oraz 8. Uzupełnienie, w którym znalazły się dwa załączniki. Spis treści, zestawienie doroku naukowego autora i zwięzły angielski *Abstract* dopełniają całości. W tekście znajdziemy 20 rysunków, 53 schematy, 3 wykresy i 11 tabel.

Zanim w dalszej części recenzji przejdę do komentowania poszczególnych fragmentów rozprawy chciałabym pokrótce wypowiedzieć się na temat całości. Praca sprawia dobre wrażenie – jest napisana zrozumiale i opatrzona licznymi, dobrze zaprojektowanymi schematami, co znacznie ułatwia zrozumienie materiału zawartego szczególnie w części teoretycznej. Dobrze też, że autor określił je jako schematy, bowiem nie są to zapisy równań reakcji. W jednym z załączników znajdziemy bardzo przydatne zestawienie skrótów użytych w tekście. Wiem z doświadczenia, że prace doktorskie są czytane przez studentów (magistrantów i doktorantów) rozpoczynających prace badawcze w często dla nich nieznanym przedmiocie. Jasność sformułowań ma wtedy kapitalne znaczenie.

Wprawdzie przywilejem recenzenta jest także pochwalenie autora, ale najwięcej uczymy się nie na podstawie pochwał, ale krytyki. Dlatego też obecnie pozwolę sobie na zgłoszenie tych krytycznych uwag, które nasunęły mi się w trakcie czytania. Nie będzie ich wiele i będą to uwagi różnego typu. Tak zwanych literówek jest bardzo niewiele i nie będę ich wymieniać. Swoje komentarze odniosę do kolejnych części rozprawy.

Wprowadzenie, szkicujące tło zrealizowanej rozprawy jest z natury rzeczy bardzo opisowe i takie powinno być. Nie mam zastrzeżeń.

Część literaturowa jest obszerna, ale i tematyka jest rozległa. Nie mam uwag do sposobu organizacji materiału, ani wyboru zagadnień. Uważam go za dobry, podający informacje niezbędne dla zorientowania się w złożoności problemu hydrosililacji. Zauważyłam tylko parę drobnych usterek.

- Na str. 34 (wiersz 3 od dołu) jest „głównego siloksanowego”, zamiast „głównego łańcucha siloksanowego”.
- Na str. 36:
 - Trzecie zdanie górnego akapitu jest niejasne. O jakie dwa komponenty polisiloksanowe chodzi?
 - Zdanie zaczynające się od „Wielkim zainteresowaniem cieszą się...” sugeruje, że to polimer z terminalnymi grupami alkoksyłowymi jest wodoodporny.
- Także na str. 36, w zdaniu kończącym dolny akapit:
 - nazwa pierwszego z wymienionych polisiloksanów nie zawiera grup metylowych i sugeruje, że mamy do czynienia ze związkiem $\text{H}(\text{SiH}_2\text{O})_n\text{H}$,
 - w nazwie drugiego polisiloksanu pojawia się „poly” zamiast „poli”.
- Na rysunku 11 na str. 42 znajdujemy niezrozumiałe oznaczenia ${}^3\text{R}^{\text{Si}}\text{Si}$ oraz SiR^{Si}_3 .

Sformułowanie **celu pracy** powinno być zwięzłe i w zasadzie takie jest, chociaż pierwsze dwa akapity można by było spokojnie usunąć, gdyż nie wnoszą niczego nowego powtarzając to, co już raz napisano we wprowadzeniu.

Część doświadczalna w zasadzie jest napisana na tyle precyzyjnie, że np. powtórzenie opisanych procedur syntetycznych nie powinno nastęrczać trudności. Mam jednak kilka uwag:

- W paragrafie 4.2.1 opisano użycie wodoru sodu do osuszania rozpuszczalników węglowodorowych. Jak odważano wodorek sodu?

- Paragraf 4.3.2.3 – Chromatografia cieczowa, jest zbyt mało precyzyjny. Nie dowiemy się z niego w jaki sposób kontrolowano skład wycieku z kolumny i jaki był skład fazy ruchomej, a przynajmniej w jakim zakresie się zmieniał. Określenie, że był to „odpowiedni” stosunek heksanu i eteru dietylowego niewiele mówi.
- Paragraf 4.4.1.1 – Nie bardzo rozumiem jak można prowadzić badania, w tym ilościowe (bo chyba w tym celu stosowano wzorzec wewnętrzny), jeżeli zawartość Schlenka była ogrzewana i przebieg reakcji kontrolowano za pomocą chromatografii gazowej. Jak pobierano próbki do badań GC?
- Paragraf 4.4.1.2 – Jak, prowadząc reakcję w układzie otwartym i w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, zabezpieczano się przed porywaniem reagentów i wzorca przez przepływający argon? Jak pobierano próbki do badań chromatograficznych? Może przydatny byłby schemat, czy fotografia zestawu reakcyjnego.
- Paragraf 4.5 – Preparatyka... w tym paragrafy podporządkowane. Nie ma potrzeby dwukrotnego podawania źródeł przy procedurach syntetycznych, raz w tytule odpowiedniego paragrafu, a następnie w jego zakończeniu.

Rozdział **Wyniki badań i ich omówienie** jest skonstruowany nietypowo. Po krótkim i dość ogólnikowym wprowadzeniu, gdzie zarysowano powody takiego, a nie innego wytypowania związków wypróbowywanych jako katalizatory, następuje w zasadzie kolejna część doświadczalna, tym razem podająca przepisy preparatywne, które zostały opracowane i zastosowane w celu syntezy nieznanymi uprzednio związków kompleksowych platyny i rutenu. Do opisu niektórych procedur preparatywnych mam pewne zastrzeżenia. Otóż reakcje opisane np. w p.5.1.1.1 – 5.1.1.3 przebiegają z wydzieleniem NaCl. Tym niemniej doktorant pisze, że po odparowaniu benzenu użytego jako rozpuszczalnik rozpuścił pozostałość poreakcyjną w toluenie. Czy NaCl też się rozpuścił? A jeżeli uzyskał roztwór, to po co go przesączał przez kaniulę? Zresztą nie bardzo rozumiem też samego sączenia przez kaniulę, czynności wielokrotnie wzmiankowanej w częściach preparatywnych rozprawy. Kaniula to w końcu tylko cienka rurka, stalowa lub plastikowa. Może chodzi o przetłoczenie roztworu z naczynia do naczynia po uprzedniej dekantacji ew. stałych produktów?

Doktorant otrzymał trzy nowe kompleksy siloksyłowe platyny(II): $[\text{Pt}(\text{OSiR}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ gdzie R=Me, Ph i $[\text{Pt}(\text{OSiPh}_3)_2(\text{cod})]$ oraz cztery bardzo ciekawe, trójrdzeniowe kompleksy platyny(0) zawierające ligandy dietynylosiloksanowe. Jeden ze związków, gdzie R= Bu^t, został potraktowany bardziej szczegółowo – poza zarejestrowanymi dla wszystkich kompleksów widmami ¹H, ¹³C i ²⁹Si NMR znajdziemy też dane ¹⁹⁵Pt NMR i co najważniejsze strukturę związku. Sądzę, że widmo ¹⁹⁵Pt NMR zostało w rozprawie, w przeciwieństwie do opracowanej i już przyjętej do druku publikacji, potraktowane jednak zbyt ogólnikowo. Niewątpliwie, za bardzo ciekawą należy uznać unikatową trójmetaliczną strukturę tego kompleksu, wyznaczoną metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Szczegóły pomiaru i parametry krystalograficzne zostały stabelaryzowane w załączniku.

Kilka kolejnych nowych związków kompleksowych otrzymał także doktorant dla rutenu(0) i rutenu(II). Pierwszy z nich zawiera Ru(0) immobilizowany na winylohomopolimerze VMS-T11. Pozostałe dwa związki Ru(0) - $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{dvtmds})]$ i

[Ru(PPh₃)₂(dvtmds)] charakteryzują się także występowaniem podstawników winylowych z siloksanu w roli ligandów Ru. Kolejnych siedem pochodnych rutenu to związki kompleksowe Ru(II) i Ru(III), zarówno jonowe (3 związki) jak i obojętne, zawierające ligandy azotowe, w tym jeden kompleks z ligandem iminowym. Scharakteryzowano je wykonując widma ¹H i ¹³C NMR.

Paragrafy od 5.4 do 5.7 zostały poświęcone reakcji hydrosililacji z użyciem przygotowanych kompleksów Pt i Ru jako katalizatorów. Wyniki uzyskane dla modelowych reakcji hydrosililowania wskazują, że niektóre z przygotowanych i sprawdzanych katalizatorów okazały się skuteczne i trwalsze od powszechnie stosowanego katalizatora Karstedta. Tym samym praca ma istotne walory aplikacyjne. Fragment rozprawy (paragraf 5.6) poświęcony jest badaniom i rozważaniom nad możliwym mechanizmem reakcji hydrosililowania z udziałem kompleksu o wzorze [Pt₃{O(SiMe₂C≡CBu^t)₂}₂]. Wywód jest w miarę spójny i sformułowany cykl reakcji może posłużyć za hipotezę roboczą.

Paragraf 6 **Podsumowanie i wnioski**, w zasadzie wypunktowuje to, czego doktorant dokonał. Niewątpliwie zamierzony cel pracy został osiągnięty, a otrzymane wyniki są z całą pewnością ciekawe i wyglądają bardzo obiecująco. Fakt, że przynajmniej niektóre kompleksy wykazują znaczną aktywność i selektywność, a przy tym są trwałe w warunkach prowadzenia procesu, jest niewątpliwie cenny, wart odnotowania i zauważenia. Jest to największy plus tej rozprawy, a jednocześnie krok do przodu w dobrym i interesującym kierunku, wartym kontynuowania.

Ostatnia część rozprawy to **Literatura**. Jej dobór można uznać za poprawny, szczególnie z punktu widzenia wstępu teoretycznego, czyli części literaturowej wprowadzającej czytelnika w tak bogaty i obszerny temat, jakim jest hydrosililacja. Znajdziemy pozycje starsze, już klasyki, ale też i zupełnie nowe z 2011 roku oraz sporą liczbę patentów, także najnowszych.

Dorobek naukowy doktoranta jest dość typowy. Dołączona do rozprawy informacja wymienia tegoroczne wystąpienie na międzynarodowej konferencji w Lyonie, pracę zaakceptowaną do druku (kopia została dołączona do rozprawy) i patent.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim przez Ustawę o stopniach i tytule naukowym. Pojawia się w niej istotny element nowości naukowej, a w dalszej perspektywie nawet szansa wykorzystania wyników w praktyce przemysłowej. Wnoszę zatem o dopuszczenie mgr Krystiana Posały do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Gdynia, 30 października 2012 r.

