



Dr hab. Michał Michalak  
Instytut Chemii Organicznej PAN  
michal.michalak@icho.edu.pl

Warszawa, 29 września 2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr Aleksandra Hurko  
„Synteza, budowa i reaktywność kompleksów pierwiastków grupy 13 i 14 z tlenowymi pochodnymi  
N-heterocyklicznych karbenów”  
przedstawiona Radzie Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej  
w Warszawie  
celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Laboratorium Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem dr hab. Pawła Horeglada. Głównym celem przedstawionej do oceny dysertacji było opracowanie nowych kompleksów Al, Ge, Ga, In oraz Sn, zawierających hemilabilny N-heterocykliczny ligand karbenowy oraz ewaluacja aktywności katalitycznej w wybranych reakcjach polimeryzacji, co wpisuje się w nurt badań, z powodzeniem realizowany przez promotora.

Dysertacja ma klasyczny układ, a w jej skład wchodzi spis treści, streszczenia (w j. polskim i angielskim), wykaz stosowanych skrótów, przegląd literaturowy, rozdział prezentujący uzyskane wyniki oraz część eksperymentalna. Rozprawę zamyka podsumowanie i wykaz cytowanej literatury, zawierającej 103 pozycje.

We wstępie autor jasno definiuje zasadniczy cel rozprawy doktorskiej, który dotyczy opracowania skutecznej metody syntezy kompleksów metali grup 13 oraz 14, zawierających hemilabilne N-heterocykliczne ligandy karbenowe (NHC) oraz zbadania ich potencjału katalitycznego w reakcjach polimeryzacji bezwodnika kwasu mlekowego (tzw. *rac*-laktydu) oraz  $\epsilon$ -kapolaktonu. Na pierwszy rzut oka proponowany temat wydaje się zbyt szeroko postawiony, choćby ze względu na liczbę pierwiastków obecnych w grupie 13 i 14 oraz możliwość nieograniczonej modyfikacji struktury hemilabilnych ligandów NHC. Dalsza wnikliwa lektura wprowadzenia oraz streszczenia precyzuje dokładnie dwa zasadnicze cele badawcze, mianowicie opracowanie syntezy nowych kompleksów Ge(II) oraz Sn(II) na bazie dwukleszczowych ligandów NHC, zawierających podstawnik aryloksylowy, ich dalsze modyfikacje w obrębie atomu centralnego poprzez wprowadzanie podstawników alkoksylowych oraz rozszerzenie puli dostępnych kompleksów o inne metale, w szczególności Al, In oraz Ga. Wybór metali nie jest przypadkowy i podyktowany, po pierwsze, poszukiwaniem bardziej skutecznych katalizatorów reakcji polimeryzacji *rac*-laktydu, co znakomicie wpisuje się w nowoczesny kierunek rozwoju współczesnej chemii metaloorganicznej i chemii polimerów. Po drugie, autor proponuje otrzymanie serii nowych kompleksów metali grupy 13 oraz 14 na podstawie poprzednich prac promotora oraz analizie danych zaprezentowanych w części literaturowej dysertacji. Na pochwałę zasługuje fakt, że autor śmiało wysuwa koncepcję, iż hemilabilne ligandy NHC z podstawnikiem aryloksylowym umożliwią opracowanie skutecznych katalizatorów polimeryzacji.



Część literaturowa, obejmująca 51 stron, wprowadza czytelnika w obszar chemii N-heterocyklicznych karbenowych kompleksów metali grupy 13 oraz 14. Doktorant w pierwszej kolejności przedstawia bardzo krótki rys historyczny rozwoju N-heterocyklicznych karbenów w katalizie, możliwość zróżnicowania strukturalnego ligandów NHC, a następnie przedstawia parametry, które umożliwiają ocenę siły wiązania metal-NHC, zarówno na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej oraz spektroskopii NMR. W dalszej części zostały zreferowane przykłady syntezy N-heterocyklicznych karbenowych kompleksów Al, Ga, In, Ge i Sn, zawierające ligandy alkoksylowe oraz, w oddzielnym podrozdziale, kompleksy tych metali z hemilabilnymi ligandami NHC. Taki dobór materiału jest ściśle powiązany z głównym wątkiem badawczym dysertacji i znakomicie zarysowuje tło badań własnych, przedstawionych w dalszych rozdziałach. Godna uwagi jest skrupulatna analiza długości wiązań meta-węgiel liganda NHC oraz dane przesunięć chemicznych  $^{13}\text{C}$  NMR szeregu kompleksów metali oraz ich dalsza analiza pod kątem siły wiązania ligand NHC-metal, co finalnie autor z powodzeniem stosuje w swoich badaniach. W mojej opinii część literaturowa tworzy spójną całość, a ostatnia część poświęcona kompleksom metali z hemilabilnymi ligandami NHC uzasadnia wybór podjętego tematu.

Wprowadzenie literaturowe stanowi elegancki wstęp do części badań własnych, w której autor skrupulatnie przedstawia poszczególne etapy swoich badań, zarówno eksperymenty zakończone sukcesem oraz te, które nie doprowadziły do oczekiwanego rezultatu. W pierwszej kolejności autor opisuje skuteczne podejście syntetyczne do kompleksów germanu(II)  $(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}\text{Ge}(\text{HMDS})$  oraz ich dalsze modyfikacje w obrębie atomu centralnego poprzez wprowadzenie podstawników alkoksylowych z utworzeniem serii kompleksów  $(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}\text{Ge}(\text{OR})$  z odpowiedniego  $(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}\text{GeCl}$ . Na pochwałę zasługuje dociekliwość doktoranta w dążeniu do zakładanego celu. Pomimo nieoczekiwanych trudności w syntezie kompleksów  $(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}\text{Ge}(\text{OR})$  i konieczności zmiany ścieżki syntetycznej, autor opracował skuteczny sposób, polegający na otrzymaniu związku  $(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}\text{GeCl}$  a następnie wymiany liganda chlorkowego na alkoksylowy. O dojrzałości naukowej doktoranta świadczą eksperymenty prowadzące do  $(\text{O}_{\text{Im}},\text{C}_{\text{NHC}})\text{GeCl}$  oraz  $[(\text{O}_{\text{Im}},\text{C}_{\text{NHC}})\text{Ge}^+][\text{GeCl}_3^-]$ , który pierwotnie miały umożliwić dostęp do kompleksów  $(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}\text{Ge}(\text{O}^i\text{Pr})$ . Szczegółowa analiza danych NMR oraz rentgenowskiej analizy strukturalnej umożliwiła zaproponowanie struktury otrzymanych związków, co zasługuje na szczególne uznanie. Niestety, z przykrością stwierdzam, że dociekliwe podejście prezentowane przez autora jest obecnie bardzo rzadkie w świecie pogodni za szybkim i łatwym rezultatem, a tego typu wyniki, choć odbiegające od założonego celu, bardzo często lądują w „koszu” lub „zlewie” bez dogłębnej analizy. Podobne podejście zaowocowało wyizolowaniem kompleksu cyny(II), również o nieoczekiwanej strukturze  $(\text{O}_{\text{Im}},\text{C}_{\text{NHC}})\text{Sn}(\text{Cl})\text{Sn}[\text{HMDS}]$ . Z punktu widzenia eksperymentalnego, na pochwałę zasługuje dogłębna analiza danych spektroskopowych  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR oraz danych rentgenograficznych otrzymanych związków. Świadczy to o dużym doświadczeniu doktoranta w posługiwaniu się techniką NMR. Z kolei bardzo dokładna analiza danych rentgenograficznych pozwoliła autorowi oszacować siłę wiązania metal-węgiel karbenowy, co bezpośrednio koreluje z reaktywnością kompleksów w wybranych reakcjach polimeryzacji. Ta część rozprawy jest napisana poprawnym językiem, aczkolwiek autor nie ustrzegł się kilku niepoprawnych sformułowań lub drobnych błędów. Pośród nich należy wymienić: „deprotonajca” zamiast „deprotonowanie” (kilkanaście razy); „...  $\text{CO}_2$  nie inseruje się w wiązanie...” (str. 116) zamiast „... nie ulega insercji ...”; rozbieżność w wydajności otrzymywania kompleksu  $(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}\text{Ge}(\text{OBn})$  (59%, str. 97 vs. 655 str. 157); etc. O ile wartość



merytoryczną oceniam bardzo wysoko, to brak numeracji związków i ich oznaczenie za pomocą ogólnych wzorów półstrukturalnych znacząco utrudnia śledzenie tekstu. Z niewiadomych przyczyn autor nie podaje również wydajności reakcji otrzymywania poszczególnych związków na schematach, a te są w wielu przypadkach bardzo wysokie, co odnotowano w części eksperymentalnej. Świadczy to o dobrym warsztacie eksperymentalnym doktoranta w pracy z wymagającymi kompleksami metali.

W części eksperymentalnej autor dość często uwzględnia wolną parę elektronową atomu centralnego kompleksu podczas określania liczby koordynacyjnej, przykładowo  $(O,C_{NHC})_{tBu}Ge(O^iPr)$  został określony jako czterokoordynacyjny o geometrii zdeformowanego tetraedru (str. 94). W świetle definicji liczby koordynacyjnej, rekomendowanej przez IUPAC, liczba koordynacyjna określa liczbę atomów bezpośrednio połączonych z danym atomem. W przywołanym przykładzie kompleksu  $(O,C_{NHC})_{tBu}Ge(O^iPr)$  nie byłoby bardziej właściwym przypisanie liczby koordynacyjnej 3 oraz geometrii piramidy trygonalnej? Proszę o słowo komentarza w tej kwestii.

W toku dalszych badań autor w dalszym ciągu poszukiwał skutecznych kompleksów metali o lepszych właściwościach w wybranych reakcjach polimeryzacji, bazując na hemilabilnych ligandach NHC, zawierających element aryloksylowy. Z tego względu autor opracował, biorąc pod uwagę wcześniejszych doświadczeniach zespołu promotora, skuteczną metodę syntezy kompleksów typu  $Me(O,C_{NHC})_{tBu}M(OR)$  w wyniku trzyletowej ścieżki. Opisana synteza obejmuje reakcję prekursora liganda NHC z trimetylogalem, trimetyloindem oraz trimetyloglinem z utworzeniem kompleksów dimetylowych, ich przekształcenie w kompleksy kationowe w reakcji z  $B(C_6F_5)$  oraz ich reakcje z odpowiednimi alkoksylanami metali. W tej części doktorant nie zaniechał swojego skrupulatnego podejścia, co zaowocowało otrzymaniem pożądaných związków. Na szczególną uwagę zasługuje żmudne oczyszczanie kompleksów  $Me(O,C_{NHC})_{tBu}M(OR)$  od pozostałości produktu ubocznego, tj. soli eterów koronowych. Szczególnie interesujące wydaje się rozróżnienie związków  $Me(O,C_{NHC})_{tBu}M(OR)$  od soli eterów koronowych na podstawie morfologii kryształów. Potwierdza to, że technika rozdziału, zapoczątkowana w XIX przez Pasteura wciąż jest użyteczna. Godny uwagi jest również ogromny wkład pracy w potwierdzenie struktury otrzymanych związków. W dysertacji doliczyłem się 12 rentgenowskich analiz strukturalnych, co można uznać za znakomity wynik w świetle informacji podanych przez doktoranta, że nie wszystkie próby zakończyły się powodzeniem.

Po lekturze części badań własnych i zróżnicowanej aktywności katalitycznej poszczególnych kompleksów Ge, Ga, In oraz Al nasuwa się jedno, dość istotne pytanie. O ile modyfikacje rodzaju atomu centralnego i sposoby jego podstawienia wpływają w znaczący sposób na aktywność, czy struktura liganda NHC również wpływa na właściwości kompleksu? Doktorant otrzymał szereg kompleksów z wyselekcjonowanym hemilabilnym ligandem NHC. Czy były prowadzone badania nad modyfikacją liganda NHC, przykładowo części arylowej (mezytyl vs. 2,6-disopropyl) oraz sposobu podstawienia grupy alkoksylowej (czy warto rozważyć sposób podstawienia pozycji *para* względem fenolowego atomu węgla przez podstawniki o zróżnicowanym charakterze donorowym lub akceptorowym)? Wpływ zatłoczenia sterycznego liganda autor częściowo dyskutuje na przykładzie kompleksów galowych na stronie 132, powołując się na kluczowy parametr, tj. kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami, utworzonymi przez wiązania  $O_{alkil}-Ga-C_{NHC}$  oraz  $Ga-C_{NHC}-N$ . Czy w tym wypadku nie należałoby przanalizować zatłoczenia sterycznego liganda za pomocą map zatłoczenia sterycznego (tzw.  $\%V_{bur}$ ), wprowadzonego przez Cavallo i Nolana (L. Cavallo *et. al.*, *Organometallics* **2016**, *35*, 2286)?



Ostatnim kluczowym elementem rozprawy doktorskiej było ewaluacja aktywności katalitycznej otrzymanych kompleksów w reakcjach polimeryzacji *rac*-laktydu oraz  $\epsilon$ -kapolaktonu. Doktorant szczegółowo zbadał aktywność otrzymanych kompleksów oraz ze starannością przeanalizował wyniki techniki MALDI-TOF, wskazując na taktyczność polimeru i możliwe reakcje uboczne, przykładowo wewnątrzcząsteczkową transestryfikację. Pomimo, iż nie uzyskał kompleksu(ów), które w pełni pozwoliłyby kontrolować proces polimeryzacji, podjęte działania oceniam pozytywnie. Jedyną ciekawość budzi termin „nieśmiertelna polimeryzacja”, który autor przywołuje we stępie badań własnych (str. 68), aczkolwiek nie objaśnia dokładnie jego znaczenia. Sądzę, że krótka definicja lub wyjaśnienie powinno być zawarte w tym miejscu rozprawy.

Część eksperymentalna jest napisana poprawnie w klasyczny sposób. Syntezy nowych związków zostały opatrzone szczegółowymi procedurami ich otrzymywania, umożliwiające ich odtworzenia. Autor zamieszcza opis widm  $^1\text{H}$  NMR oraz  $^{13}\text{C}$  NMR wraz z przypisaniem poszczególnych sygnałów odpowiednie atomom (lub grupie atomów), co świadczy o biegłości w analizie danych spektroskopowych. Na szczególną pochwałę zasługuje potwierdzenie czystości związków za pomocą analizy elementarnej, dziś dość rzadko stosowanej przez wielu młodych naukowców, co wynika z pogoni za pozytywnym rezultatem i niechęcią szczegółowej i czasochłonnej analizy otrzymanych wyników.

Podsumowując, moje komentarze i drobne uwagi nie mają istotnego wpływu na całościową ocenę. Zdecydowanie pozytywnie oceniam wartość naukową dysertacji oraz sposób prezentacji wyników. Poruszona tematyka opracowania nowych skutecznych katalizatorów polimeryzacji monomerów heterocyklicznych, w szczególności bezwodnika kwasu mlekowego czy  $\epsilon$ -kapolaktonu, opartych na bazie hemilabilnych ligandów NHC znajduje szerokie zainteresowanie we współczesnej literaturze naukowej, a finalnie może przyczynić się do rozwoju chemii polimerów. Niewątpliwie, wyniki uzyskane przez Doktoranta pomogą w opracowaniu nowych N-heterocyklicznych kompleksów metali grupy 13 i 14 i lepszej kontroli wybranych reakcji polimeryzacji. Stwierdzam, że Doktorant wykazał się dobrym przygotowaniem merytorycznym, które umożliwiło realizację założonych celów badawczych. Uzyskane wyniki stały się przedmiotem trzech publikacji o wysokim/dobrym współczynniku oddziaływania oraz były prezentowane na konferencjach międzynarodowych lub krajowych w formie jednego komunikatu ustnego oraz dwóch posterów i z pewnością staną się przedmiotem szerszego zainteresowania.

Stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, ujęte w art. 187, pkt. ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz. U. z 2018 r., pozycja 1668). Z pełnym przekonaniem wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o przyjęcie rozprawy doktorskiej mgr Aleksandra Hurko i dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. Michał Michalak