

Wrocław, 18.09.2023 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej pt. “Synteza, budowa i reaktywność kompleksów pierwiastków grupy 13 i 14 z tlenowymi pochodnymi N-heterocyklicznych karbenów” wykonanej przez Pana mgr. inż. Aleksandra Hurko**

W chemii koordynacyjnej najbardziej typowymi atomami centralnymi są pierwiastki bloku *d*. Jednak to pierwiastki cięższe bloku *p* tworzą zdecydowanie bardziej różnorodne kompleksy. W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania chemią koordynacyjną cięższych azotowców i węglowców ze względu na ich potencjalne zastosowanie między innymi w syntezie polimerów biodegradowalnych. Pomimo ogromnego postępu badań w tej dziedzinie, jaki dokonał się w ostatnich latach, nadal intensywnie poszukuje się nowych katalizatorów polimeryzacji prowadzącej do syntezy biodegradowalnych poliestrów.

Otrzymanie pierwszego „stabilnego” karbenu (NHC) przez Arduengo przyczyniło się do dalszego rozwoju chemii metaloorganicznej prowadzącej do otrzymania nowych kompleksów pierwiastków przejściowych zawierających N-heterocykliczne ligandy karbenowe, wśród których spora część znalazła zastosowanie w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym (np. katalizatory metatezy olefin). Karbeny NHC mogą być modyfikowane pod względem właściwości sterycznych i elektronowych dzięki czemu znajdują zastosowanie m. in. w chemii koordynacyjnej pierwiastków bloku *p*, co może prowadzić do otrzymania trwałych kompleksów zawierających ligandy NHC. Pomimo znajomości wielu rodzajów modyfikacji karbenów NHC zaskakująca jest znikoma liczba opisanych w literaturze kompleksów pierwiastków grup 13 i 14 z tymi ligandami. Dlatego cel pracy wyznaczony przez mgr. inż. Aleksandra Hurko dotyczący syntezy kompleksów germanu(II), cyny(II), glinu, galu i indu stabilizowanych chelatowymi ligandami NHC wpisuje się w aktualne poszukiwania nowych kompleksów pierwiastków grup głównych jako katalizatorów polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROP) estrów cyklicznych. Rozprawa doktorska pana mgr. inż. Aleksandra Hurko powstała na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Promotorem jest dr hab. inż. Paweł Horegląd specjalizujący się w projektowaniu kompleksów pierwiastków bloku *p* jako katalizatorów do polimeryzacji estrów cyklicznych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska w formie monografii liczy 174 strony. Składa się z trzech głównych rozdziałów: *Przegląd literatury*, *Badania własne* oraz *Część eksperymentalna*. Rozdział pierwszy poprzedzony jest wprowadzeniem zawierającym cel pracy, a *Badania własne* zakończone są podrozdziałem podsumowującym wyniki badań Autora. W całym tekście rozprawy cytowanych jest 103 pozycji literaturowych. Cytowana literatura jest dobrze dobrana i pochodzi głównie z ostatnich lat.

W części literaturowej Doktorant przedstawił aktualny stan wiedzy na temat syntezy i struktury kompleksów wybranych pierwiastków grupy 13 i 14 (glinu, galu, indu, germanu i cyny) z N-heterocyklicznymi ligandami karbenowymi oraz ich aktywność katalityczną głównie w polimeryzacji estrów cyklicznych z otwarciem pierścienia. Informacje przedstawione w tym

rozdziale w pełni uzasadniają stwierdzenie, że Autor posiada wiedzę teoretyczną w zakresie zagadnień przedstawionych w dalszej części rozprawy.

Rozdział pt. *Badania własne* podzielony został na dwie części. Każda z nich poprzedzona jest krótkim podrozdziałem wprowadzającym czytelnika w tematykę pracy i zakończona krótkim podsumowaniem.

Pierwsza część obejmuje wyniki i dyskusję badań syntezy, charakterystyki i reaktywności kompleksów germanu(II) i cyny(II), które posiadają między innymi ligand alkoksyłowy (OR) oraz asymetryczny, dwukleszczowy N-heterocykliczny ligand karbenowy,  $(O,C_{NHC})_{tBu}$ . W tym celu Autor zaproponował trzy drogi syntezy docelowych kompleksów germanu. W pierwszej i trzeciej metodzie do syntezy kompleksu germanu(II) w pierwszym etapie został użyty  $(O,C_{NHC})_{tBu}$ , następnie do wydzielonego kompleksu z ligandem N-heterocyklicznym dodano odpowiedni alkohol (1. metoda) lub alkoholian (3. metoda). W drugiej metodzie najpierw przeprowadzono syntezę *in situ* kompleksu germanu z ligandem alkoksyłowym, następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano asymetryczny karben w formie anionowej,  $[(O,C_{NHC})_{tBu}]^-$ . W pierwszej metodzie Doktorant otrzymał i scharakteryzował nieznany dotąd w literaturze kompleks  $[Ge(N\{SiMe_3\}_2)(O,C_{NHC})_{tBu}]$ . Wyznaczoną dla niego spektroskopowo strukturę potwierdzono rentgenograficznie. Dodatkowo przeprowadzono reakcję tego kompleksu z alkoholem izopropylowym, w wyniku której uzyskano trudną do identyfikacji mieszaninę produktów. Czy Doktorant rozważał przeprowadzenie reakcji kompleksu z izopropanolanem potasu? Całkiem możliwe, że użyty w reakcji alkohol spowodował rozpad wiązania Ge-C<sub>NHC</sub>. Takie zachowanie alkoholu sugerował sam Autor opisując syntezę kompleksu  $[Ge(N\{SiMe_3\}_2)(O,C_{NHC})_{tBu}]$  na str. 71.

Mimo, że druga metoda nie doprowadziła do otrzymania zakładanych kompleksów, Autor wydzielił w postaci krystalicznej i scharakteryzował dwa nowe kompleksy germanu z nietypowym ligandem  $(O_{Im},N_{NHC})$  oraz jedną pochodną izopropoksyłową kompleksu germanu(II),  $[Ge(OiPr)(O_{Im},N_{NHC})]$ . Jak wyżej wspomniano, prekursor dwóch kompleksów germanu nie był wydzielany z mieszaniny reakcyjnej przed dodaniem  $[(O,C_{NHC})_{tBu}]^-$ . Czy Autor śledził postęp reakcji w czasie, w 1. etapie syntezy? Jeśli reakcja nie przebiegła w 100% to nasuwa się tutaj pytanie czy istnieje możliwość zajścia reakcji z wyjściowym  $GeCl_2$  bez obecności alkoholu?

Dopiero trzecia ścieżka syntezy pozwoliła otrzymać cztery nieznane dotąd w literaturze trwałe kompleksy germanu(II),  $[GeCl(O,C_{NHC})_{tBu}]$  oraz  $[Ge(OR)(O,C_{NHC})_{tBu}]$  z ligandami, OR (R = <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Bu, benzyl) i dwukleszczowym karbenowym N-heterocyklicznym w sferze koordynacyjnej. Wyznaczona spektroskopowo struktura dla alkoksyłowych pochodnych została potwierdzona także rentgenograficznie.

Kompleksy:  $[Ge(N\{SiMe_3\}_2)(O,C_{NHC})_{tBu}]$ ,  $[Ge(O^iPr)(O_{Im},N_{NHC})]$  i  $[Ge(OR)(O,C_{NHC})_{tBu}]$  okazały się nieaktywne w polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROP) *rac*-laktydu. W wyniku przeprowadzenia kompleksowej analizy budowy otrzymanych kompleksów Doktorant przedyskutował możliwe czynniki mogące wpływać na brak aktywności w/w kompleksów. Trudno uzasadnić, dlaczego w dyskusji w p. 3.2.3.4. pojawia się informacja o wiązaniach gal-węgiel i gal-azot, skoro dyskusja powyżej dotyczy kompleksów germanu. Czy Doktorant miał na myśli wiązania Ge-C<sub>NHC</sub> i Ge-N? Interesujące jest to, co się dzieje z badanymi kompleksami w mieszaninie z laktydem. Czy brak aktywności tych kompleksów może wynikać z ich rozkładu w warunkach reakcji? Analogiczne zachowanie kompleksów cynku z ligandami NHC zaobserwowali Dagone i współpracownicy (*Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 3699–3709).

Pierwszą część rozdziału Autor kończy opisem syntezy i analizy nowego dimerycznego kompleksu cyny(II),  $[(O_{lm}, N_{NHC})Sn(\mu-Cl)SnCl(N\{SiMe_3\}_2)_2]$ , w którym, na podstawie rysunku struktury, jeden z atomów cyny ma LK = 4, nie jak błędnie Autor określił równą 5. Zgodnie z nomenklaturą chemii nieorganicznej (Z. Stasicka (red.), Wiad. Chem. Biblioteka, ISBN 83-229-1879-8) wolna para elektronowa nie jest wliczana do LK.

W drugiej części rozdziału opisane są wyniki syntezy i reaktywności kompleksów galu, indu i glinu zawierających N-heterocykliczny ligand karbenowy  $(O, C_{NHC})_{tBu}$ . Autor przedstawił syntezę kompleksów galu typu:  $[(O, C_{NHC})_{tBu}Ga(CH_3)_2]$  i  $[\{(O, C_{NHC})_{tBu}Ga(CH_3)\}_2][B(CH_3)(C_6F_5)_3]_2$  oraz  $[(O, C_{NHC})_{tBu}M(CH_3)(OR)]$  gdzie R = <sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>Pr. W dalszej części rozdziału zostały opisane wyniki syntez kompleksów indu i glinu typu:  $[(O, C_{NHC})_{tBu}M(CH_3)_2]$  i  $[(O, C_{NHC})_{tBu}M(CH_3)][B(CH_3)(C_6F_5)_3]$  oraz  $[(O, C_{NHC})_{tBu}M(CH_3)(OR)]$  gdzie M = In, R = <sup>t</sup>Bu, oraz M = Al, R = <sup>i</sup>Pr. W celu wyizolowania alkoksylowych kompleksów w postaci krystalicznej Autor przeprowadził ich syntezę w obecności eteru 18-korona-6. Ta metoda pozwoliła na jednoznaczne zidentyfikowanie i scharakteryzowanie dziewięciu nowych kompleksów. Dla trzech kompleksów galu Autor dodatkowo wyznaczył strukturę na podstawie badań rentgenostrukturalnych.

Kompleksy galu, glinu i indu z ligandem alkoksylowym zostały także zastosowane jako inicjatory reakcji ROP *rac*-laktydu i  $\epsilon$ -kapolaktonu. Ich aktywność była umiarkowana w porównaniu do aktywności znanych w literaturze kompleksów z ligandami NHC. Autor próbując wyjaśnić przyczynę takiego zachowania, przeprowadza wnikliwą analizę budowy  $[(O, C_{NHC})_{tBu}Ga(CH_3)(O^iPr)]$  porównując wielkość luki w otoczeniu koordynacyjnym atomu centralnego z innymi kompleksami galu zawierającymi monodentne ligandy NHC.

Chociaż analiza materiału polimerowego w oparciu o chromatografię żelową (GPC) została przeprowadzona tylko w jednym przypadku, to wszystkie polimery poddane zostały badaniom z/p MALDI-TOF. Na podstawie przedstawionych w dysertacji danych można stwierdzić, że otrzymane polimery posiadają raczej wysokie indeksy polidispersyjności. W związku z tym nasuwa się pytanie, w jaki sposób strącano i oczyszczano otrzymane polimery? W literaturze bardzo często jako czynnik strącający stosuje się metanol ze względu na fakt, iż w alkoholu rozpuszczają się oligomery o niskich masach cząsteczkowych, które w niewielkich ilościach występują jako zanieczyszczenie głównego produktu.

Na jakiej podstawie Autor sugeruje, że cykliczny PLA powstaje w wyniku insercji estru w wiązanie M—C<sub>NHC</sub>? Czy były przeprowadzone badania odpowiednich reakcji monitorowanych metodami spektroskopowymi, które sugerowałyby takie zachowanie? W literaturze znane są przykłady inicjowania ROP estrów cyklicznych przez N-heterocykliczne karbeny, aczkolwiek postulowany mechanizm jest inny niż w przypadku związków koordynacyjnych (np. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 3699–3709, *Macromolecules* 2007, 40, 8560-8567). Możliwe, że w wyniku reakcji iROP z alkoholem jako kokatalizatorem i CTA prawdopodobieństwo zajścia reakcji, w której bierze udział ligand  $(O, C_{NHC})_{tBu}$  zostałyby zminimalizowane. W mojej opinii przedstawione w monografii kompleksy wykazują duży potencjał aplikacyjny, stąd wynika moja ciekawość dotycząca możliwego mechanizmu inicjowania polimeryzacji tymi związkami. Bardzo proszę o komentarz w tej kwestii.

Dodatkowo zsyntezowane przez Autora dwa kompleksy galu zostały przetestowane w reakcjach z dwutlenkiem węgla. Reakcje te śledzono w czasie przy pomocy widm <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR. Przedstawione wyniki wstępnych badań dla kompleksu  $[(O, C_{NHC})_{tBu}Ga(Me)(O^iPr)]$  wyglądają bardzo obiecująco i mogą stanowić wstęp do kontynuacji badań w tym kierunku.

Opis badań własnych został zakończony podsumowaniem najważniejszych wyników (rozdz. 3.4). W mojej ocenie sformułowane wnioski nie budzą wątpliwości.

Kolejny rozdział pracy zawiera opis metodyki badań, w tym najważniejszych procedur syntetycznych. Ta część pracy została opracowana w sposób przyjęty w literaturze naukowej. Jednak w tej części pominięto opisy warunków syntezy kompleksu cyny(II) oraz reakcji ROP *rac*-laktydu w obecności zsyntezowanych kompleksów germanu. W mojej opinii opis eksperymentalny przeprowadzonych reakcji dyskutowanych w rozdziale pt. *Badania własne* powinien zostać tutaj umieszczony.

Rozprawa jest napisana poprawnym językiem naukowym, w sposób pozwalający, choć nie bez trudu, na śledzenie zawartych w niej myśli badawczych. Po lekturze można odnieść wrażenie, że rozprawa została przygotowana z niewystarczającą dbałością o szczegóły. Zgodnie z nomenklaturą chemii nieorganicznej (Z. Stasicka (red.), Wiad. Chem. Biblioteka, ISBN 83-229-1879-8) pierwiastki w układzie okresowym zostały podzielone na bloki *s*, *p*, *d* i *f*. Co oznacza blok *dsp* lub *sp* (str. 16)? W tekście rozprawy Autor stosuje niepoprawny zapis liczby utlenienia atomu stosując spację pomiędzy nazwą atomu i liczbą (stopniem) utlenienia. Nie mogę zaakceptować sposobu pisania wzorów związków kompleksowych, które wprowadzają w błąd czytelnika. Powołując się na w/w cytowanie, wzory kompleksów przedstawia się w kwadratowych klamrach. W przypadku ligandów wieloatomowych ich wzory (lub skróty) zamyka się w nawiasach okrągłych itd. Stąd przykładowo wzory związków napisane w postaci  $[(\text{SiMe}_3)_2\text{N}]\text{GeCl}$  (str. 88) lub  $(\text{O,C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  (str.89) sugerują kompleksy jonowe. We wzorze związku cyny przedstawionym w tekście (str. 105) i na rys. 68 brakuje symbolu chloru jako liganda terminalnego oraz symbolu wskazującego na występowanie mostka chlorkowego pomiędzy atomami cyny. Na str. 78 niniejszej rozprawy Autor przedstawił wzór tego samego związku w postaci  $\text{ClGeO}^i\text{Pr}$ , ale na schematach 29. i 30. w postaci  $[\text{Ge}(\text{Cl})\text{O}^i\text{Pr}]$ . Na str. 82 Autor pisze „obecność kationowego kompleksu galu  $[\text{O}_{\text{Im}},\text{N}_{\text{NHC}}\text{Ge}]^+ \dots$ ” wpisując we wzór kompleksu symbol germanu. Podobnie na stronie 119 wzmiankując kompleksy germanowe we wzorach błędnie używa symbolu galu. W dyskusji na stronie 105 Autor błędnie odsyła czytelnika do poprzednich rozdziałów (odpowiednio, 3.2.3 zamiast 2.2.3.). W moim odczuciu, część schematów się powiela, np. schemat 27 przedstawia pierwszy etap reakcji, który został już przedstawiony na schemacie powyżej (str. 72), schematy 40 i 41 różnią się niuanssem (str. 118) i można było przedstawić te treści na jednym schemacie.

Wszystkie przedstawione powyżej uwagi i pytania mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają wartości formułowanych przez Autora wniosków.

Reasumując uważam, że wszystkie założone cele zostały zrealizowane. Praca zawiera bogaty materiał doświadczalny, ma istotne walory poznawcze i wnosi do nauki nowe związki koordynacyjne pierwiastków 13 i 14 grupy. Wyniki tej pracy świadczą o wysokich umiejętnościach eksperymentalnych Doktoranta (wszystkie eksperymenty prowadzono w atmosferze beztlenowej i bez wilgoci), praktycznej znajomości nowoczesnych metod badawczych, bardzo dobrej znajomości tematu i umiejętności właściwej interpretacji uzyskanych wyników. Pan mgr. inż. Aleksander Hurko jest współautorem trzech publikacji w renomowanych czasopismach naukowych (*Organometallics* 2021, 40, 1221-1234, *J. Organomet. Chem.* 2017, 840, 63-68 i *New J. Chem.* 2017, 41, 14851-14854), z których dwie zawierają materiał naukowy opisany w jego dysertacji. Ponadto swoje wyniki prezentował na trzech konferencjach i był wykonawcą w dwóch grantach swojego promotora, dr. hab. inż. Pawła Horeglada. W mojej ocenie pan mgr inż. Aleksander Hurko spełnił warunki

**WYDZIAŁ CHEMII**

Dr hab. Izabela Czełuśniak  
Zespół Katalizy i Chemii Koordynacyjnej  
Wydział Chemii Uniwersytet Wrocławski  
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław  
e-mail: [izabela.czelusniak@uwr.edu.pl](mailto:izabela.czelusniak@uwr.edu.pl)  
tel: (48) 71 3757 278

---

stawiane przed doktorantem dla przygotowania rozprawy doktorskiej, a przedstawione w pracy wyniki stanowią istotny wkład w rozwój chemii metaloorganicznej i koordynacyjnej pierwiastków bloku *p*.

Dysertacja mgr. inż. Aleksandra Hurko spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim, określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 poz. 1789) w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1669 z późn. zm.). Wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr. inż. Aleksandra Hurko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

  
Izabela Czełuśniak