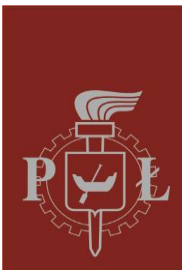


**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Małgorzaty Bołt
pt. „Nowe prekursory NHC ligandów karbenowych – synteza i zastosowanie w katalizie
homogenicznej” przedstawiona Radzie Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w celu uzyskania stopnia doktora nauk
chemicznych**

N-Heterocykliczne karbeny (NHC) to niezwykle reaktywna klasa związków organicznych o dużej użyteczności syntetycznej. Są one wykorzystywane jako organokatalizatory promujące tworzenie nowych wiązań chemicznych w oparciu o ciekawe sposoby aktywacji substratów oraz jako ligandy w kompleksach metali przejściowych, a także w ostatnim czasie jako ligandy w kompleksach pierwiastków bloku p. Ich stabilności, wszechstronności i różnorodność strukturalna sprawiają, że są cennymi narzędziami w poszukiwaniach i identyfikacji nowych metod katalitycznych. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Małgorzaty Bołt pt. „Nowe prekursory NHC ligandów karbenowych – synteza i zastosowanie w katalizie homogenicznej”, zrealizowana na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej) pod kierunkiem Pani dr. hab. Patrycji Żak, prof. UAM, wpisuje się w tę ważną i dynamicznie rozwijającą się gałąź nauki. Praca stanowi twórcze rozwinięcie badań naukowych, które z sukcesami realizowane są w zespole Pani Promotor.

Podstawę otrzymanej do recenzji pracy doktorskiej stanowi monotematyczny cykl publikacji wraz z komentarzem Autorki, składający się z sześciu oryginalnych artykułów opublikowanych w latach 2022-2023 w bardzo dobrych czasopismach chemicznych (*Organic Chemistry Frontiers*, *Chemical Communications*, *Inorganic Chemistry Frontiers*, *RSC Advances* oraz *Catalysts*) o wysokim sumarycznym współczynniku oddziaływania IF (sumaryczny $IF_{2022} = 30,0$). We wszystkich tych pracach Doktorantka jest pierwszą Autorką, a w dwóch została wskazana jako autor korespondencyjny. Komentarz do rozprawy liczy 68 stron. Składa się z jedenastu rozdziałów, wśród których do najważniejszych należą: wprowadzenie do tematyki badawczej (9 stron), rozdział poświęcony omówieniu wyników przeprowadzonych badań (26 stron) oraz definiujący cel pracy (2 strony). Całość uzupełniają streszczenia w języku polskim i angielskim (4 strony), wykaz stosowanych skrótów (2 strony), podsumowanie i wnioski (3 strony) oraz literatura cytowana (obejmująca 8 stron zawierających 110 odnośników związanych z tematyką dysertacji - ta część rozprawy została przygotowana z dużą starannością i nie zawiera błędów edytorskich). Kolejne dwa rozdziały zawierają oryginalne publikacje będące



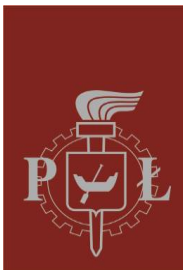
Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Organicznej

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht

podstawą rozprawy (wraz z ich obszernymi częściami eksperymentalnymi) oraz oświadczenia współautorów tychże publikacji. Ich analiza wskazuje jednoznacznie na znaczący wkład Doktorantki w powstanie prac będących podstawą postępowania w sprawie nadania stopnia doktora. Opisane w dysertacji badania zostały zrealizowane w ramach dwóch projektów badawczych. W pierwszym projekcie pt. „Nowe kompleksy platyny i rodu zawierające *N*-heterocykliczne ligandy karbenowe o właściwościach supersterycznych – synteza, struktura i aktywność katalityczna”, finansowanym w ramach programu Sonata Narodowego Centrum Nauki, kierownikiem była Pani Promotor rozprawy. W drugim zatytułowanym „Nowe prekursorzy ligandów NHC ligandów karbenowych o właściwościach supersterycznych – synteza i zastosowanie w katalizie homogenicznej” kierownikiem była Doktorantka i został on sfinansowany w ramach programu Diamentowy Grant Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Chciałbym w tym miejscu podkreślić bardzo duży i zdecydowanie wyróżniający się całkowity dorobek naukowy Doktorantki. Uzupełnia go bowiem aż dwanaście publikacji naukowych w bardzo dobrych czasopismach z listy JCR. Doktorantka jest również współautorką dwóch patentów krajowych, a za swoje liczne osiągnięcia naukowe wielokrotnie była nagradzana stypendiami naukowymi. Rezultaty pracy doktorskiej zostały zaprezentowane w postaci licznych komunikatów ustnych i posterowych na konferencjach naukowych o zasięgu krajowym jak i międzynarodowym. Ponadto Kandydatka odbyła cztery staże naukowe w renomowanych krajowych i zagranicznych ośrodkach naukowych (Instytut Chemii Fizycznej PAN w Warszawie w grupie prof. Roberta Hołysta, Instytut Chemii Organicznej PAN w Warszawie w grupie prof. Zofii Urbańczyk-Lipkowskiej, Uniwersytet w Salerno, Włochy w grupie prof. Luigi Cavallo oraz Uniwersytet w Vrije, Holandia w grupie prof. Matthiasa Bickelhaupt). Omówione dokonania pokazują, że Doktorantka jest aktywną, młodą Badaczką o dużym potencjale do dalszego rozwoju.

Część literaturowa recenzowanej pracy została przygotowana przejrzyście. Porusza on różnorodne zagadnienia dotyczące *N*-heterocyklicznych karbenów i reakcji przez nie katalizowanych. Doktorantka w systematyczny sposób zaprezentowała budowę *N*-heterocyklicznych karbenów oraz omówiła najważniejsze metody ich syntezy. Dużo uwagi poświęciła wybranym pochodnym karbenów, które posiadają przestrzenie rozbudowane podstawniki na atomie azotu, zwiększając zatłoczenie przestrzenne na karbenowym atomie węgla i jednocześnie odgrywając kluczową rolę, jeżeli chodzi o selektywność procesu. Ostatni fragment wstępu literaturowego ilustruje wykorzystanie supersterycznych NHC w kompleksach metali szlachetnych (platyny, palladu) oraz nieszlachetnych (kobaltu), a także ich aplikacyjność w organokatalizie. W mojej ocenie zakres poszczególnych podrozdziałów został dobrze dobrany i pokazuje, że Doktorantka



Politechnika Łódzka

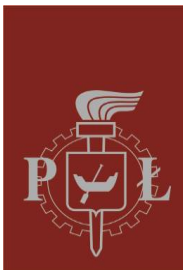
Instytut Chemii Organicznej

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht

biegle porusza się w zagadnieniach dotyczących tematyki rozprawy. Zaprezentowane przykłady stanowią cenne wprowadzenie do dalszej części pracy.

Kolejny fragment dysertacji definiuje cel pracy. Było nim projektowanie i synteza nowych prekursorów *N*-heterocykliczne karbenów o właściwościach supersterycznych i ich dalsze zastosowania syntetyczne jako organokatalizatorów lub ligandów w związkach kompleksowych kobaltu. Zdefiniowane w pracy zadania posiadają wyraźnie zaznaczony charakter poznawczy, a podjęcie przez Doktorantkę badań w tym obszarze uważam za uzasadnione z naukowego punktu widzenia.

W skład rozdziału omawiającego publikacje będące podstawą rozprawy doktorskiej wchodzi trzy podrozdziały odnoszące się bezpośrednio do badań własnych Doktorantki. Pierwszy z nich został poświęcony syntezie supersterycznych soli imidazolidynowych oraz triazolowych, które są doskonałymi prekursorami *N*-heterocyklicznych karbenów. Kolejne dwa rozdziały odnoszą się do poszczególnych publikacji stanowiących podstawę dysertacji i zostały pogrupowane zgodnie z rolą jakie otrzymane związki pełniły w opracowanych z ich użyciem metodologiach katalitycznych. Pierwszy z tych podrozdziałów jest bezpośrednio związany z wykorzystaniem otrzymanych soli jako prekursorów organokatalizatorów i odnosi się do artykułów A1-A3. Badania zrealizowane w ramach pierwszego projektu dotyczyły reakcji tworzenia tioestrów i obejmowały optymalizację warunków modelowej reakcji, z których najważniejszy był dobór właściwego katalizatora, który pozwolił na otrzymanie produktu z najwyższą wydajnością i selektywnością. Autorka następnie określiła wpływ rodzaju użytego rozpuszczalnika, temperatury, rodzaj i ilość zasady niezbędnej do utworzenia aktywnego karbenu z soli. Dysponując zoptymalizowanymi warunkami reakcji Doktorantka sprawdziła zakres stosowalności reakcji wykorzystując różne tiole oraz α,β -nienasycone aldehydy. W końcowej części projektu zaproponowany został mechanizm reakcji. Ten fragment pracy doprowadził do powstania bardzo ciekawej publikacji w *Organic Chemistry Frontiers*. W dalszej części badań własnych Doktorantka pokazała, że w reakcji można wykorzystać dwa różne aldehydy nienasycone i otrzymać w ten sposób niesymetryczne bistioestery. Wyniki tych badań stały się podstawą publikacji w *Chemical Communications*. Kolejny fragment tej części badań dotyczył wykorzystania NHC jako katalizatorów w syntezie sfunkcjonalizowanych silseskwioksanów. Autorka wykazała, że w zależności od zastosowanych warunków reakcji produktami mogą być tioestry (gdy reakcja prowadzona była w roztworze w temp. 60°C) lub addukty powstałe na drodze reakcji sulfa-Michaela (reakcja prowadzona w młynie kulowym w temperaturze pokojowej, docelowy addukt utworzył się już po dwóch godzinach). Ostatni z podrozdziałów badań własnych Doktorantki został poświęcony wykorzystaniu katalizatorów NHC jako ligandów



Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Organicznej

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht

w związkach kompleksowych kobaltu i odnosi się do artykułów A4-A6. Zrealizowane z ich udziałem reakcje obejmowały: 1) hydroborowanie alkinów, 2) hydrosililowanie alkinów oraz 3) hydrogermylowania alkinów. Otrzymane przez Doktorantkę układy charakteryzują się dużą użytecznością syntetyczną i mogą być wykorzystane w reakcjach sprzęgania.

Recenzowana dysertacja została napisana klarownym i precyzyjnym językiem. Wyróżnia ją starannie przygotowana szata graficzna i dojrzały sposób prowadzenia dyskusji. Omawiane zagadnienia precyzyjnie ilustrują odpowiednie schematy i rysunki. Przy przygotowywaniu takiego opracowania jakim jest rozprawa doktorska trudno jest ustrzec się pomyłek lub sformułowań, które są zredagowane w sposób za mało precyzyjny. W ocenianej rozprawie jest ich naprawdę niewiele. Z obowiązku Recenzenta wymieniam niektóre z nich:

- Część przekształceń opisanych w rozdziale podsumowującym metody syntezy NHC została określona mianem cyklizacji (przekształcenie g na Schemacie 5.2 czy wybrane reakcje na Schemacie 5.3). Procesy te poprawniej byłoby nazwać reakcjami anulacji lub w niektórych przypadkach cykloaddycji, ponieważ proces tworzenia pierścienia na drodze cyklizacji jest tylko jednym z etapów tych transformacji.
- Nie jestem również zwolennikiem pojawiających się w kilku miejscach dysertacji pojęć „wydajność produktu” (Tabela 7.4, strona 74) czy „wydajność izolacyjna”. Wydajność jest bowiem cechą danej transformacji chemicznej i dlatego termin ten nie powinien być stosowana w odniesieniu do jej produktów.
- Struktury II i III na Schemacie 7.9 (strona 37) oraz A-I i A-II na Schemacie 7.16 (strona 44) są względem siebie strukturami granicznymi tego samego związku. Powinna je zatem rozdzielać strzałka rezonansowa, a nie strzałka równowagowa lub reakcyjna.

Podsumowując pragnę stwierdzić, że przyjęty cel pracy został zrealizowany, a opracowane metodologie syntetyczne są bardzo interesujące. Warty uwagi jest szeroki zakres przeprowadzonych prac oraz rzetelność w sposobie ich realizacji. Dorobek naukowy Doktorantki jest w mojej ocenie imponujący, a w połączeniu z aktywnością naukową w zakresie pozyskiwania grantów i uczestnictwa w stażach naukowych potwierdza Jej ogromny potencjał naukowy. Wyrażam przekonanie, że cel pracy został osiągnięty, a przeprowadzone badania prezentują bardzo wysoki poziom naukowy i spełniają warunek oryginalności. Drobne błędy gramatyczne i edytorskie pojawiające się w tekście nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę rozprawy, a zawarte w recenzji uwagi mają charakter formalny lub polemiczny.



Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Organicznej

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht

W mojej opinii rozprawa doktorska Pani mgr Małgorzaty Bołt spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późn. zm.). Dlatego też zwracam się z wnioskiem do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pani mgr Małgorzaty Bołt do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Ponadto z uwagi na wysoki poziom merytoryczny przeprowadzonych badań, ich rzetelną realizację skutkującą interesującymi rozwiązaniami metodologicznymi wnoszącymi trwały wkład w rozwój syntetycznej chemii organicznej, niezwykle bogaty dorobek publikacyjny i podejmowane różnorodne aktywności naukowe zgłaszam wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr Małgorzaty Bołt przez Radę Naukową Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht