

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

Wrocław, 11.12.2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Małgorzaty Bołt
pt. „Nowe prekursory NHC ligandów karbenowych – synteza i zastosowanie w katalizie
homogenicznej”

N-heterocykliczne karbeny (NHC) są związkami chemicznymi o wielu wyjątkowych właściwościach, które sprawiają, że są wdzięcznymi obiektami badań w chemii organicznej, katalizie i chemii supramolekularnej. Związki NHC są znacznie bardziej stabilne termicznie niż tradycyjne karbeny, co czyni je nad wyraz praktycznymi do zastosowań w syntezie organicznej. To wynika z efektu sprzężenia rezonansowego między atomem azotu a atomem węgla w pierścieniu karbenu, co prowadzi do delokalizacji elektronów i wzrostu stabilności całego układu. Ponadto atomy azotu w strukturze NHC są silnymi donorami elektronów, co sprawia, że NHC są doskonałymi ligandami wiążącymi metale. W rezultacie NHC znalazły zastosowanie w katalizie, gdzie mogą aktywować różne reakcje chemiczne. Z kolei w porównaniu z innymi karbenami, NHC są mało reaktywne względem nukleofilów. Jest to związane z ich strukturą i silnym sprzężeniem rezonansowym, które sprawia, że trudniej jest zaangażować wolne pary elektronowe na atomie azotu w reakcjach nukleofilowych. NHC są szeroko stosowane jako ligandy w katalizie. Ich związki koordynacyjne są wysoce aktywne i wydajne w wielu reakcjach, takich jak reakcje metatezy, hydrosililowania i wiele innych. Ponadto N-heterocykliczne karbeny mogą być używane do kontrolowania stereochemii reakcji chemicznych, co sprawia, że są ważnym narzędziem w syntezie organicznej. Związki NHC są również stosowane w chemii supramolekularnej, gdzie mogą tworzyć trwałe kompleksy z innymi cząsteczkami organicznymi, co jest istotne w konstruowaniu złożonych architektur supramolekularnych i tzw. zaawansowanych materiałów.

W tematykę związaną z N-heterocyklicznymi karbenami doskonale wpisuje się przedstawiona do recenzji rozprawa. Praca doktorska autorstwa Pani mgr Małgorzaty Bołt została sporządzona pod kierunkiem Pani dr hab. Patrycji Żak, prof. UAM w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Tytuł rozprawy jest aktualny i doskonale wpisuje się w obszary badawcze, które z powodzeniem eksploruje Promotorka tej pracy.

Rozprawa jest przygotowana w postaci kompilacji artykułów naukowych, poprzedzonych wstępem literaturowym i opisem opublikowanych wyników badań własnych.

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWrocław
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

Na pracę doktorską Kandydatki składa się 6 artykułów naukowych z listy *Journal Citation Reports (JCR)* opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach, tj. *Organic Chemistry Frontiers* (wydawnictwo *Royal Society of Chemistry*; $IF_{2022} = 5,400$), *Chemical Communications (RSC)*, 2 prace; $IF_{2022} = 4,900$), *Inorganic Chemistry Frontiers (RSC)*, $IF_{2022} = 7,000$), *RSC Advances (RSC)*; $IF_{2022} = 3,900$) i *Catalysts (MDPI)*; $IF_{2022} = 3,900$). Sam fakt przyjęcia do druku wspomnianych artykułów, po przeprowadzeniu rygorystycznego procesu recenzji, w tych prestiżowych czasopismach stanowi potwierdzenie ich wysokiej jakości merytorycznej. Ponadto analiza oświadczeń współautorów publikacji jednoznacznie potwierdza wiodącą rolę Doktorantki w procesie powstawania tych prac.

Wyniki opublikowane w powyższych sześciu pracach zostały rzetelnie opisane w polskojęzycznym wprowadzeniu do rozprawy doktorskiej. Analiza autoreferatu utwierdziła mnie w przekonaniu, że Doktorantka posługuje się prawidłowym językiem specjalistycznym i nabyła umiejętności prowadzenia logicznego i klarownego wywodu. Tekst został wzbogacony licznymi rysunkami, schematami i tabelami, co ułatwiło sprawne analizowanie treści i toku rozumowania Autorki. Nie ustrzegła się jednak pewnych niefortunnych, bądź archaicznych określeń, takich jak: „związki kompleksowe” lub „kompleksy” w odniesieniu do związków koordynacyjnych, czy „figura” zamiast rysunek. Czasem brakuje również odwołania w tekście do określonego rysunku, tak jak w przypadku rysunku 5.1 na str. 20. Zdarzają się również nieliczne wpadki stylistyczne (np. „...ligandy karbenowe swoją olbrzymią popularność zdobyły...”), nomenklaturowe (np. „a-winylogermany”) i niezręczne sformułowania. Są to jednak uwagi wynikające z roli jaką pełnię w tym postępowaniu i nie wpływają na moją wysoką merytoryczną ocenę niniejszej dysertacji.

Dlaczego uważam prace zgłoszone w ramach pracy doktorskiej za ważne? Przede wszystkim wynika to z osiągnięć Doktorantki, które zostały opisane w załączonych artykułach. W tym kontekście za najistotniejsze uważam opracowanie nowych, ekologicznie uzasadnionych metod syntetycznych, eliminujących użycie drogich i toksycznych metali szlachetnych, przy czym priorytetem była zrównoważona optymalizacja warunków reakcji. Opracowano metodę syntezy tioestrów, gdzie zastosowano NHC jako katalizatora o dużej steryczności. Reakcje przeprowadzane były bez konieczności dodatku ko-katalizatora i/lub donorów protonu, co pozwoliło na otrzymywanie produktów bez udziału metalu, przy użyciu zielonego rozpuszczalnika i w temperaturze pokojowej. Przedstawiono syntezę kompleksów kobaltu z wykorzystaniem NHC ligandów. Układy te z powodzeniem zastosowano w katalizie reakcji hydroborowania alkinów oraz hydrosililowania alkinów, wykazując wysoką selektywność i efektywność procesów. Opracowano układ katalityczny oparty na

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

rozbudowanym ligandzie NHC, umożliwiającą selektywne hydrosililowanie szerokiego spektrum alkinów, w tym terminalnych. Zastosowanie stworzonego układu katalitycznego w reakcji hydrogermylowania alkinów umożliwiło syntezę α -winyłgermananów, które wcześniej były trudne do uzyskania. Wszystkie te osiągnięcia wskazują na rozwijanie nowych, bardziej ekologicznych i efektywnych metod syntetycznych, eliminujących lub zastępujących tradycyjne metody oparte na toksycznych katalizatorach i zanieczyszczających środowisko związkach chemicznych. W tym miejscu jestem ciekaw opinii Kandydatki na temat kierunku przyszłych badań w obszarze, którym zajmowała się ostatnich latach. Proszę również o komentarz Doktorantki, jakie widzi nadrzędne zalety opracowanej metody syntezy tioestrów opisanych w artykule opublikowanym w czasopiśmie *Organic Chemistry Frontiers* (2022, 9, 4846). Ciekaw jestem również jakie korzyści niesie zastosowanie zasad zielonej chemii w funkcjonalizacji silseskwioxanów. Czy Doktorantka widzi tutaj pewne ograniczenia, które wynikały z przeprowadzonych badań, a nie zostały podkreślone w publikacjach?

Pozostały dorobek naukowy Kandydatki jest co najmniej wyróżniający jak na początkowy etap kariery naukowej. Pani mgr Małgorzata Bołt jest współautorką aż 12. publikacji z listy JCR, poza 6. wchodzącymi w skład dysertacji. Są to, między innymi, prace opublikowane w *Inorganic Chemistry*, *Dalton Transactions*, *Advanced Synthesis and Catalysis*, *ChemCatChem*, czy *European Journal of Inorganic Chemistry*. Ponadto jest współautorką dwóch patentów polskich. Odbiła również liczne staże naukowe w Polsce, ale również zagranicą. Brała również czynny udział w konferencjach naukowych, w tym 10. międzynarodowych i 16. krajowych wygłaszając prezentacje ustne oraz plakatowe. Warte podkreślenia jest również kierowanie prestiżowym Diamentowym Grantem oraz była wykonawcą w projektach z Narodowego Centrum Nauki (Sonata) oraz Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Powyższe osiągnięcia świadczą o przemyślanych i trafnych wyborach Doktorantki, co należy również docenić w aspekcie organizacyjnym.

Reasumując, po uważnej analizie przesłanej dokumentacji jestem przekonany, że Pani mgr Małgorzata Bołt jest już ukształtowaną młodą Naukowniczą, podejmującą ciekawe kierunki badań i posiadającą wszelkie predyspozycje pozwalające na analizę wyników i wyciągnięcie trafnych wniosków naukowych.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Małgorzaty Bołt spełnia wymogi i warunki określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. "Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce" (Dz.U. z 2021 r. poz.478 z późn. zm.) stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora i **z przekonaniem**

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM w Poznaniu o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów postępowania.

Ponadto pracę doktorską Pani mgr Małgorzaty Bołt oceniam jako bardzo dobrą i pragnę zaznaczyć, że **jest wyróżniająca**. Praca jest na bardzo wysokim poziomie merytorycznym oraz zawiera wyraźne elementy nowości naukowej odnoszące się do szeroko rozumianych zasad zrównoważonej chemii. W związku z tym, z przekonaniem zwracam się z wnioskiem do wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM w Poznaniu o rozważenie wyróżnienia przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej. Przemawia za tym materiał zawarty w dokumentacji, ale przede wszystkim światowy poziom prowadzonych badań i portfolio Kandydatki.