



Warszawa 12 stycznia 2024 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Małgorzaty Bołt

Zatytułowanej „*Nowe prekursory NHC ligandów karbenowych – synteza i zastosowanie w katalizie homogenicznej*”

przedstawionej Radzie Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w celu uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

Praca doktorska mgr Małgorzaty Bołt wykonana została w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod promotorską opieką prof. UAM dr hab. Patrycji Żak. Praca dotyczy rozwoju metod syntezy w oparciu o zastosowanie karbenów NHC podstawionych sterycznie wymagającymi grupami w roli organokatalizatorów oraz jako ligandów w katalizie kobaltem. Podjęta tematyka jest aktualna i doskonale wpisuje się w postulaty zielonej chemii, w szczególności w kontekście poszukiwania alternatyw dla drogich, często toksycznych katalizatorów opartych o kompleksy metali szlachetnych. Opisane w dysertacji badania wpisują się w zainteresowania naukowe Promotorki, specjalistki w obszarze chemii metaloorganicznej i katalizy.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa przygotowana została jako cykl aż sześciu publikacji opatrzonej stosownym komentarzem. Prace te zostały opublikowane w uznanych periodykach o dobrych współczynnikach bibliometrycznych, w tym dwóch w *Chemical Communications* oraz po jednej w *Organic Chemistry Frontiers* i *Inorganic Chemistry Frontiers*. We wszystkich sześciu pracach Doktorantka jest pierwszym autorem, a w publikacjach A5 i A6 również autorem korespondencyjnym. Wiodący wkład Pani Bołt w powstanie prac stanowiących podstawę recenzowanej rozprawy, także w warstwie koncepcyjnej, potwierdzają również załączone oświadczenia współautorów.

Pod względem formalnym rozprawa została przedstawiona na 76 stronach, nie licząc kopii publikacji oraz materiałów dodatkowych do publikacji. Z racji bezpłatnej dostępności tych ostatnich na stronach wydawców dołączanie ich do pracy w wersji drukowanej wydaje mi się zbędne i nieliczące z niejednokrotnie przywoływanymi postulatami zielonej chemii. Główne elementy dysertacji stanowią: 9-stronicowy wstęp, stanowiący tło literaturowe dla



zaprezentowanego dalej celu pracy (2 strony) i omówienia publikacji wchodzących w skład rozprawy (26 stron). Całość dopełniają streszczenia w języku polskim i angielskim, podsumowanie i wnioski, wykaz skrótów, wykaz publikacji, oświadczenia współautorów, pozostały dorobek naukowy oraz spis cytowanej literatury.

Pod względem redakcyjnym dysertacja przygotowana jest starannie i nie dopatrzyłem się istotnych błędów i niedociągnięć w tym obszarze. Praca napisana jest poprawnym językiem, zasadniczo wolnym od zwrotów żargonowych. Do nielicznych błędów lub niefortunnych sformułowań których się dopatrzyłem należą:

- określenie rozmiar pierścienia imidazolowego (str. 21)

- w rozprawie formaldehyd ((CH₂O)_n) – bardziej precyzyjnie byłoby napisać paraformaldehyd dla odróżnienia od roztworu formaldehydu. (str 22)

- w nagłówku – lepszym określeniem niż produkty przejściowe (str. 24) jest produkty pośrednie; pozwala to uniknąć niejednoznaczności i pomylenia ze stanami przejściowymi.

- mechanizm kowalencyjnego wiązania substratów (umpolung), (str 27). Umpolung, czyli przebiegunowanie lub odwrócenie polaryzacji jest konsekwencją wiązania karbenu NHC z aldehydem.

- te same oznaczenia bywają niekiedy stosowane do różnych związków, np. P1 na stronach 38 i 42.

- w większości tabel zawierających dane z optymalizacji dystrybucje możliwych produktów podana jest jako stosunek, a nie jak w nagłówku napisano w procentach. W tabeli 7.5 (str 50) jednostką dla [Co] powinno być mol% (jak w innych tabelach) a nie %.

- ilość artykułów (str.53), powinno być liczba artykułów; artykuły są policzalne.

W części literaturowej Doktorantka prezentuje autorskie zestawienie zagadnień stanowiących wprowadzenie i tło dla własnych badań prezentowanych w kolejnym rozdziale. Rozdział otwiera część poświęcona omówieniu budowy i właściwości a następnie typowych metod syntezy N-heterocyklicznych karbenów. Autorka trafnie identyfikuje możliwości modyfikacji karbenów NHC, dających możliwości dostrajania ich właściwościami sterycznymi i elektronowymi. Łatwość takich modyfikacji jest niezwykle istotne z punktu widzenia ich zastosowania we współczesnej syntetycznej chemii organicznej jako ligandów lub organokatalizatorów. Doktorantka niejednokrotnie używa stwierdzenia „właściwości stereoelektronowe”, co w tym kontekście wydaje mi się co najmniej dyskusyjne. Stereoelektronowymi, zgodnie z zaleceniami IUPAC, zwykło się określać efekty wynikające z odpowiedniego ułożenia w przestrzeni orbitali, czego klasycznym przykładem jest np. efekt anomeryczny. W dalszej części rozdziału zaprezentowane zostały



przykłady zastosowań ligandów NHC o właściwościach supersterycznych, zarówno w katalizie z użyciem metali jak i organokatalizie. Doktorantka nie definiuje jednak jakie ligandy NHC uważa za supersteryczne; z lektury dalszej części pracy można domyślić się, że relatywnie duże i szeroko stosowane IPr oraz IMes takimi jeszcze nie są. Zabrakło również jasnego przytoczenia pierwszych doniesień na temat zastosowania ligandów IPr* lub IPr*^{OMe}. Biorąc pod uwagę wagę właściwości sterycznych karbenów NHC dla planowanych przez mgr Bołt badań część literaturową istotnie wzbogaciłby podrozdział dotyczący tego zagadnienia, w szczególności parametryzacji właściwości sterycznych ligandów NHC. Na stronie 25 jedynie napomknięty jest parametr A^H , nota bene wprowadzony przez Nolana równoległe z parametrem A_L . Warto byłoby przedyskutować zalety i wady różnych podejść do parametryzacji tej cechy ligandów, w szczególności kąta Tolmana, parametr $\%V_{bur}$ i mapy steryczne. Mimo tych uwag uważam, że konstrukcja tego rozdziału jest dobrze przemyślana a dobór i prezentacja materiału, choć nieco lakoniczna, dobrze wprowadza czytelnika w tematykę doktoratu. Ponadto, na końcu rozdziału doktorantka trafnie identyfikuje literaturowe luki w zastosowaniu ligandów supersterycznych w syntezie organicznej, co doskonale uzasadnia potrzebę podjęcia opisywanych w kolejnym rozdziale badań własnych.

W kolejnym rozdziale Doktorantka kreśli stawiane przed sobą cele. Hipotezy badawcze zaprezentowana są w sposób klarowny i są dobrze umotywowane zarysowanym w poprzednim rozdziale stanem wiedzy. Ponadto precyzyjnie wyszczególnione są cele poszczególnych artykułów wchodzących w skład cyklu publikacji.

Część poświęcona omówieniu wyników własnych badań rozpoczyna się od podrozdziału poświęconego omówieniu syntezy używanych w dalszych pracach prekursorów NHC. W kolejnych podrozdziałach przedstawiono szczegółowe opisy badań zawartych w publikacjach stanowiących podstawę recenzowanej rozprawy. Omawiane w tym rozdziale prace dzielą się na dwie grupy dotyczące zastosowania rzeczonych karbenów NHC jako organokatalizatorów (publikacje A1-A3) oraz ligandów w katalizowanych kobaltem addycjach do alkinów (publikacje A4-A6). Jak już wspomniałem, prace te opublikowane zostały w liczących się periodykach naukowych. Przeszły zatem przez gęste sito oceny przez Redaktorów i Recenzentów, co potwierdziło ich wysoką jakość i rzetelność naukową. Lektura prac oryginalnych oraz towarzyszących im materiałów dodatkowych również wywarły na mnie pozytywne wrażenie co do jakości naukowej oraz rzetelności prezentacji i dokumentacji materiału. I choć nie mam wątpliwości co do wysokiej rangi naukowej i nowatorstwa przedstawionych badań tytuł dysertacji „*Nowe prekursorzy NHC ligandów karbenowych – [...]*” wydaje mi się nieco nieadekwatny. Stosowane w tych pracach karbeny NHC zawierające przestrzenie rozbudowane podsatwniki (np. IPr* lub IPr*^{OMe}) znane są od przeszło



dekady (np. *Dalton Trans.*, 2010, 39, 1444–1446 lub *Organometallics* 2013, 32, 330-339). Pewien niedosyt sprawił mi również brak głębszej analizy i dyskusji zależności uzyskanych wyników od zawady sterycznej używanych kabenów NHC. Wynika on z faktu, iż w rozdziale cel pracy doktoranta deklarowała: „zaplanowane badania mają także zależność pomiędzy zatłoczeniem sterycznym ligandów NHC, a selektywnością prowadzonych reakcji” Szczególnie ciekawe byłyby próby powiązania uzyskanych wyników z pramateriami charakteryzującymi właściwość steryczne NHC.

Na szczególne uznanie zasługuje aktywność naukowa mgr Bołt znacząco wykraczająca poza badania zaprezentowane jako podstawa recenzowanej rozprawy. Doktorantka jest współautorką aż 12 publikacji i dwóch patentów nie wchodzących w prezentowany cykl. Wyniki swoich prac prezentowała również na licznych konferencjach. Ponadto odbyła aż cztery staże, w tym dwa zagraniczne.

Reasumując mgr Małgorzata Bołt opracowała dwie grupy metodologii opartych o katalizę z użyciem karbenów NHC jako organokatalizatorów (prace A1-A3) oraz ligandów w katalizie kobaltem (prace A3-A4). Uzyskane wyniki cechuje istotny komponent nowości naukowej co potwierdza ulokowanie ich w cenionych czasopismach naukowych. W szczególności po raz pierwszy zaprezentowano możliwość syntezy tioestrów z enali i tioli w obecności NHC jako organokatalizatora. Niezwykła wydaje mi się praktycznie kompletna selektywność syntezy niesymetrycznych produktów z ditiolu i dwóch różnych enali. Ponadto bardzo ciekawe i wartościowe są metody pozwalające na α -selektywne hydrometalowanie alkinów, dające dostęp do syntetycznie użytecznych bloków budulcowych.

Stwierdzam zatem, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymogi właściwej ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym i wnoszę o dopuszczenie mgr Małgorzaty Bołt do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, mając na uwadze przytoczoną w niniejszej recenzji wysoką rangę naukową wyników stanowiących podstawę niniejszej dysertacji oraz ponadprzeciętną aktywność naukową Doktorantki wnoszę o wyróżnienie rozprawy.

Wojciech Chaładaj