

## RECENZJA

dorobku naukowego i pracy habilitacyjnej **dr Piotra Pawlucia** zatytułowanej  
”*Zastosowanie procesów siliującego sprzęgania w selektywnej syntezie  
sfunkcjonalizowanych alkenów*” przedstawionej Radzie Wydziału Chemii  
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

### 1. Wstęp.

Ciągłe zapotrzebowanie na nowe substancje i materiały o specyficznych cechach strukturalnych i pożądanym właściwościach stawia przed syntezą chemiczną konieczność poszukiwania nowych rozwiązań syntetycznych. W ostatnich kilku dekadach znaczący postęp metodologiczny w syntezie organicznej dokonuje się w głównej mierze dzięki nowym możliwościom tworzenia wiązań węgiel-węgiel i węgiel-heteroatom oferowanych przez procesy katalizowane kompleksami metali przejściowych. Jednym z tego rodzaju procesów jest odkryta w poznańskim zespole prof. Bogdana Marcińca reakcja siliującego sprzęgania olefin z winylosilanami w obecności katalizatora rutenowego prowadząca do tworzenia nowej siliowej pochodnej olefiny i wydzielenia etylenu jako produktu ubocznego. Co istotne, pod nieobecność drugiego substratu olefinowego winylosilany sprzęgają się same ze sobą z utworzeniem 1,2-bis(sililo)etenów i 1,1-bis(sililo)etenów, produktów trudno dostępnych na innej drodze. Ta efektywna i ogólna metoda konwersji prostych winylosilanów w różnorodnie 2-podstawione winylosilany oraz izomeryczne bis(sililo)eteny otwiera dalsze nowe możliwości syntetyczne. Winylosilany i podstawione winylosilany są bowiem cennymi substratami dla syntez wielu innych związków krzemoorganicznych a także i związków organicznych nie zawierających w swych strukturach atomów krzemu. Wykorzystanie reakcji siliującego sprzęgania i otrzymywanych winylosilanów do konstrukcji innych syntetycznie użytecznych pochodnych olefinowych stanowi właśnie główny motyw badawczy w przedstawionej przez dr P. Pawlucia rozprawie habilitacyjnej.

### 2. Rozprawa

Rozprawa habilitacyjna dra Piotra Pawlucia nosi tytuł ”*Zastosowanie procesów siliującego sprzęgania w selektywnej syntezie sfunkcjonalizowanych alkenów*” i składa się z monotematycznego cyklu 11 publikacji opublikowanych w krótkim okresie 2007-2012. Obejmują one 10 publikacji oryginalnych i 1 artykuł przeglądowy. Wszystkie wchodzące w skład rozprawy prace oryginalne opublikowane zostały w

renomowanych czasopismach międzynarodowych, takich jak: *Org. Lett.* (2 prace), *J. Org. Chem.* (1 praca), *Synlett* (1 praca), *Synthesis* (2 prace), *Tetrahedron* (2 prace), *Catalysis Commun.* (1 praca) i *Appl. Organometal. Chem.* (1 praca). Wchodzący w skład rozprawy artykuł przeglądowy opublikowany został w *Eur. J. Org. Chem.* jako Microreview.

Wśród tych prac jest tylko jedna publikacja monoautorska Kandydata (*Catalysis Communications*) ale nie dopatruję się w tym mankamentu. We wszystkich pozostałych publikacjach nazwisko Habilitanta figuruje zawsze na pierwszym miejscu a w 7 publikacjach ma On dodatkowo gwiazdkową desygnację jako główny autor. Co więcej, zdecydowana większość bo aż 10 prac stanowiących podstawę przedłożonej rozprawy habilitacyjnej powstała w wyniku realizacji 3 samodzielnych grantów badawczych, których dr P. Pawluć był kierownikiem. W mojej opinii to dobry przykład efektywnej współpracy w ramach Zakładu niezbędnej zresztą dzisiaj dla szybkiej realizacji projektów badawczych nie tylko aby sprostać grantowym reżimom czasowym ale także aby utrzymać priorytet tematyczny całego Zespołu. Zdolność nawiązywania współpracy i angażowania innych badaczy w realizację własnych projektów to wartościowa cecha decydująca dzisiaj często o światowej konkurencyjności wyników. Nie mam wątpliwości, że dr P. Pawluć pełnił w realizacji i w projektowaniu przedstawionych prac rolę pierwszoplanową i że podporządkowane one były od początku założonemu monotematycznemu celowi habilitacyjnemu.

Motywy przewodnim rozprawy habilitacyjnej dra P. Pawlucia była kontynuacja strategicznego założenia Zespołu, mającego na celu udokumentowanie możliwości wykorzystania całej gamy mono- i disililostenów dostępnych w procesach sililującego sprzęgania olefin z winylosilanami w szeroko rozumianej syntezie organicznej. W zamierzeniu Habilitanta wykorzystanie to miało opierać się na połączeniu reakcji sililującego sprzęgania z reakcjami następczymi wykorzystującymi w efektywny sposób charakterystyczną reaktywność funkcji sililowej obecnej w otrzymanyach produktach sprzęgania. Bardzo istotnym elementem tego zamierzenia, ważnym z punktu widzenia praktyki syntetycznej, było opracowanie warunków umożliwiających prowadzenie takich sekwencyjnych procesów w wersji 'one pot' bez konieczności wydzielania krzemoorganicznych produktów pośrednich.

Wśród opracowanych w taki sposób sekwencji syntetycznych znalazły się wygodne i ekonomiczne procedury syntezy jodków i bromków (*E*)-styrylowych oraz (*E*)-*N*-2-jodowinylokarbazolu, i (*E*)-*N*-2-jodowinyloftalimidu, które następnie były przekształcane w sprzężone *N*-podstawione pochodne w reakcjach Suzuki-Miyaury i Sonogashiry katalizowanych kompleksami palladu.

W podobny sposób połączenie sililującego sprzęgania winylosilanu ze styrenami z procedurą acylowania produktów sprzęgania przy użyciu bezwodników kwasów karboksylowych w obecności katalizatora rodowego zapewniło efektywny dostęp do szerokiej gamy (*E*)-styrylo ketonów. Analogiczne postępowanie z wykorzystaniem (*E*)-1,2-bis(sililo)etenów jako produktów sililującego sprzęgania umożliwiło z kolei opracowanie oryginalnej metody syntezy ketonów (*E*)- $\beta$ -sililowinylowych.

Z kolei zastosowanie sekwencji reakcji sililującego homosprzęgania odpowiednich etoksydimetylowinylosilanów i reakcji Hecka otrzymanych (*E*)-1,2-bis(sililo)etenów z jodkami aryłowymi pozwoliło z dobrymi wydajnościami otrzymać

(*Z*)-1,2-bis(sililo)-1-aryloeteny i zademonstrować ich przydatność do syntezy (*E*)-stilbenów i (*E,E*)-1,4-bis(styrylo)benzenów na drodze reakcji Hiyamy.

Efektywny dostęp do (*E*)-stilbenów jak również i (*E,E*)-1,4-bis(arylo)buta-1,3-dienów zapewniła także kolejna opracowana sekwencja reakcji wykorzystująca tym razem 1,1-bis(alkoksysililo)-2-aryloeteny otrzymywane z cyklicznego 1,1-bis(alkoksysililo)etenu i jodków arylowych w wyniku reakcji Hecka i poddawane bez wydzielania reakcji Hiyamy w obecności katalizatora palladowego i TBAF.

Acykliczne 1,1-bis(trimetylosililo)-2-aryloeteny posłużyły z kolei jako substraty w selektywnych syntezach 1,1-dijodo-, 1,1-dibromo-, (*Z*)-1-jodo-1-trimetylosililo-, i (*Z*)-1-bromo-1-trimetylosililo-2-aryloetenów na drodze halodesililowania.

Można w tym miejscu skonkludować, że poprzez opracowanie tak szerokiej palety użytecznych i praktycznych transformacji syntetycznych sililoetenów i bis(sililo)etenów powstających w wyniku sililującego sprzęgania winylosilanów dr P. Pawluć wyraźnie dowiódł słuszności przyjętych założeń metodologicznych a także dojrzałości warsztatowej w realizacji projektu. W szeregu aplikacji syntetycznych zademonstrował jednoznacznie, że połączenie reakcji sililującego sprzęgania z reakcjami Hecka, Hiyamy, Suzuki-Miyaura, Sonogashira czy reakcjami acylowania bądź halodesililowania może z powodzeniem służyć do selektywnej syntezy całej gamy zróżnicowanych strukturalnie i sfunkcjonalizowanych sprzężonych układów olefinowych.

Co ważne, wszystkie opracowane procedury zilustrowane zostały wyczerpującą ilością przykładów, są wydajne i wysoce stereoselektywne i mają charakter ogólny. Dla większości z nich przeprowadzona została także optymalizacja, która objęła porównanie i dobór odpowiednich katalizatorów dla zapewnienia możliwości prowadzenia całego procesu syntetycznego w wersji 'one-pot' nie wymagającej wydzielania pierwotnego produktu sililującego sprzęgania.

Reasumując, dr P. Pawluć przedstawił rozprawę zasługującą na wysoką ocenę, bardzo spójną pod względem tematycznym i prezentującą oryginalne wyniki wnoszące istotny wkład do rozwoju metodologii syntezy organicznej wykorzystującej związek krzemu i procesy katalizowane kompleksami metali przejściowych dla realizacji ważnych celów syntetycznych. W całości rozprawa robi bardzo dobre wrażenie, jest klarowna w zamierzeniu i ma charakter wartościowego opracowania syntetycznego, które zrealizowano w krótkim czasie i opublikowano w dobrych czasopiśmie.

### **3. Sylwetka i dorobek naukowy i dydaktyczny Kandydata**

Dr P. Pawluć zdobył wykształcenie chemiczne na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu uzyskując tytuł zawodowy magistra w r. 2000 a stopień naukowy doktora w r. 2004. Promotorem pracy doktorskiej dr P. Pawlucia zatytułowanej „Reaktywność (dwu)winylo-podstawionych związków krzemu w procesach cyklizacji i polimeryzacji katalizowanych kompleksami metali przejściowych” był Prof. Bogdan Marciniak. Bezpośrednio po uzyskaniu stopnia doktora dr P. Pawluć został zatrudniony na etacie adiunkta w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej kierowanym przez prof. B. Marciniaka z którym współpracuje do dziś. Po uzyskaniu stopnia doktora dr P. Pawluć zdobywał także

doświadczenia badawcze poprzez dwukrotne długoterminowe pobyty stażowe na Université de Lille 1 w renomowanym zespole prof. André Mortreux oraz szereg krótkoterminowych pobytów naukowych na Uniwersytetach w Rennes, Bayreuth i Liege a także w ramach programu Erasmus na Uniwersytetach w Tarragonie, Katanii i Strasburgu. Te pobyty stażowe i osobiste kontakty zagraniczne to z pewnością cenny element rozwoju naukowego Kandydata.

Dotychczasowy całkowity dorobek naukowy dr P. Pawlucia liczy w sumie 31 publikacji oryginalnych (po doktoracie 27), współautorstwo 1 monografii i 2 obszernych rozdziałów w wydawnictwach encyklopedycznych, współautorstwo 3 patentów i 2 zgłoszeń patentowych (wszystkie po doktoracie). Na rozprawę złożyło się 11 publikacji co pozostawia bardzo znaczący dorobek podoktorski poza rozprawą i świadczy o wysokiej aktywności badawczej Kandydata.

Sumaryczny współczynnik oddziaływania tych 31 publikacji jest wysoki i wynosi 79,07. Prace dr P. Pawlucia były cytowane przez innych autorów 170 razy co daje średnio ponad 5,4 cytowania na jedną pracę (indeks Hirscha  $h = 9$ ).

Dr P. Pawluć prezentował też wyniki swoich badań na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych w formie 7 wykładów i komunikatów ustnych oraz 51 posterów. Był trzykrotnie nagradzany nagrodą Rektora UAM za wybitne osiągnięcia naukowe (2006, 2008, 2010) i raz za zaangażowanie w pozyskiwanie finansowania projektów badawczych (2012). Warto w tym miejscu podkreślić, że dr P. Pawluć samodzielnie uzyskał już na swoje badania trzy granty badawcze, którymi kierował i pomyślnie je zrealizował niezależnie od wykonawczego udziału w 9 innych projektach.

Dorobek dydaktyczny dra P. Pawlucia związany jest z Jego obowiązkami jako nauczyciela akademickiego i jest siłą rzeczy znaczący. Jako adiunkt dr P. Pawluć uczestniczył w pełnym wymiarze godzin w procesie dydaktycznym Wydziału Chemii UAM, prowadząc głównie ćwiczenia i zajęcia laboratoryjne dla studentów młodszych lat i pełnił także rolę opiekuna w toku realizacji 6 prac magisterskich oraz 1 doktoranta. Jest też współautorem 2 skryptów do ćwiczeń laboratoryjnych dla studentów i materiałów dydaktycznych do zajęć wspomagających w ramach programu „Chemia warta Poznania”.

Dr P. Pawluć ma też w dorobku istotne doświadczenia organizacyjne. Pełnił funkcje członka Komitetu organizacyjnego dużych konferencji międzynarodowych tj. *16th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry* (Poznań, 2005), *5th International School on Molecular Catalysis* (Poznań-Rosnówko 2005) oraz *17th International Symposium on Homogeneous Catalysis* (Poznań 2010) a także działa jako członek Wydziałowej Komisji rekrutacyjnej (2010-2012)

#### **4. Podsumowanie**

Swą rozprawą habilitacyjną i całym dorobkiem naukowym dr Piotr Pawluć zademonstrował dobitnie, iż jest bardzo dobrze przygotowany do podejmowania

ambitnych zadań badawczych i rozwiązywania ich pod reżimem oryginalności i szybkiej progresji w sposób kompetentny zarówno pod względem strategicznym, eksperymentalnym jak i interpretacyjnym. Zaprezentowane przez dra P. Pawlucia rezultaty zasługują na wysoką ocenę i wystawiają dobre świadectwo Autorowi jako ambitnemu pracownikowi naukowemu o wysokich kwalifikacjach i bardzo dobrze przygotowanemu do rozpoczęcia w pełni samodzielnej kariery badawczej. Dr P. Pawluć ma już za sobą wartościowe doświadczenia stażowe i dowiódł także, że posiada ważną dzisiaj zdolność efektywnego pozyskiwania środków na badania z fundacji krajowych.

Zebrane w rozprawie habilitacyjnej dra P. Pawlucia wyniki badań stanowią oryginalny i istotny wkład Autora do rozwoju metodologii syntezy podstawionych olefin o zdefiniowanej konfiguracji. Zaproponowane w rozprawie rozwiązania wykorzystują katalizowaną kompleksami rutenu reakcję sililującego sprzęgania i łączą ją w efektywne sekwencje z katalizowanymi kompleksami palladu reakcjami Hecka, Suzuki-Miyaura, Sonogashiry, czy Hiyamy. Połączenie tych procesów w sekwencje, szczególnie w wersjach 'one-pot', stanowi oryginalne rozwiązanie i daje nowe efektywne narzędzie syntetyczne do konstrukcji podstawionych i sprzężonych układów olefinowych o zdefiniowanej stereochemii. Rozprawa ma więc duży walor praktyczny co najwyraźniej zostało podobnie ocenione przez recenzentów renomowanych czasopism, które udostępniły swoje łamy dla publikacji prac składających się na rozprawę.

W moim przekonaniu przedłożona rozprawa spełnia wymagania merytoryczne i formalne stawiane tego typu opracowaniom w Ustawie i z pełnym przekonaniem stawiam wniosek o dopuszczenie dra Piotra Pawlucia do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

