

**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, 31.03.2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr. Mateusza Nowickiego
pt. „Transition metal-free hydroelementation of C=C and C=O bonds with p-block elements –
a quantum chemical mechanistic study”

Powierzona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. Mateusza Nowickiego została wykonana pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. Marcina Hoffmanna w Zakładzie Syntezy i Struktury Związków Organicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Tytuł dysertacji jest interesujący i wskazujący na interdyscyplinarny charakter pracy, łączący zagadnienia związane z syntezą (współpraca z Zespołami prof. dr. hab. Piotra Pawlucia i prof. dr. hab. Grzegorza Hreczycho) i ich wnikliwą weryfikacją obliczeniową. Ten obecnie promowany i słuszny styl uprawiania nauki doskonale wpisuje się w zagadnienia naukowe z sukcesem podejmowane od lat przez Promotora i jego współpracowników w obszarze zastosowania metod obliczeniowych chemii kwantowej w badaniach struktury molekuł oraz oddziaływań pomiędzy nimi. Jest to szczególnie istotne w badaniach mechanizmów skomplikowanych reakcji oraz nad nowymi związkami chemicznymi, gdzie metody eksperymentalne mogą być trudne lub niemożliwe do zastosowania ze względu na skomplikowaną strukturę i właściwości chemiczne analizowanych układów. Metody obliczeniowe pozwalają na przewidywanie i analizowanie tych właściwości związków chemicznych, co umożliwia projektowanie i syntezę nowych materiałów o pożądanych właściwościach. Ponadto, metody obliczeniowe chemii kwantowej pozwalają na badanie różnorodnych oddziaływań międzycząsteczkowych, których zrozumienie może przyczynić się do rozwijania nowych technologii i materiałów najnowszych generacji. Wszystko to sprawia, że metody obliczeniowe chemii kwantowej stanowią nieodłączny element badań naukowych w dziedzinie chemii, biochemii, fizyki i innych dziedzin nauki.

Rozprawa doktorska Pana mgr. Mateusza Nowickiego została przygotowana w języku angielskim i składają się na nią cztery monotematyczne artykuły naukowe, opublikowane w znakomitych czasopismach naukowych, tj. *Catalysis Science & Technology* (wydawnictwo Royal Society of Chemistry, RSC; IF₂₀₂₁ = 6,177), *International Journal of Molecular Sciences* (wydawnictwo Multidisciplinary Digital Publishing Institute, MDPI; IF₂₀₂₁ = 6,208), *Chemical Communications* (wydawnictwo RSC; IF₂₀₂₁ = 6,065) oraz *Organic & Biomolecular Chemistry* (wydawnictwo RSC; IF₂₀₂₁ = 3,890). Wybór przede wszystkim wydawnictwa RSC, jako forum do

**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

ogłoszenia swoich odkryć, nie pozostawia wątpliwości, że prace przeszły rzetelną i drobiazgową analizę recenzencką.

Kompilację prac poprzedza streszczenie w języku polskim oraz angielskim, autoreferat, który zawiera wstęp do tematyki, oraz omówienie wyników badań własnych wraz z podsumowaniem. W pierwszej, zasadniczej części doktoratu, Autor skupia się na omówieniu wybranych metod stosowanych w chemii obliczeniowej, m.in. metody mechaniki newtonowskiej (dynamika oraz mechanika molekularna) i kwantowej (metody *ab initio*, półempiryczna, teorii funkcjonału gęstości). Dla mnie, jako chemika parającego się syntezą, opisy te są zredagowane przystępnie i nie są przesadnie długie. Ciekawym podrozdziałem we wstępie jest ten poświęcony wyzwaniom i perspektywom współczesnych metod obliczeniowych, co związane jest między innymi z rozwojem tzw. komputerów kwantowych, których niezaprzeczalną zaletą jest ogromny poziom mocy obliczeniowej, aktualnie nieosiągalny nawet dla najpotężniejszych komputerów bit-owych. Kolejny rozdział poświęcony jest reakcjom addycji wiązania H-X do wiązań wielokrotnych takich jak C=C, C≡C, C=O, C=N i C≡C. O ile niektóre z tych reakcji, takie jak hydrosililowanie czy hydrohalogenacja, są już gruntownie przestudiowane, inne, takie jak hydrostybinowanie, czy hydrobismutowanie, znajdują się w początkowej fazie badań. Ciekawym uzupełnieniem tego rozdziału jest opis znanych w literaturze mechanizmów reakcji aktywacji wiązania Si-H w obecności alkenów, związków karbonylowych, oraz reakcje hydrogermylowania i hydroborowania. Pozostaje zatem pytanie – skoro tyle już prac powstało na ten temat, dlaczego Doktorant podjął się dalszych badań w tej tematyce? Czytelnik doktoratu znajduje odpowiedź na to pytanie w rozdziale 1.3.5, w którym Autor pracy zreżcznie uzasadnia podjęcie tego tematu. Doktorant konkluduje, że początkowe badania mechanizmów reakcji były w dużej mierze oparte na intuicji, wspierane przez mniej lub bardziej wyrafinowane metody fizykochemiczne. Stąd, rozwój chemii obliczeniowej stanowi w tym zakresie cenne uzupełnienie. Co prawda, nawet dokładne określenie schematów energetycznych poszczególnych ścieżek syntetycznych, choćby na wysokim poziomie obliczeniowym, mogą być niewystarczające, jednak z drugiej strony mogą wskazać sposoby kontrolowania, oczekiwanego lub nie, efektu reakcji. Ten kilkustronicowy wstęp jest bardzo dobrym preludem do analizy wyników badań własnych Autora dysertacji, pozostawiając recenzenta w przekonaniu, że Doktorant sprawnie analizuje i interpretuje dane literaturowe.

Celem naukowym, jaki postawił przed sobą Kandydat było zbadanie mechanizmów wybranych reakcji, takich jak hydrosililowania i hydrogermylowania alkenów oraz hydroborowania związków karbonylowych bez lub z użyciem prostych katalizatorów jak

**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

trialkiloborowodorki sodu czy fluorek potasu. W realizacji tego celu posłużył się metodą teorii funkcjonału gęstości (DFT), opierając się na funkcjonale M06-2X stosując różne bazy funkcyjne. Zastosowanie tej metodologii umożliwiło optymalizację struktury geometrycznej i elektronowej badanych układów, tj. substratów, produktów, różnorodnych stanów przejściowych, oraz obliczenie względnych schematów energetycznych, co w całości daje solidne podstawy do postulowania prawdopodobnego mechanizmu wybranych reakcji addycji. **Z prac Autora, co jest niezwykle cenną wartością dodaną z przeprowadzonych badań, można również przeczytać o możliwych powodach różnic pomiędzy teorią, a eksperymentem.**

W pierwszej publikacji (*Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 1066) Doktorant opisał wyniki analiz DFT reakcji hydrosililowania wiązania C=C katalizowanych trietyloborowodorkiem sodu. W artykule zaproponowano szczegółowy mechanizm i schemat energetyczny reakcji styrenu z fenylosilanem oraz opisano struktury geometryczne i elektronowe punktów stacjonarnych odpowiadające każdemu etapowi reakcji. Zaproponowany model ma również zastosowanie do kilku innych alkenów i hydrosilanów. Wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych dostarczają spójnego wyjaśnienia wysokiej regioselektywności hydrosililowania katalizowanego przez NaHBEt_3 , a także pozostają zgodne z wydajnościami eksperymentalnymi w zależności od użytych substratów. **Warto podkreślić fakt, że niniejsze wyniki nie tylko potwierdzają przedstawiony mechanizm, ale także stanowią „obliczeniowy zestaw narzędzi do przewidywania” reaktywności badanych związków chemicznych.**

W drugim artykule (*Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 4924) p. mgr Nowicki opisał reakcje winyloarenów z hydrodisiloksanami w obecności tego samego katalizatora (NaHBEt_3). W tym przypadku nie otrzymano oczekiwanych produktów, natomiast zidentyfikowano produkt sililowania w postaci dimetylosilanu używając stechiometrycznych ilości trietyloborowodorku sodu. W analizie mechanizmu uwzględniono swobodę konformacyjną półproduktów. **Analizowane reakcje są przykładem procesów bez użycia katalizatorów bazujących na związkach metali przejściowych w syntezie dialkylsilanów, co jest zdecydowanie bezpieczniejszą alternatywą w stosunku do reakcji z użyciem niebezpiecznych reagentów w fazie gazowej.**

W trzecim artykule (*Chem. Commun.* **2022**, *58*, 13979) opisano zastosowanie różnych trialkiloborowodorków sodu jako inicjatorów w selektywnym hydrogermylowaniu alkenów o charakterze aromatycznym. W publikacji wykazano, że addycja fenylo- i difenylogermananu w obecności 10 mol% NaHB(sec-Bu)_3 gwarantuje wysoce selektywny przebieg reakcji, w przeciwieństwie do hydrosililowania, prowadząc do β -germylowanych produktów. **Wyjaśnienie tego zjawiska możliwe było dzięki analizie DFT, która wskazała, że siłą napędową**

**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

reakcji jest powstanie trójpodstawionego germanianowego anionu, który stanowi czynnik aktywujący wiązanie podwójne C=C.

W ostatniej pracy (*Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 3004), Autor poddał analizie reakcje hydroborowania związków karbonylowych bez katalizatora, jak i za pośrednictwem fluorku potasu. W wyniku badań zaproponowano kilka potencjalnych ścieżek reakcji pinakoloboranu z benzaldehydem i acetofenonem, które zestawiono z wynikami obliczeń. Ze względu na złożoność badanych układów, zaproponowano 5 różnych poziomów obliczeń na podstawie których wybrano te najbardziej prawdopodobne. Do dalszych badań wybrano większe układy, co wymusiło rozważenie szeregu ścieżek reakcji i rozważenie nakładających się cykli katalitycznych. **Z tego punktu widzenia badania te wydają się prawdziwym wyzwaniem dla naukowca na początku kariery. Wyniki tych badań rzucają nowe światło na podobne reakcje z udziałem złożonych, następujących po sobie transferów atomu wodoru, które od strony energetycznej są korzystniejsze niż mechanizm uwzględniający 4-członowy stan przejściowy.**

Omówienie wyników badań własnych Doktoranta kończy się podsumowaniem, które stanowi jedynie streszczenie przeprowadzonych badań. Szkoda, że Doktorant nie pokusił się w tym miejscu na krótkie wnioski z poszczególnych prac, wytypowanie najważniejszych 2-3 osiągnięć i komentarza, co Jego odkrycia wnoszą dla naukowców zajmujących się syntezą z tego obszaru chemii. Jest to jednak subiektywne odczucie recenzenta.

Na pozostały dorobek Doktoranta składa się jedna praca z listy *Journal Citation Reports (JCR)*, opublikowana w *Tetrahedron* (wydawnictwo Elsevier; IF₂₀₂₁ = 2,388). Ponadto, Pan Nowicki prezentował wyniki swoich badań na sześciu międzynarodowych konferencjach oraz na piętnastu w kraju. Niestety z dokumentacji nie wynika, które prezentacje były komunikatami ustnymi, a które plakatowymi. Autor dysertacji jest również beneficjentem aż 11 nagród i wyróżnień o charakterze lokalnym.

Reasumując, po uważnej analizie przesłanej dokumentacji jestem przekonany, że Pan mgr Mateusz Nowicki jest już ukształtowanym młodym naukowcem, podejmującym ciekawe kierunki badań i posiadającym wszelkie predyspozycje pozwalające na analizę wyników i wyciąganie trafnych wniosków naukowych.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. Mateusza Nowickiego 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



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

składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora i z przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów postępowania.

Ponadto stwierdzam, że w pracy doktorskiej Pan mgr Nowicki przedstawił wartościowy materiał obliczeniowy, w pełni zrealizował plan badań, osiągnął zamierzone cele, a otrzymane wyniki znacząco poszerzają wiedzę w zakresie badania mechanizmów skomplikowanych reakcji chemicznych. Wyniki pracy zostały opublikowane w cenionych czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej. Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny badań, ilość i jakość prac składających się na monotematyczny cykl dysertacji oraz pozostałą działalność naukową Kandydata do stopnia doktora nauk chemicznych, zwracam się z uprzejmą prośbą do Rady Dyscypliny Naukowej – Nauki Chemiczne na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu o rozważenie wyróżnienia opiniowanej rozprawy doktorskiej.

Łukasz John