



Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych

Kierownik prof. dr hab. inż. Beata Michalkiewicz



RPW/23673/2023
Data: 2023-10-19

Szczecin, 17.10.23

Recenzja rozprawy doktorskiej „Aktywność katalityczna pincerowych kompleksów kobaltu(II) z ligandami typu PNP w reakcjach sililowania alkinów i związków karbonylowych” mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej

Recenzja została wykonana na podstawie pisma WCH/381/KZ/2023 Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu i uchwały Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM uprawnionej do głosowania w sprawach dotyczących postępowań w przewodach doktorskich, habilitacyjnych oraz tytułu naukowego z dnia 28 września 2023 r.

Przedstawiona do recenzji dysertacja Pani mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej wykonana została pod kierunkiem prof. dra hab. Grzegorza Hreczycho. Stanowi spójny tematycznie cykl trzech artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych:

1. Hanna Stachowiak, Krzysztof Kuciński, Fabian Kallmeier, Rhett Kempe, Grzegorz Hreczycho, Cobalt-Catalyzed Dehydrogenative C-H Silylation of Alkynylsilanes, Chemistry – A European Journal 2022, 28, e202103629. (IF = 5.020/5.236/4.673, punkty MEiN = 140)
2. Hanna Stachowiak-Dłużyńska, Krzysztof Kuciński, Bożena Wyrzykiewicz, Rhett Kempe, Grzegorz Hreczycho, Co-catalyzed Selective syn-Hydrosilylation of Internal Alkynes, ChemCatChem 2023, 15, e202300592.(IF = 5.501/5.501/5.123, punkty MEiN = 100)
3. Hanna Stachowiak-Dłużyńska, Grzegorz Hreczycho, Co-catalyzed hydrosilylation of ketones under base-free conditions: a convenient route to silyl ethers or secondary alcohols, ChemCatChem 2023, accepted article, e202300781, doi: 10.1002/cctc.202300781. (IF = 5.501/5.501/5.123, punkty MEiN = 100)



Jest to zgodne z Art. 187 ustęp 3 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Impact factor według listy Journal Citation Reports na rok wydania wszystkich publikacji jest wysoki (większy od 5).

Do rozprawy doktorskiej dołączono streszczenie w języku angielskim oraz polskim spełniając zatem wymogi Art. 187 ustęp 4. Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

Doktorantka przedstawiła również deklaracje o współautorstwie, z których jasno wynika, że jej udział w tych trzech pracach był dominujący. Polegał na: optymalizacjach procesu, doborze katalizatora, preparatyce ligandów oraz kompleksów kobaltu, analizie mieszanin poreakcyjnych, syntezie, izolacji oraz charakterystyce produktów, interpretacji widm NMR, badaniach mechanizmu reakcji z włączeniem reakcji z odczynnikami deuterowanymi, przygotowaniu i napisaniu publikacji, przeglądzie literatury, przygotowaniu części graficznej pracy, przygotowaniu suplementu, naniesieniu poprawek po recenzji.

Głównym celem przedstawionej rozprawy doktorskiej zatytułowanej było rozwinięcie nowych i efektywnych procedur, umożliwiających syntezę ważnych związków organicznych i krzemoorganicznych. W ramach tych badań wykorzystano jako katalizatory niedrogie i łatwo dostępne pincerowe kompleksy kobaltu(II) z ligandami typu PNP.

Przed przystąpieniem do badań postawiono hipotezę, iż odpowiedni wybór reagentów, katalizatorów, aktywatorów oraz parametrów reakcji umożliwią uzyskanie różnorodnych i unikalnych związków organicznych i krzemoorganicznych w sposób optymalnie wydajny i selektywny.

Publikacja oznaczona jako pierwsza (P1) dotyczy dehydrogenującego silylowania silyloacetylenów w obecności kompleksów kobaltu. W trakcie serii eksperymentów uzyskano łącznie 38 produktów w wyjątkowo efektywnych procesach, w których wydajność wahała się od 69% do 99%. Niezwykle znaczącym aspektem tych badań jest fakt, że tylko jeden z produktów został opisany w literaturze. Pozostałych 37 produktów zostało otrzymanych i zbadanych po raz pierwszy. Ponadto, silany występujące przede wszystkim w roli substratów, wykazały znacznie wyższą efektywność w roli aktywatorów prekatalizatorów w porównaniu do konwencjonalnie stosowanych związków. Wystąpienie silanów w roli zarówno reagentów, jak i aktywatorów, skutkowało redukcją konieczności stosowania dodatkowych aktywatorów, którymi są silne zasady. Niebagatelne jest także osiągnięcie kontroli nad selektywnością reakcji, co pozwoliło na skierowanie jej w kierunku otrzymywania zróżnicowanych silyloacetylenów, włączając w to pochodne o złożonej budowie. Należy podkreślić, że dehydrogenujące silylowanie prowadzone było zwykle w temperaturze 40 - 60 °C.



Maksymalna temperatura wynosiła 90°C, ale reakcja z wysoką wydajnością zachodziła nawet w temperaturze pokojowej. Jedynym produktem ubocznym był wodór, co w prosty sposób rozwiązało problem rozdziału produktów. Zaproponowano również mechanizm dehydrogenującego silylowania alkinylosilanów w obecności badanych związków kobaltu.

Druga publikacja (P2) koncentruje się na hydrosilylowaniu alkinów przy wykorzystaniu pincerowych kompleksów kobaltu z ligandami typu PNP. Produktami takich reakcji były (E)-winylosilany i wicynalne disililoalkeny. Opracowana metodyka pozwoliła na otrzymanie 25 różnych (E)-winylosilanów oraz 6 różnych wicynalnych disililoalkenów. (E)-winylosilany otrzymywane były z wydajnością w granicach 52% – 99%, a wicynalne disililoalkeny z wydajnością 71% – 90%. Należy podkreślić, że hydrosilylowanie alkinów prowadzone było zwykle w temperaturze 40 -60 °C. Maksymalna temperatura wynosiła 90°C. Również w tym przypadku nie było konieczności używania dodatkowych aktywatorów. Należy podkreślić doskonałą selektywność w kierunku syn-addycji różnorodnych 1° i 2° silanów do nienasyconego wiązania C-C, związków zawierających zarówno grupy aromatyczne, jak i alifatyczne. Na podstawie badań własnych oraz analizy literatury, zaproponowano możliwy przebieg mechanizmu hydrosilylowania wewnętrznych alkinów z udziałem kompleksów kobaltu.

W trzeciej publikacji (P3) szczegółowo omówiono badania dotyczące zastosowania kompleksów kobaltu jako skutecznych katalizatorów hydrosilylowania ketonów. Z sukcesem udało się opracować selektywną procedurę wytwarzania eterów silylowych, które po dalszej hydrolizie przekształcono w odpowiadające im drugorzędowe alkohole. Całkowita liczba uzyskanych produktów wynosiła 23, a wydajność procesu oscylowała między 80% a 99%. Również w przypadku hydrosilylowania ketonów silany pełniły zarówno rolę substratów, jak i aktywatorów. Zaletą opisanego sposobu hydrosilylowania ketonów są również łagodne warunki reakcji, czyli temperatura 40 - 80 °C. Zaproponowano także mechanizm hydrosilylowania ketonów w obecności badanych kompleksów kobaltu.

Należy stwierdzić, że cel naukowy rozprawy doktorskiej został osiągnięty. Stworzono serię innowacyjnych procedur syntezy, które umożliwiły otrzymanie cennych związków organicznych i krzemooorganicznych. W tych procesach wykorzystano niedrogie i powszechnie dostępne związki kobaltu o znaczącej aktywności katalitycznej.

Badawcza hipoteza, którą zaproponowano na wstępie, została udowodniona. W jej ramach zakładano, że precyzyjny wybór reagentów, katalizatorów oraz aktywatorów, a także optymalizacja warunków reakcji, pozwolą na uzyskanie różnorodnych, często nowych produktów w sposób zrównoważony.



Praca doktorska mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej wskazuje, że Doktorantka opanowała dobrze warsztat badawczy, jak również jest w stanie jasno i precyzyjnie prezentować wyniki swoich badań. Technika pisania publikacji i przewodnika po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską została opanowana w stopniu bardzo dobrym, z kilkoma zastrzeżeniami (nie obniżającymi znacząco merytorycznej oceny pracy). W kilku przypadkach niejasna była stosowana terminologia. Zabrakło jasnej definicji terminów: wydajność oraz wydajność izolacyjna. Na wielu rysunkach pod wzorami otrzymanych produktów podano wartości liczbowe w procentach bez wyjaśnienia co one oznaczają. W przypadku stosunku produktów, który jest podawany w procentach brak informacji czy są procenty masowe czy molowe (Tab. 2, 7 – 10 przewodnik, Tab. 1 (P3)). Podobnie nie przedstawiono sposobu obliczenia selektywności w Tab. S2 (P1).

Po lekturze dysertacji nasunęły mi się dwa pytania.

1. Czym Pani się kierowała wybierając do reakcji dehydrogenującego siliłowania siliiloacetylenów katalizatory A, B, E i F, a do reakcji hydrosililowania alkinów i hydrosililowania ketonów katalizatory A – E?
2. Gdyby proces addycji difenylosilanu do acetofenonu w obecności kompleksu B w temperaturze 40°C w toluenie miał być prowadzony na skalę przemysłową to jaki czas trwania szarży zaproponowałaby Pani na podstawie Wykresu 1?

Chciałabym również podkreślić, że Pani mgr Hanna Stachowiak-Dłużyńska jest bardzo aktywna naukowo. Oprócz publikacji wchodzących w skład dysertacji jest współautorką ośmiu publikacji. Impact factor tych publikacji według listy Journal Citation Reports na rok wydania waha się od 2,4 do 19,5. Brała udział w konferencjach międzynarodowych prezentując swoje wyniki w formie wystąpień ustnych oraz posterowych. Może się poszczycić wyróżnieniami i nagrodami. Brała lub nadal bierze udział w czterech projektach naukowych, w tym w dwóch w roli kierownika. Odbyła też cztero i pół miesięczny staż zagraniczny w University of Bayreuth, Bayreuth, Niemcy.

Podsumowując niniejszą recenzję - uwzględniając wymogi stawiane rozprawom doktorskim (Art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce) należy w przypadku dysertacji mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej stwierdzić następujące kwestie:

- przedstawiona rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w zakresie nauk chemicznych, a w szczególności chemii związków organicznych i krzemoorganicznych;



- Doktorantka posiada bardzo dobre rozeznanie w światowej literaturze związanej z prowadzonymi badaniami oraz potrafi korzystać z niej umiejętnie prowadząc samodzielnie badania naukowe;
- przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a mianowicie opracowanie nowych, wysokowydajnych i selektywnych ścieżek syntezy ważnych związków organicznych i krzemoorganicznych, a niektóre z tych związków zostały opisane po raz pierwszy;
- rozprawa doktorska mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej stanowi oryginalne rozwiązanie problemu zdefiniowanego w tytule, jak i celu.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska „Aktywność katalityczna pincerowych kompleksów kobaltu(II) z ligandami typu PNP w reakcjach sililowania alkinów i związków karbonylowych” mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej spełnia wszystkie wymogi i warunki określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku, Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018, poz. 1668 z późniejszymi zmianami), stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora w dyscyplinie nauki chemiczne. Z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto stwierdzam, że w pracy doktorskiej Pani mgr Hanna Stachowiak-Dłużyńska przedstawiła bardzo wartościowy materiał badawczy i w pełni zrealizowała zamierzone cele. Otrzymane wyniki znacząco poszerzają wiedzę w zakresie opracowania nowych ścieżek katalitycznych w zakresie syntezy związków organicznych oraz krzemoorganicznych. Rezultaty przeprowadzonych badań 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 Kandydatki 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.

Micholeen

