



**dr hab. inż. Łukasz Kłapiszewski, prof. PP**

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ  
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel.: +48 61 665 37 48  
e-mail: lukasz.klapiszewski@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

Poznań, 11.10.2023 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ  
**mgr Hanny STACHOWIAK-DŁUŻYŃSKIEJ**  
z tytułu

**„Aktywność katalityczna pincerowych kompleksów kobaltu(II) z ligandami typu PNP  
w reakcjach silylowania alkinów i związków karbonylowych”**

**Podstawa:** Uchwała Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z dnia 28 września 2023 r. oraz stosowne pismo nr WCH/381/KZ/2023 Pana Dziekana Wydziału Chemii UAM prof. dra hab. Macieja Kubickiego z dnia 29 września 2023 r.

**Podstawa prawna:** zgodność z elementami uwzględnionymi w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

**Cel i zakres pracy**

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej została zrealizowana w Zakładzie Chemii i Technologii Związków Krzemu Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pracę wykonano pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Grzegorza Hreczycho, specjalisty w zakresie chemii metaloorganicznej, syntezy i oceny reaktywności nienasyconych związków metaloorganicznych w procesach katalizowanych kompleksami i solami metali przejściowych czy projektowania nowych katalitycznych metod syntezy związków metaloorganicznych oraz ich zastosowania w syntezie materiałów hybrydowych.

Założeniem badań, przeprowadzonych przez Doktorantkę, było opracowanie nowych, efektywnych, wydajnych i selektywnych szlaków syntetycznych prowadzących do otrzymania cennych związków organicznych i krzemooorganicznych, z wykorzystaniem tanich i łatwo dostępnych związków koordynacyjnych kobaltu o dużej aktywności katalitycznej. Pani mgr Hanna Stachowiak-Dłużyńska w ramach pracy doktorskiej wykorzystwała wodorosilany pierwszo- oraz drugorzędowe, które pełniły podwójną rolę: (i) były reagentami w badanych procesach oraz (ii) stanowiły skuteczne

aktywatory pre-katalizatorów kobaltowych. W ten sposób Doktorantce udało się uniknąć stosowania dodatkowych zasad czy borowodorków metali bloku s, które są zazwyczaj używane w podobnych układach. W pracy Autorka wskazała także na dodatkowy cel, który stanowił zgłębienie wiedzy na temat możliwego przebiegu mechanizmu badanych procesów katalitycznych w oparciu o dostępne dane literaturowe i przeprowadzone doświadczenia.

Tematyka rozprawy doktorskiej zaproponowana przez Panią mgr Hannę Stachowiak-Dłużyńską jest jak najbardziej istotna z naukowego punktu widzenia. Wszystkie zaproponowane badania są bardzo aktualne i ściśle ze sobą powiązane.

### **Ocena układu rozprawy**

Oceniana rozprawa doktorska została złożona w ramach spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopiśmie naukowych. Dysertacja została przedstawiona na 75 stronach maszynopisu w języku polskim, które dopełniają kopie publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe (w języku angielskim). Pełen tytuł osiągnięcia naukowego zdefiniowanego przez Panią mgr Hannę Stachowiak-Dłużyńską brzmi: „*Aktywność katalityczna pincerowych kompleksów kobaltu(II) z ligandami typu PNP w reakcjach silylowania alkinów i związków karbonylowych*”. Został on sformułowany poprawnie i w pełni odnosi się do prezentowanych w rozprawie wyników badań i całego zawartego w niej materiału naukowego.

Rozprawę doktorską otwiera *Spis treści*, po którym Autorka zamieściła *Życiorys naukowy* oraz *Listę publikacji*. Kolejno, Doktorantka zamieściła *Streszczenie w języku polskim* oraz *Streszczenie w języku angielskim*, a także wykaz *Skrótów*. Dalsza część pracy to tzw. *Przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską*, na który składają się kolejno: (i) *Wstęp literaturowy*, (ii) *Cel pracy*, (iii) *Omówienie wyników badań własnych*, (iv) *Wnioski* oraz (v) *Spis literatury*. W ramach *Wstępu literaturowego* Pani mgr Hanna Stachowiak-Dłużyńska rozwinęła m.in. następujące treści: (i) *Hydrosilylowanie*, (ii) *Dehydrogenujące silylowanie* oraz (iii) *Katalizatory procesu hydrosilylowania*. Z kolei, w ramach rozdziału *Omówienie wyników badań własnych* Autorka wykazała: (i) *Dehydrogenujące silylowanie sililoacetylenów*, (ii) *Hydrosilylowanie alkinów* oraz (iii) *Hydrosilylowanie ketonów*. Pracę dopełniają kopie cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe oraz stosowne Oświadczenia współautorów.

Przedstawione przez Panią mgr Hannę Stachowiak-Dłużyńską elementy rozprawy są poprawnie ułożone i oznaczone, umożliwiając czytelnikowi właściwą orientację oraz zapoznanie się z materiałem badawczym w niej zawartym. Jediną uwagą (chciałbym podkreślić, że bardzo drobną), która nasuwa się oceniając układ pracy jest ta, dotycząca kolejności prezentowanych danych. Dziwi nieco uwzględnienie streszczeń, zarówno w języku polskim, jak i angielskim na samym początku pracy,

uważam, że te rozdziały powinny zamykać, niejako spinać całą pracę, i być zamieszczone na końcu dysertacji.

### **Ocena merytoryczna rozprawy**

Jak słusznie wskazała w dysertacji doktorskiej Pani mgr Hanna Stachowiak-Dłużyńska badania nad chemią krzemooorganiczną mają ponad 100-letnią historię. W tym czasie powstało wiele produktów opartych o związki krzemu, które posiadają bardzo duży potencjał aplikacyjny i mogą być wykorzystywane w rozmaitych aspektach naszego życia, m.in. w elektronice, robotyce, optyce, branży kosmicznej, w medycynie, farmacji, przemyśle kosmetycznym czy na rynku tekstylnym. Co istotne, wiele interesujących zastosowań wielkocząsteczkowych związków krzemooorganicznych opiera się na unikalnych właściwościach wynikających z obecności atomów krzemu, jak np.: wysokiej stabilności termicznej i elektrycznej, odporności na utlenianie, hydrofobowości *etc.*, które wyróżniają je w sposób istotny od organicznych oraz nieorganicznych odpowiedników. Mimo szerokiej wiedzy, jaką udało się opracować i zebrać w przeciągu wspomnianego okresu rozwoju produktów krzemooorganicznych istnieje ciągła potrzeba zgłębiania informacji w ramach tejże tematyki badawczej, nie tylko w kontekście poszukiwania nowych reagentów i ich zastosowań, ale także w zakresie dalszego projektowania aktywnych i selektywnych katalizatorów syntezy oraz modyfikacji związków krzemooorganicznych, w tym m.in. hydrosililowania i dehydrogenującego sililowania.

Rozprawa doktorska Pani mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej została przedłożona jako opracowanie zawierające trzy opublikowane artykuły naukowe w renomowanych czasopismach z bazy *Journal Citation Reports*. Artykuły ukazały się w latach 2022-2023 w następujących czasopismach: (i) *Chemistry – A European Journal* (IF = 5,020/5,236/4,673, punkty MEiN = 140) oraz dwie w *ChemCatChem* (IF = 5,501/5,501/5,123, punkty MEiN = 100). Wskazane w nawiasach wartości współczynników oddziaływania dotyczą kolejno danych *Impact factor* (IF) publikacji w momencie złożenia rozprawy/z roku opublikowania publikacji/IF 5-letni. Podsumowując zatem dane dotyczące cyklu publikacji to sumaryczny wskaźnik IF wynosi: 16,022/16,238/14,919, co daje średni wskaźnik IF na publikację: 5,341/5,413/4,973. Z kolei, sumaryczna liczba punktów MEiN jest równa 340, co w przeliczeniu na jedną publikację wynosi 113,33. Wskazane wartości współczynników są na poziomie bardzo dobrym, co w połączeniu z uznanym i renomowanym wydawnictwem, w którym wszystkie artykuły zostały opublikowane, zasługuje na słowa wyróżnienia.

Analizując udział Doktorantki w tworzeniu artykułów naukowych wchodzących w cykl postępowania doktorskiego to w każdym przypadku była Ona pomysłodawczynią koncepcji badań, twórczynią metodologii badań oraz czynnie uczestniczyła w opracowaniu i przygotowaniu finalnej wersji prac. Według mojej oceny udział Pani mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej w każdej

z wyszczególnionych prac wchodzących w skład osiągnięcia jest dominujący i nie budzi moich najmniejszych wątpliwości.

Jak wspomniałem już wszystkie prace opublikowane zostały w renomowanych czasopismach obejmujących tematykę zawartą w przedłożonej dysertacji. W publikacji oznaczonej jako **P1** (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) Autorka skupiła się na opracowaniu metody dehydrogenującego sprzęgania terminalnych alkinylosilanów (sililoacetylenów) z wodorosilanami w obecności kompleksów kobaltu. W ramach przeprowadzonych eksperymentów Doktorantka pozyskała 38 produktów z bardzo dobrą wydajnością procesu (69-99%). Spośród nich 37 zostało scharakteryzowanych po raz pierwszy. W trakcie badań Pani mgr Hanna Stachowiak-Dłuzińska łącznie uzyskała 43 związki chemiczne, wliczając w to również produkty hydrosililowania olefin z dihydro-bis(sililo)acetylenami. Ponadto, silany okazały się bardziej efektywne, jako aktywatory pre-katalizatorów lub kompleksów kobaltu niż powszechnie używane związki, takie jak:  $\text{LiHBEt}_3$ ,  $\text{NaHBEt}_3$ ,  $\text{KHBEt}_3$  czy  $\text{KOBu}$ . Dzięki temu możliwe było zredukowanie ilości używanych odczynników. Warto podkreślić, że optymalizacja warunków procesu pozwoliła na jego kontrolę w kierunku wysoce selektywnego otrzymania różnorodnych sililoacetylenów, w tym pochodnych o bardzo złożonej strukturze, tj. trisililo-bis(acetyleny). Co więcej, wszystkie reakcje były prowadzone w możliwie łagodnych warunkach, a jedyny produkt uboczny stanowił cząsteczkowy wodór, co wpłynęło na prostą izolację produktów końcowych.

W publikacji oznaczonej jako **P2** (Hanna Stachowiak-Dłuzińska, Krzysztof Kuciński, Bożena Wyrzykiewicz, Rhett Kempe, Grzegorz Hreczycho, *Co-catalyzed Selective syn-Hydrosilylation of Internal Alkynes*, *ChemCatChem* 2023, 15, e202300592) opisano hydrosililowanie wewnętrznych alkinów przy zastosowaniu pincerowych kompleksów kobaltu z ligandami typu PNP, co stanowi kontynuację wcześniej prowadzonych badań nad funkcjonalizacją wiązania  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Opracowana strategia umożliwiła łatwy dostęp do szeregu interesujących (*E*)-winylosilanów (25 produktów, wydajność procesu 52-99%) oraz wicylnalnych disililoalkenów (6 produktów, wydajność procesu 71-90%), przy jednoczesnym zachowaniu łagodnych warunków prowadzenia reakcji. Wśród zalet tej metody Doktorantka wyszczególniła doskonałą selektywność w kierunku syn-addycji rozmaitych 1° i 2° silanów do nienasyconego wiązania węgiel-węgiel, obejmując zarówno pochodne aromatyczne oraz alifatyczne. Ponadto, warunki procesu zostały opracowane w taki sposób, aby pominąć użycie jakichkolwiek zewnętrznych aktywatorów. Dodatkowo, co warto podkreślić, Autorka zaprezentowała potencjał aplikacyjny zsyntezowanych produktów w kilku przemianach prowadzących do otrzymania ważnych związków organicznych i krzemooorganicznych.

W ramach ostatniej publikacji **P3** z cyklu (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, 15, e202300781) Doktorantka opisała badania dotyczące wykorzystania kompleksów kobaltu, jako efektywnych katalizatorów reakcji addycji silanów do ugrupowania karbonylowego w ketonach. W rezultacie, Autorka opracowała wysoce selektywną metodę syntezy eterów sililowych, które w wyniku hydrolizy przekształcono do odpowiednich drugorzędowych alkoholi (łącznie wyizolowała 23 produkty z wydajnością procesu rzędu 80-99%). Podobnie, jak przy omawianych wyżej strategiach, tak i w tym przypadku wodorosilany pełnią rolę substratów oraz aktywatorów. Wśród najważniejszych zalet opracowanej metody Pani mgr Hanna Stachowiak-Dłużyńska wymienia łagodne warunki prowadzenia reakcji, tolerancję wobec szerokiej gamy podstawników dostarczających lub wyciągających elektrony z pierścienia aromatycznego czy też prostotę izolacji produktów końcowych.

Podsumowując cykl prac naukowych włączonych do postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora przez Panią mgr Hannę Stachowiak-Dłużyńską stwierdzam, że cele/koncepcje są właściwie opracowane, a zrealizowane przez Doktorantkę badania w pełni potwierdzają, że zostały one osiągnięte. Ponadto, w ramach przeprowadzonych badań, Doktorantka słusznie potwierdziła zaproponowaną na początku hipotezę badawczą. Zakładała ona, że właściwy dobór reagentów, katalizatorów (związków koordynacyjnych kobaltu(II) z tridentnymi ligandami aminofosfinowymi) oraz aktywatorów (1° i 2° silanów), jak i zoptymalizowanie warunków prowadzenia reakcji, umożliwią dostęp do szerokiej gamy unikalnych produktów w zrównoważony sposób.

Dysertacja doktorska zawiera relatywnie niewielką ilość błędów edytorskich i stylistycznych (brak znaków interpunkcyjnych, literówki, podwójne spacje *etc.*), które nie umniejszają wartości merytorycznej prezentowanych rezultatów.

Pozwolę sobie w tym miejscu wskazać jedynie kilka kwestii dyskusyjnych czy problematycznych, a wynikają one z obowiązków recenzenta i dają pośrednio dowód na zapoznanie się z pracą:

- czy może Pani przedstawić w krótki sposób, najlepiej w formie tabelarycznej lub rysunku, porównanie swoich wyników badań do tych dostępnych w literaturze, w obrębie uprawianej tematyki badawczej?
- czy podczas projektowania syntez posługiwała się Pani metodą planowania eksperymentów (ang. *Design of Experiments*), która w sposób systematyczny i strukturalny pozwoliłaby na zrozumienie relacji przyczynowo-skutkowej w realizowanych procesach? Jeśli nie to zachęcam do tego w przyszłości – to przydatne narzędzie, dzięki któremu jesteśmy w stanie wygenerować

duże ilości informacji z względnie niewielkiej liczby eksperymentów, a optymalizację reakcji, procesów czy innych parametrów będzie można wykonać w relatywnie krótszym czasie.

- czy podjęte zostały może próby zastosowania nowo opracowanych związków na większą skalę z przemysłem? Może warto wyselekcjonować jakiś najbardziej obiecujący produkt i podjąć stosowną próbę? Co Pani w tej kwestii uważa?

Wypunktowane powyżej pytania czy komentarze są symboliczne i nie umniejszają mojej bardzo pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy.

### **Ocena całego dorobku naukowego i zawodowego**

Na koniec, chciałbym pokrótce podsumować dotychczasową aktywność zawodową i naukową Pani mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej.

Całkowity dorobek naukowy wyrażony jest w postaci 11 artykułów naukowych, które opublikowane zostały w następujących czasopismach: *Chemistry – A European Journal* (2 prace), *ChemCatChem* (2 prace), *Green Chemistry* (1 praca), *Journal of Catalysis* (1 praca), *European Journal of Organic Chemistry* (1 praca), *Inorganic Chemistry Frontiers* (1 praca), *Journal of Organometallic Chemistry* (1 praca), *Coordination Chemistry Reviews* (1 praca) oraz *Scientific Reports* (1 praca). Łączne wartości współczynników oddziaływania *Impact Factor* wynoszą: 83,338 (w momencie złożenia rozprawy); 76,931 (zgodnie z rokiem opublikowania prac) oraz 72,341 (wartości IF 5-letnich) co stanowi średni wskaźnik IF na publikację odpowiednio: 7,576/6,994/6,576. Z kolei, sumaryczna liczba punktów MEiN jest równa 1440, co daje średnią liczbę punktów MEiN na publikację: 130,91. Są to wartości bardzo wysokie, co potwierdza wyróżniającą jakość działalności naukowej, jaką prowadziła w tym czasie Pani mgr Hanna Stachowiak-Dłużyńska.

Doktorantka brała także udział w realizacji czterech projektów badawczych, w tym dwóch, jako kierownik: (i) Preludium nr UMO-2019/35/N/ST4/01373, NCN, tytuł projektu: „*Synteza bi- i tridentnych związków kompleksowych platyny oraz ich zastosowanie w syntezie (krzem)organicznej*” oraz (ii) Minigrant doktorancki nr 017/02/SNS/0009, ID-UB UAM, tytuł projektu: „*Nowe metody otrzymywania germasiloksanów na drodze katalizy niedrogimi związkami metali grupy głównej*”. Pozostałe dwa projekty, w których Doktorantka brała udział jako wykonawca to: (i) SONATA BIS nr 2018/30/E/ST5/00045, NCN, tytuł projektu: „*Zastosowanie pincerowych kompleksów kobaltu w syntezie związków metaloidoorganicznych*” oraz (ii) OPUS nr UMO-2015/19/B/ST5/00240, NCN, tytuł projektu: „*Synteza molekularnych oraz makromolekularnych związków metaloorganicznych na drodze nowych procesów katalizowanych kwasami Lewisa*”.

Na szczególną uwagę zasługuje także odbycie przez Doktorantkę stażu naukowego w ramach projektu nr POWR.03.02.00-00-I020/17 dofinansowanego w ramach Programu Operacyjnego Wiedza

Edukacja Rozwój NCBiR w University of Bayreuth, Bayreuth, Niemcy (opiekun naukowy: prof. dr hab. Rhett Kempe; okres uczestnictwa: 28.02.2022 – 15.07.2022).

Doktorantka prezentowała wyniki swoich badań na różnych konferencjach międzynarodowych, gdzie wygłosiła 2 referaty ustne oraz przedstawiła 5 posterów. Pani mgr Hanna Stachowiak-Dłuzżyńska była laureatką Stypendium Rektora UAM dla najlepszych studentów w roku akademickim 2016/2017. Znalazła się także w gronie laureatów Nagrody zespołowej Rektora UAM za wybitne osiągnięcia naukowe w roku akademickim 2018/2019. Ponadto, zdobyła wyróżnienie w konkursie Miasta Poznania za wyróżniającą się pracę magisterską – edycja 2018/2019. Pani Stachowiak-Dłuzżyńska ma w swoim dorobku również Stypendia Rektora UAM dla najlepszych doktorantów uzyskane w roku akademickim: 2019/2020, 2020/2021 oraz 2022/2023. Dodatkowo, co warte podkreślenia, była Laureatką Stypendium Naukowego Miasta Poznania w roku 2022.

Jeśli chodzi o doświadczenie zawodowe to należy wskazać, że Doktorantka była stażystką w firmie Pfeifer & Langen Polska S.A., a także praktykantką w Miejskim Przedsiębiorstwie Wodociągów i Kanalizacji, Powiatowej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej oraz Wojewódzkim Inspektoracie Ochrony Środowiska w Poznaniu.

Całokształt dorobku zawodowego i naukowego Doktorantki oceniam bardzo pozytywnie. Uważam, że jak na relatywnie krótki okres Jej dotychczasowej działalności naukowej jest on wyróżniający.

### **Wniosek końcowy**

Podsumowując, chciałbym zaznaczyć wkład Pani mgr Hanny Stachowiak-Dłuzżyńskiej w rozwój uprawianej dyscypliny naukowej, w szczególności w zakresie działań dotyczących oceny aktywności katalitycznej pincerowych kompleksów kobaltu(II) z ligandami typu PNP w reakcjach silylowania alkinów i związków karbonylowych. Sposób zaplanowania eksperymentów, zrealizowania badań, jak i forma przedstawienia wyników świadczą o kompetencjach naukowo-badawczych Doktorantki i są dowodem Jej bardzo dobrego poziomu przygotowania do prowadzenia badań naukowych czy pracy w przemyśle.

**Na podstawie oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr Hanny Stachowiak-Dłuzżyńskiej zatytułowanej „Aktywność katalityczna pincerowych kompleksów kobaltu(II) z ligandami typu PNP w reakcjach silylowania alkinów i związków karbonylowych” stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie wymogi formalne i zwyczajowe w świetle istniejącego prawa.**

**Wnioskuje zatem do Wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

**Biorąc pod uwagę istotny wkład w rozwój uprawianej przez Doktorantkę dyscypliny, a nade wszystko Jej zaangażowanie na różnych obszarach naukowych wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej. Ponadto, kluczowe wyniki, stanowiące odniesienie do celu i zakresu pracy, zostały opublikowane w renomowanych czasopismach o obiegu międzynarodowym. Dodatkowo, sama praca doktorska stanowi kompendium wiedzy o wysokich walorach poznawczych i praktycznych.**

*Jacek Kozłowski*