

Warszawa, 4 listopada 2019 r.

prof. dr hab. inż. Sergiusz Luliński

Katedra Chemii Fizycznej

ul. Noakowskiego 3

00 664 Warszawa

tel./fax: 022-234-7575

e-mail: sergiusz.lulinski@pw.edu.pl

Ocena dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego

dr. inż. Jędrzeja Walkowiaka

oraz recenzja Jego pracy habilitacyjnej zatytułowanej

**„Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków
boro- i krzemoorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii”**

Sylwetka habilitanta

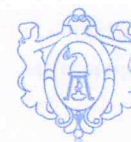
Pan dr inż. Jędrzej Walkowiak ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Poznańskiej w 2005 r. z wyróżnieniem. W tym samym roku rozpoczął studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Po obronie pracy doktorskiej w 2009 roku został zatrudniony na etacie adiunkta naukowego w Centrum Zaawansowanych Technologii UAM w Poznaniu. Na tym stanowisku pracuje z krótką przerwą do chwili obecnej. W latach 2011-2012 dr J. Walkowiak odbył roczny staż podoktorski w RWTH Aachen (Niemcy) w Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, w zespole prof. Waltera Leitnera. Od czasu studiów doktoranckich tematyka Jego badań związana jest z chemią związków krzemio- i boroorganicznych, z naciskiem na rozwój metod katalitycznych umożliwiających ich otrzymanie i dalsze zastosowanie w syntezie organicznej. Niewątpliwie dr Walkowiak jako wychowanek szkoły naukowej prof. Bogdana Marciniaka stał się już wybitnym specjalistą w tej dziedzinie.



Ocena dorobku naukowego

Sumaryczny dorobek naukowy habilitanta, przedstawiony szczegółowo w autoreferacie, obejmuje między innymi 28 artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej, 6 przyznanych patentów oraz 3 zgłoszenia patentowe. Należy również odnotować współautorstwo rozdziału monografii *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* opublikowanej przez wydawnictwo Wiley. Łączna wartość współczynnika oddziaływania *Impact Factor* dla wszystkich prac habilitanta wynosi 119,3, z czego większa część (98,7) dotyczy publikacji po uzyskaniu stopnia doktora. Prace te były cytowane 171 razy (wg Scopus, bez autocytowań, stan z dnia 31.10.2019), a oparty na tych danych indeks Hirscha wynosi 8. Pod względem liczby cytowań czy indeksu Hirscha dorobek naukowy mieści się w zakresie typowym dla osób ubiegających się o stopień doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych w ostatnich latach. Należy jednocześnie podkreślić stosunkowo krótki okres, w którym zostały opublikowane prace habilitanta (12 lat). Można jednak oczekiwać znaczącego wzrostu liczby cytowań w najbliższych latach, co wynika z faktu, iż habilitant regularnie publikuje swoje wyniki w wiodących czasopismach, a tematyka jego prac jest ważna i aktualna w kontekście rozwoju nowoczesnych technologii.

Większość publikacji habilitanta dotyczy różnych aspektów chemii związków krzem- i boroorganicznych, w tym zwłaszcza metod katalitycznych wykorzystywanych zarówno do ich syntezy jak i dalszych przekształceń. Poza spójnym tematycznie cyklem prac stanowiących podstawę ocenianej rozprawy, w dorobku dr Walkowiaka jest wiele wartościowych artykułów dotyczących wspomnianej tematyki. Badania te stanowiły przedmiot Jego rozprawy doktorskiej pt. „*Nowe katalityczne reakcje sprzęgania winylosilanów i winyloboranów w syntezie związków boro- i borokrzemooorganicznych*”, która w roku 2010 została wyróżniona przez Polskie Towarzystwo Chemiczne i firmę Sigma-Aldrich jako najlepsza praca doktorska z dziedziny chemii organicznej. Habilitant zajmował się między innymi opracowaniem nowych reakcji katalitycznych z udziałem winylopodstawionych związków boru i krzemu. Umożliwiają one syntezę borylopodstawionych buta-1,3-dienów na drodze ko-dimeryzacji winyloboranów z terminalnymi alkinami. Dr Walkowiak



z badał też protonolizę winyloboranów przy użyciu OH-kwasów takich jak silanole, alkohole i kwasy boronowe w obecności katalizatora rutenowego. Utworzone odpowiednie produkty *O*-borylowania mogą być zastosowane jako prekursory hybrydowych materiałów nieorganiczno-organicznych. Uzyskane wyniki istotnie poszerzyły wiedzę na temat reaktywności winyloboranów i winylosilanów oraz ich zastosowań w syntezie organicznej. Habilitant ma także w dorobku prace spoza tematyki chemii metaloidoorganicznej. Można tutaj wskazać szczególnie artykuł z zakresu elektrochemii, dotyczący konstrukcji superkondensatorów, który został opublikowany w *J. Power Sources* w 2016 roku. Jest on owocem współpracy z zespołem prof. Elżbiety Frąckowiak i w krótkim okresie uzyskał już 30 cytowań, czyli jak dotąd najwięcej ze wszystkich publikacji habilitanta. Należy docenić fakt, że dr Walkowiak był zainteresowany poszerzeniem zakresu swojej działalności naukowo-badawczej także w czasie bezpośrednio poprzedzającym okres poświęcony na zgromadzenie dorobku stanowiącego podstawę wniosku habilitacyjnego. Ponadto habilitant kontynuował współpracę z prof. Leitnerem rozpoczętą podczas stażu podoktorskiego. Zaowocowała ona publikacją w *ACS Catalysis* na temat katalitycznego uwodornienia w warunkach przepływowych z użyciem $scCO_2$ jako fazy ruchomej.

Mimo znaczącego dorobku, dr Walkowiak nie został jak dotąd dostrzeżony jako recenzent publikacji. Wykonał on jak dotąd tylko 3 recenzje artykułów w czasopismach z zakresu chemii organicznej. Z drugiej strony warto zauważyć, że dr Walkowiak brał udział w realizacji kilkunastu projektów badawczych jako wykonawca lub główny wykonawca. Należy podkreślić Jego skuteczność w pozyskiwaniu środków na badania, ponieważ jest to szczególnie istotny element oceny samodzielności naukowej. Do tej pory był kierownikiem projektów Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (HOMING PLUS) oraz Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (LIDER).

Ocena rozprawy habilitacyjnej

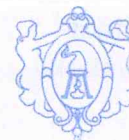
Rozprawa została przedstawiona w formie cyklu siedmiu spójnych tematycznie publikacji opatrzonych komentarzem. Spośród nich publikacja H1



to praca przeglądowa, natomiast publikacja H2 to rozdział w monografii. Warto pokreślić, że powstały one niedawno w bardzo krótkim okresie czasu obejmującym lata 2017-2019, z czego wynika dość mała liczba cytowań – w sumie 35 według Scopus w dniu 25 października 2019 r. razy, z tego 20 to cytowania obce. Daje to średnio 3 cytowania obce na jedną publikację, przy czym zdecydowanie największym zainteresowaniem – 13 cytowań obcych – cieszyła się praca przeglądowa H1. Publikacja H7 została wyróżniona wewnętrzną okładką. Habilitant jest autorem do korespondencji w przypadku wszystkich pięciu prac oryginalnych. Współautorem większości publikacji dr Walkowiaka jest promotor jego pracy doktorskiej prof. Bogdan Marciniak, były Rektor UAM, wieloletni kierownik Zakładu Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii UAM i niekwestionowany autorytet w dziedzinie chemii związków krzemu i katalizy metaloorganicznej. Jest on także współautorem 3 publikacji H1, H3, H7, na których oparta jest rozprawa habilitacyjna, w tym autorem do korespondencji pracy przeglądowej H1. Nasuwa to pewne wątpliwości dotyczące samodzielności prac habilitanta. Ich wyjaśnienie można znaleźć w oświadczeniu prof. Marciniaka, w którym potwierdza on wiodący wkład dr Walkowiaka w przygotowanie tych publikacji. Ten sam wniosek można wysnuć na podstawie lektury oświadczeń pozostałych współautorów publikacji H1-H7.

Tematyka rozprawy dotyczy w głównej mierze rozwoju metodyki syntezy alkenylosilanów i alkenyloboranów w oparciu o reakcje hydrosililowania, hydroborowania i borylującego sprzęgania winyloboranów z alkenami. Reakcje hydrosililowania i hydroborowania są znane i szeroko stosowane od wielu lat, w tym także w procesach przemysłowych na dużą skalę. W badaniach własnych habilitant postawił sobie jednak ambitny cel opracowania bardziej efektywnych metod uwzględniających w możliwie dużym stopniu założenia Zielonej Chemii. Szczególnie dużo uwagi dr Walkowiak poświęcił kwestii ograniczenia użycia bądź wyeliminowania toksycznych rozpuszczalników organicznych.

W badaniach reakcji hydrosililowania alkinów, opisanych w publikacji H3, zostały one zastąpione dwutlenkiem węgla w warunkach nadkrytycznych (scCO₂). Warto zauważyć, że to nowe podejście opierało się na wiedzy i doświadczeniu zdobytym podczas stażu podoktorskiego w zespole prof.



Leitnera. O dobrej orientacji habilitanta w tej dziedzinie świadczy dodatkowo współautorstwo publikacji H2 w formie rozdziału w książce poświęconego zastosowaniu płynów nadkrytycznych w katalizie homogenicznej. Istotną zaletą reakcji hydrosililowania jest wysoka ekonomia atomowa – oczywiście dotyczy to procesów prowadzonych z użyciem stechiometrycznych ilości substratów, przebiegających z wysoką wydajnością i selektywnością. Użycie $scCO_2$ pozwoliło w wielu wypadkach na spełnienie tych warunków. Wprawdzie nie zawsze uzyskano selektywność bliską 100%, jednak i takich przypadkach była ona generalnie wyraźnie wyższa niż dla reakcji prowadzonych w toluenie. Z drugiej strony, okazało się, że hydrosililowanie alkinów zawierających podstawniki aromatyczne nie zachodzi ze względu na ich nierozpuszczalność w $scCO_2$. Z kolei w przypadku syntezy pochodnych z grupą trifenylosililową, ich słaba rozpuszczalność utrudniała proces ekstrakcji za pomocą $scCO_2$.

Hydrosililowanie sprzężonych symetrycznych 1,3-dienów stanowiło temat publikacji H5. Głównym problemem, z którym zmierzył się Habilitant, była kontrola selektywności reakcji, a w szczególności dobranie warunków pozwalających na otrzymanie wyłącznie produktów monohydrosililowania, czyli siliilowanych enynów. Reakcje były prowadzone w klasycznych rozpuszczalnikach, tj. w węglowodorach aromatycznych. W przypadku użycia trietylosilanu okazało się to możliwe poprzez zastosowanie mniej aktywnych katalizatorów takich jak PtO_2 czy $Pt(PPh_3)_4$ zamiast katalizatora Karstedta; obecność większych podstawników przy rdzeniu 1,3-dieny dała podobny efekt także przy użyciu tego ostatniego katalizatora. Z kolei zastosowanie trifenylosilanu skutkowało wysoce selektywnym powstawaniem produktów monohydrosililowania (w formie stereoizomerów β -E) niezależnie od warunków reakcji, co ponownie pokazało dużą rolę czynników sterycznych w kontroli przebiegu addycji wodorosilanów do 1,3-dienów.

W przypadku hydroborowania alkinów (publikacja H4) habilitant postanowił sprawdzić możliwość wykorzystania poli(tlenku etylenu) (PEG), który może być również traktowany jako „zielony” rozpuszczalnik, m.in. z uwagi na nietoksyczność. W celu wyeliminowania reakcji końcowych grup OH z wodorkiem boru, zostały one zablokowane grupami metylowymi lub



trimetylosililowymi. Zastosowanie tak zmodyfikowanego PEG pozwoliło na efektywną immobilizację katalizatora $\text{RuCl}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ i jego wielokrotne wykorzystanie w układzie reakcji powtórzeniowych z ekstrakcją produktów za pomocą heksanu.

Reakcje borylującego i sililującego sprzęgania odpowiednich winylometaloidów z alkenami są jednym z głównych tematów badań zespołu prof. Marciniaka. Habilitant zademonstrował ich użyteczność w dwóch typach procesów *one-pot*, w których pierwszy etap polegał na syntezie alkenyloboranów z użyciem 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolanu VinBPin jako czynnika borylującego w obecności katalizatora $\text{RuCl}(\text{H})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$. W procesie opisanym w publikacji H6 kolejny etap polegał na polikondensacji alkenyloboranów w oparciu o klasyczny mechanizm sprzęgania Suzuki-Miyaura z utworzeniem serii polimerów aryleno-winylenowych o potencjalnych właściwościach przewodzących. Najlepsze wyniki uzyskano stosując katalizator $\text{PdBr}(\text{PCy}_3)_2\text{Ph}$, co jednak niestety wymagało zastosowania jego znacznej ilości (5%_{mol}). Z uwagi na duży koszt palladu jest to oczywiście niekorzystne z punktu widzenia szerszego wykorzystania opracowanego protokołu syntetycznego. W publikacji H7 pokazano z kolei, stosując oryginalną metodykę opracowaną przez H. C. Browna, możliwość selektywnego przekształcenia otrzymanych wstępnie alkenyloboranów do odpowiednich bromo- i jodoarenów o konfiguracji *E* lub *Z*. Niewątpliwie pokazano możliwość sekwencyjnego prowadzenia syntezy związku boroorganicznego i jego dalszej transformacji bez konieczności wydzielenia z mieszaniny reakcyjnej, co stanowi cenny wynik w aspekcie realizacji założeń Zielonej Chemii. Z drugiej strony wadą zaprezentowanego podejścia jest gorsza ekonomia atomowa reakcji borylującego sprzęgania w porównaniu z reakcją hydroborowania. Ponadto należy zwrócić uwagę na niekorzystny aspekt finansowy tej pierwszej metody, ponieważ winyloborany są droższymi reagentami niż komercyjnie dostępne proste wodorki boru, np. ester VinBPin jest o wiele droższy niż analogiczny wodorek HBPin. Mimo generalnie wyższej ceny alkinów w porównaniu z odpowiednimi alkenami, reakcja hydroborowania jest w chwili obecnej zdecydowanie bardziej atrakcyjna pod względem ekonomicznym, co oczywiście jest kluczowe w przypadku projektowania



procesów prowadzonych na większą skalę. Z tego punktu widzenia bardziej racjonalne byłoby opracowanie sekwencji *one-pot*, w której pierwszy etap zostałby przeprowadzony w oparciu o reakcję hydroborowania, a nie borylującego sprzęgania.

Na zakończenie oceny rozprawy chciałbym odnieść się do formalnego sposobu przedstawienia najistotniejszych wyników w postaci autoreferatu. Został on napisany poprawnym językiem, choć zawiera drobne usterki językowe, w tym nieprecyzyjne określenia specjalistyczne, np. w odniesieniu do sygnałów w widmach NMR, habilitant używa określenia „pasma”. Nie zmienia to mojej wysokiej oceny autoreferatu, ponieważ stanowi on przejrzyste i logiczne ujęcie przedmiotowej problematyki, a zwięzłe podsumowanie pokazuje najistotniejsze wyniki uzyskane w toku badań stanowiących podstawą rozprawy.

Działalność dydaktyczna i organizacyjna

Z uwagi na charakter zatrudnienia na stanowisku adiunkta naukowego działalność dydaktyczna habilitanta była siłą rzeczy ograniczona. Mimo to ma on w swoim dorobku opiekę nad 6 dyplomantami wykonującymi prace inżynierskie i magisterskie. Ponadto dr Walkowiak prowadził proseminaria i zajęcia laboratoryjne z podstaw chemii nieorganicznej dla studentów I i II roku studiów stacjonarnych Wydziału Chemii UAM. Dr Walkowiak ma już znaczące doświadczenie i osiągnięcia w kształceniu kadry naukowej. Był promotorem pomocniczym w dwóch zakończonych przewodach doktorskich (w tym jednym wyróżnionym), a obecnie pełni tę rolę w kolejnym otwartym przewodzie doktorskim.

Działalność organizacyjna habilitanta obejmowała udział w komitetach kilku konferencji międzynarodowych i krajowych w latach 2005-2016. Ponadto w dokumentacji jest zawarta informacja, że pełnił funkcję koordynatora bloków chemicznych Centrum Zaawansowanych Technologii UAM w latach 2017-2018, choć nie jest dla mnie jasne, jakie obowiązki się z tym wiązały.



Wnioski końcowe

Uważam, że przedstawiona rozprawa habilitacyjna, jak też cały dorobek naukowy, dydaktyczny i organizacyjny dr. inż. Jędrzeja Walkowiaka spełniają całkowicie warunki stawiane kandydatom do uzyskania stopnia doktora habilitowanego zapisane w Ustawie z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym (z późniejszymi zmianami). Za szczególnie ważne osiągnięcie habilitanta uważam opracowanie po raz pierwszy efektywnej metody hydrosililowania alkinów w nadkrytycznym CO₂; zastosowanie tego rozpuszczalnika pozwala na skrócenie czasochłonnych procesów rozdziału produktów reakcji – alkenylosilanów, Ponadto należy wskazać opracowanie efektywnej metody hydroborowania alkinów w obecności katalizatora Ru(II) immobilizowanego w modyfikowanym poli(glikolu etylenowym). Osiągnięcia te stanowią istotny wkład do rozwoju nowoczesnych technologii syntezy organicznej zgodnych z regułami Zielonej Chemii. W oparciu o powyższą opinię wnioskuję aby Komisja Habilitacyjna powołana decyzją Centralnej Komisji do spraw Stopni i Tytułów zarekomendowała Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu nadanie dr. inż. Jędrzejowi Walkowiakowi stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych, dyscyplinie chemia.