

Gdańsk, 23.10.2023

Dr hab. inż. Rafał Grubba, prof. PG

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

Praca doktorska Pani mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu imienia Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. dr hab. Grzegorza Hreczycho. Celem rozprawy doktorskiej było opracowanie nowych katalitycznych metod syntezy związków krzemooorganicznych. Połączenia zawierające wiązanie krzem-węgiel mają olbrzymie znaczenie dla chemii materiałów i syntezy chemicznej. Metody syntezy związków krzemooorganicznych powinny cechować się wysoką wydajnością i selektywnością, co stanowi duże wyzwanie dla chemików syntetyków. W swojej pracy doktorskiej Pani mgr Hanna Stachowiak-Dłużyńska podjęła to wyzwanie, projektując i otrzymując serię wydajnych i selektywnych układów katalitycznych. Praca doktorska została przygotowana w formie powiązanego tematycznie cyklu trzech publikacji, które zostały opublikowane w prestiżowych czasopismach z dziedziny chemii i katalizy chemicznej: pierwsza publikacja z cyklu ukazała się w czasopiśmie *Chemistry – A European Journal*, natomiast dwie pozostałe artykuły zostały opublikowane w czasopiśmie *ChemCatChem*. Wymienione publikacje stanowią integralną część rozprawy doktorskiej. Cykl publikacji został opatrzony komentarzem wprowadzającym czytelnika w tematykę doktoratu oraz podkreślającym najważniejsze osiągnięcia naukowe Autorki. Dodatkowo manuskrypt zawiera oświadczenia współautorów publikacji, które jednoznacznie wskazują na wiodącą rolę Pani Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej w przygotowaniu wszystkich artykułów.

Praca doktorska zawiera trzy główne wątki badawcze, poświęcone odpowiednio katalitycznym reakcjom silylowania silyloacetylenów, hydrosilylowaniu wewnętrznych alkinów oraz hydrosilylowaniu ketonów. Wszystkie wymienione wątki badawcze łączy zastosowanie jako katalizatorów kompleksów kobaltu(II) zawierających ligandy typu PNP. W pierwszej pracy wchodzącej w skład cyklu, Autorka udowodniła, że wspomniane kompleksy kobaltu są efektywnymi katalizatorami dehydrogenującego sprzęgania terminalnych silyloacetylenów

z wodorosilanami. Powyższe eksperymenty zaowocowały syntezą i izolacją ponad 40 związków krzemooorganicznych z czego większość to połączenia wcześniej nie opisane w literaturze. W mojej ocenie, otrzymane we wspomnianych reakcjach symetryczne bis(sililo)acetyleny oraz symetryczne i niesymetryczne trisililo-bis(acetyleny) posiadają bardzo interesujące struktury i mogą znaleźć zastosowanie jako bloki budulcowe w syntezie innych związków organicznych i krzemooorganicznych. Co ciekawe, jako aktywatory pre-katalizatora kobaltowego zastosowano wodorosilany, które jednocześnie spełniały rolę reagentów. Jedynym produktem ubocznym reakcji siliłowania był wodór, co niewątpliwie znacznie uprościło izolację produktów reakcji. Pozostałe dwie publikacje Autorka poświęciła hydrosililowaniu, które jest jedną z najważniejszych metod otrzymywania związków krzemooorganicznych. Hydrosililowanie wewnętrznych alkinów za pomocą pierwszo- i drugorzędowych silanów katalizowane kompleksami kobaltu(II) okazało się być niezwykle selektywną i wydajną metodą otrzymywania (*E*)-winylosilanów i disililoacetylenów. Zwieńczeniem badań Autorki nad reakcją hydrosililowania były reakcje wodorosilanów ze związkami karbonyłowymi opisane w ostatniej, trzeciej publikacji. Autorka wykazała, że kompleksy kobaltu(II) z ligandami typu PNP, katalizują hydrosililowanie ketonów. Powyższa metoda, okazała się jednak nieskuteczna dla innych związków karbonylowych takich jak aldehydy czy estry. W wyniku katalitycznego hydrosililowania ketonów otrzymano szeroką gamę estrów sililowych, których hydroliza prowadziła do odpowiednich alkoholi. Co ciekawe, Autorka wyizolowała pośrednie produkty reakcji – estry sililowe – które ze względu na swoją podatność na dalszą funkcjonalizację można zastosować w syntezie chemicznej.

W opisanych reakcjach hydrosililowania, podobnie jak w przypadku reakcji dehydrogenującego siliłowania uniknięto stosowania zasad jako aktywatorów pre-katalizatora kobaltowego, co uprościło syntezę i obniżyło ich koszt. Na uznanie zasługuje fakt, że Pani mgr Hanna Stachowiak-Dłużyńska podjęła próbę wyjaśnienia mechanizmów reakcji dehydrogenującego siliłowania i hydrosililowania katalizowanych kompleksami kobaltu(II). Zaproponowane mechanizmy nie tylko opierały się na wcześniejszych doniesieniach literaturowych, ale przede wszystkim na eksperymentach wykonanych przez Autorkę, gdzie głównym narzędziem była spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego. Przedstawione w pracy doktorskiej cykle katalityczne są przekonujące i w prosty oraz logiczny sposób wyjaśniają działanie katalizatorów kobaltowych.

Na podstawie lektury manuskryptu rozprawy doktorskiej stwierdzam, że Pani mgr Hanna Stachowiak-Dłużyńska posiada ogólną wiedzę z zakresu nauk ścisłych i przyrodniczych jak

i szczegółową w zakresie chemii związków krzemoorganicznych, koordynacyjnych oraz katalizy. Projektowanie i optymalizacja opisanych w pracy doktorskiej reakcji katalitycznych wymagała wykonania olbrzymiej ilości eksperymentów oraz dogłębnej znajomości metod syntezy nieorganicznej i organicznej. W celu identyfikacji lub określenia struktury otrzymanych związków Autorka posługiwała się wachlarzem narzędzi badawczych takich jak spektroskopia magnetycznego rezonansu jądowego, chromatografia gazowa i spektrometria mas. To wszystko potwierdza, że Pani mgr Pani Hanna Stachowiak-Dłużyńska potrafi samodzielnie planować i prowadzić zaawansowane badania naukowe.

W odniesieniu do zawartości merytorycznej recenzowanej pracy doktorskiej, opisane wyniki badań mają duże znaczenie dla katalizy chemicznej i rozszerzają aktualny stan wiedzy o związkach krzemoorganicznych. Za najważniejsze osiągnięcia naukowe Pani mgr Pani Hanna Stachowiak-Dłużyńskiej opisane w rozprawie doktorskiej uważam:

- Zastąpienie drogich katalizatorów reakcji silylowania i hydrosilylowania opartych na związkach późnych metali przejściowych, w szczególności kompleksów platyny, przez tanie kompleksy kobaltu(II) z ligandami typu PNP. Wspomniane kompleksy kobaltu są stosunkowo proste w syntezie, ponadto same ligandy PNP można łatwo modyfikować zmieniając ich zawadę steryczną oraz właściwości elektronowe, co daje wiele możliwości w projektowaniu katalizatorów o zadanych właściwościach.
- Wyeliminowanie silnych zasad jako aktywatorów pre-katalizatorów w reakcjach silylowania i hydrosilylowania i zastąpienie ich wodorosilanami, które jednocześnie spełniają rolę reagentów. Uprościło to syntezę i izolację otrzymanych związków krzemoorganicznych
- Opracowanie wysoce selektywnych metod otrzymywania bis(silylo)acetylenów, winylosilanów oraz estrów silylowych. Opisane metody charakteryzują się łagodnymi warunkami reakcji oraz szerokim zakresem stosowalności wobec substratów zawierających zarówno grupy dostarczające jak i wyciągające elektrony.
- Znaczące poszerzenie aktualnego stanu wiedzy o związkach krzemoorganicznych poprzez otrzymanie i określenie struktury 37 nowych silyloacetylenów oraz 16 nowych (*E*)-winylosilanów. Połączenia tego typu zawierają labilne grupy silylowe i są idealnymi elementami budulcowymi dla bardziej rozbudowanych struktur dzięki czemu mogą one znaleźć zastosowanie w syntezie organicznej i chemii materiałów.

- Określenie mechanizmów reakcji dehydrogenującego silylowania oraz hydrosilylowania katalizowanych kompleksami kobaltu(II) z ligandami PNP, gdzie wykazano kluczową rolę kompleksów Co(I) i Co(III) w cyklu katalitycznym.

Bardzo duża aktywność naukowa Pani mgr Hanna Stachowiak-Dłużyńskiej znalazła swoje potwierdzenie w jej bogatym dorobku naukowym, na który składa się jedenaście publikacji w renomowanych czasopismach naukowych z zakresu katalizy, chemii nieorganicznej, chemii metaloorganicznej oraz chemii koordynacyjnej. Rezultaty swoich badań prezentowała na siedmiu konferencjach międzynarodowych. Ponadto, Pani mgr Hanna Stachowiak-Dłużyńska brała udział w 4 projektach naukowych z czego w dwóch pełniła rolę kierownika, co dodatkowo potwierdza jej samodzielność w planowaniu i prowadzeniu badań naukowych.

Zagadnienia do dyskusji

1. Z pośród serii kompleksów kobaltu oznaczonych jako **A-F**, kompleks **A** okazał się najbardziej efektywnym pre-katalizatorem reakcji dehydrogenującego silylowania silyloacetylenów oraz hydrosilylowania wewnętrznych alkinów, natomiast kompleks **B** wykazywał największą aktywność w reakcji hydrosilylowania ketonów. W pracy doktorskiej zabrakło mi dogłębnej analizy wpływu właściwości elektronowych i sterycznych ligandu PNP na właściwości katalityczne badanych kompleksów kobaltu. Czy na podstawie przeprowadzonych eksperymentów można dostrzec zależności między strukturą kompleksu a jego aktywnością katalityczną? Czy dla badanych kompleksów wykonano obliczenia teoretyczne pomocne w wyjaśnieniu ich reaktywności (orbitale frontalne, rozkład ładunków)?
2. Czy badane kompleksy kobaltu reagują z tlenem i wilgocią? Jaka jest ich stabilność termiczna?
3. Jedynym produktem ubocznym reakcji dehydrogenującego silylowania był cząsteczkowy wodór. W jaki sposób potwierdzono obecność tego produktu ubocznego?
4. Produktami pośrednimi w postulowanych cyklach katalitycznych były kompleksy wodorkowe Co(I) i Co(III). Czy podjęto próbę izolacji wspomnianych kompleksów wodorkowych w celu dodatkowego potwierdzenia proponowanych mechanizmów reakcji? Czy wykonano obliczenia teoretyczne dla postulowanych cykli katalitycznych?

5. Badania mechanizmu hydrosililowania wewnętrznych alkinów przy pomocy spektroskopii NMR wskazywały na tworzenie się przejściowego, dimerycznego kompleksu wodorkowego, który nie został ujęty na rysunku 26 przedstawiającym cykl katalityczny. Czy na podstawie uzyskanych danych NMR można zaproponować strukturę dimerycznego kompleksu kobaltu?
6. Drobne błędy językowe w tekście komentarza do publikacji:
 - strona 49: „odparowanie rozpuszczalnika oraz lotnych substancji z mieszaniny reakcyjnej na próżni”; powinno być: pod obniżonym ciśnieniem
 - strona 50: „aplikacja pochodnych” powinno być: zastosowanie pochodnych
 - strona 56: „tripletów”; powinno być: trypletów

Wnioski końcowe

Powyższe uwagi nie mają wpływu na ogólną ocenę pracy doktorskiej Pani mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej, która jest bardzo pozytywna. Badania naukowe przeprowadzone przez Panią mgr Hannę Stachowiak-Dłużyńską doprowadziły do opracowania wydajnych i selektywnych metod otrzymywania związków krzemooorganicznych, które mają olbrzymie znaczenie dla przemysłu chemicznego. Zawartość merytoryczna pracy doktorskiej potwierdza jej samodzielność i dojrzałość naukową.

Na podstawie powyższej analizy stwierdzam, że Pani mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńska spełnia ustawowe wymagania stawiane kandydatom podczas ubiegania się o stopień doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie – chemia. W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu imienia Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pani mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie ze względu na wysoką wartość merytoryczną recenzowanej pracy i duży potencjał aplikacyjny otrzymanych wyników **wniosuję o wyróżnienie** rozprawy doktorskiej Pani mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej.

Z wyrazami szacunku



Dr hab. inż. Rafał Grubba, prof. PG

Gdańsk, 23.10.2023

Dr hab. inż. Rafał Grubba, prof. PG

**Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej pt.
„Aktywność katalityczna pincerowych kompleksów kobaltu(II) z ligandami typu PNP w
reakcjach silylowania alkinów i związków karbonylowych”**

Zwracam się do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu imienia Adama Mickiewicza w Poznaniu z wnioskiem o wyróżnienie przedłożonej mi do recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej pt. „Aktywność katalityczna pincerowych kompleksów kobaltu(II) z ligandami typu PNP w reakcjach silylowania alkinów i związków karbonylowych”, która dotyczyła poszukiwania selektywnych i wydajnych szlaków syntetycznych prowadzących do otrzymania związków krzemoorganicznych i organicznych. W mojej ocenie praca doktorska Pani mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej zawiera bardzo wartościowe wyniki badań o dużym potencjale aplikacyjnym. Wyniki te, zostały opublikowane w prestiżowych czasopismach z dziedziny chemii i katalizy. Ze względu na szerokie zastosowanie związków krzemoorganicznych podjęty temat pracy doktorskiej jest ważny i aktualny. Pani mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńska w swojej pracy doktorskiej odpowiedziała na współczesne wyzwania syntezy związków krzemoorganicznych. Opracowane przez nią metody otrzymywania silyloacetylenów, winylosilanów oraz estrów silylowych cechują się bardzo dobrą selektywnością i wysoką wydajnością. W swoich badaniach Pani mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńska uwzględniła również aspekt ekonomiczny. Drogie katalizatory oparte na późnych metalach przejściowych Autorka zastąpiła tańszymi i łatwo dostępnymi syntetycznie kompleksami kobaltu z ligandami PNP. Kolejnym osiągnięciem Pani mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej, które zasługuje na wyróżnienie jest znaczne uproszczenie reakcji silylowania i hydrosilylowania poprzez zastosowanie wodorosilanów zarówno jako reagentów jak i aktywatorów pre-katalizatorów kobaltowych. Dzięki temu uniknięto stosowania mocnych zasad jako aktywatorów i znacznie uproszczono etap izolacji produktów. Ponadto praca doktorska znacząco uzupełnia aktualną wiedzę o połączeniach zawierających wiązanie Si-C, dostarczając informacji o strukturze kilkudziesięciu nowych związków krzemoorganicznych. W mojej ocenie

poziom jakościowy pracy doktorskiej Pani mgr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej jest znacznie wyższy w porównaniu z typowymi pracami doktorskimi w dyscyplinie nauki chemiczne.

Z wyrazami szacunku



Dr hab. inż. Rafał Grubba, prof. PG