



Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Organicznej

dr hab. inż. Łukasz Albrecht, prof. PŁ

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Macieja Zaranka p.t.**

**„Reaktywność silanów w procesach siliłowania alkenów i alkoholi w obecności trialkilohydroboranów litowców” przedstawiona Radzie Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w celu uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych**

Reakcje siliłowania alkenów i alkoholi stanowią bardzo ważne narzędzie syntetyczne, powszechnie wykorzystywane we współczesnej syntezie organicznej, otwierające dostęp do wielu atrakcyjnych bloków budulcowych istotnych z punktu widzenia chemii materiałowej. Niezwykle ważnym aspektem tych reakcji jest kontrola ich chemo- oraz regioselektywności, co ma kluczowe znaczenie jeżeli chodzi o efektywność tych przemian oraz strukturę produktów docelowych. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Macieja Zaranka, zrealizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, mierzy się z tym trudnym zadaniem. Jej zasadniczym celem jest określenie reaktywności wodorosilanów w wybranych reakcjach organicznych realizowanych w katalitycznej obecności trialkilohydroboranów litowców. Podjęcie przez Doktoranta badań dotyczących tej problematyki uważam za bardzo cenne z punktu widzenia poznawczego i w pełni uzasadnione naukowo. Biorąc pod uwagę tematykę recenzowanej dysertacji osoba Promotora pracy nie jest zaskoczeniem. Jest nim dr hab. Piotr Pawluć, prof. UAM, wychowanek poznańskiej szkoły chemii krzemu, którego bogate zainteresowania naukowe obejmują m. in. reakcje siliłowania wybranych klas związków organicznych.

Rozprawa doktorska została przedstawiona w postaci opatrzonego komentarzem, monotematycznego cyklu publikacji ogłoszonych drukiem w bardzo dobrych czasopismach chemicznych z listy JCR. Takie podejście do opracowywania wyników doktoratu, do niedawna uznawane za nieklasyczne, staje się powoli standardem. Jego podstawową zaletą jest konieczność opublikowania wyników zrealizowanych prac badawczych przed złożeniem dysertacji. Ten wymóg został oczywiście w pełnym zakresie spełniony w przypadku recenzowanej rozprawy. Jej podstawę stanowią bowiem cztery artykuły naukowe opublikowane w takich czasopismach jak: *Catalysis Communications*, *Chemical Communications*, *ACS Catalysis* oraz *Catalysts* (ich sumaryczny współczynnik wpływu IF jest bardzo wysoki i wynosi 24.602). W dwóch z tych artykułów mgr Zarank jest pierwszym autorem, a w pozostałych dwóch drugim. Prace stanowiące podstawę dysertacji były



Instytut Chemii Organicznej  
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, budynek A-27  
Tel. 042 636 25 42; fax. 042 636 55 30; [www.p.lodz.pl](http://www.p.lodz.pl)  
NIP: 727 002 18 95; Regon: 000001583





# Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Organicznej

dr hab. inż. Łukasz Albrecht, prof. PŁ

cytowane już 25 razy co należy uznać za dobry wynik biorąc pod uwagę, że ukazały się one w latach 2016-2018. Recenzowane opracowanie składa się z jedenastu części. Do najważniejszych z nich niewątpliwie zaliczyć można: rozdział piąty zatytułowany Wprowadzenie, rozdział szósty definiujący cel badań, siódmy omawiający publikacje składające się na rozprawę doktorską oraz ósmy będący jej podsumowaniem. Całość uzupełniają spis treści, streszczenia (w języku polskim i angielskim), wykaz publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, ankieta pozostałego dorobku naukowego Doktoranta i literatura cytowana. Do tak przygotowanego opracowania dołączone zostały kopie oświadczeń współautorów opisujące ich wkład autorski w poszczególne prace (ich analiza pokazuje jednoznacznie, że Doktorant miał wiodący wpływ w ich powstaniu) oraz wydruki wszystkich publikacji stanowiących podstawę rozprawy wraz z ich materiałami uzupełniającymi.

W dalszej części mojej recenzji pokrótce omówię najważniejsze fragmenty przygotowanej przez Doktoranta dysertacji oraz odniosę się do uzyskanych przez niego wyników. Liczące cztery strony Wprowadzenie, które można traktować jako bardzo skróconą część literaturową pracy, zostało poświęcone dwóm podstawowym zagadnieniom ściśle związanym z tematem dysertacji. Były to: (1) trialkilohydroborany litowców – ich struktura i reaktywność; (2) reakcje hydrosililowania wybranych klas związków organicznych wraz z omówieniem ich mechanizmów oraz wykorzystywanych katalizatorów. Taki dobór materiału uważam za w pełni uzasadniony w odniesieniu do tematyki badań własnych Doktoranta. W kontekście nieco skrócowego podejścia do części literaturowej pracy warto również wspomnieć, że jedną z publikacji będących podstawą recenzowanej dysertacji jest artykuł przeglądowy (*Perspective*) ogłoszony drukiem w prestiżowym czasopiśmie *ACS Catalysis*. W pracy tej zatytułowanej „Markovnikov hydrosilylation of alkenes: how an oddity becomes the goal” w sposób bardzo kompetentny omówiony został rozwój reakcji hydrosililowania alkenów przebiegającej zgodnie z regułą Markownikowa. Praca ta w połączeniu z lekturą Wprowadzenia pokazuje, że Doktorant dysponuje umiejętnościami związanymi z krytyczną oceną i dyskusją wyników uzyskanych przez inne zespoły badawcze, co jest niezwykle cenną cechą na tym etapie rozwoju naukowego.

Kolejny rozdział dysertacji definiuje cel pracy. Było nim określenie potencjału reakcyjnego wodorosilanów w wybranych reakcjach organicznych przebiegających w obecności katalitycznych ilości trialkilohydroboranów litowców ze szczególnym uwzględnieniem hydrosililowania alkenów. Swoje badania Doktorant rozpoczął od syntezy nowego kompleksu kobaltu, a następnie określił jego użyteczności w reakcji hydrosililowania alkenów realizowanej w obecności katalitycznej ilości trietylohydroboranu sodu pełniącego rolę aktywatora. Reakcja charakteryzowała się wysoką regioselektywnością i była możliwa





# Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Organicznej

dr hab. inż. Łukasz Albrecht, prof. PŁ

do przeprowadzenia dla szerokiej gamy substratów. W trakcie prac eksperymentalnych zmierzających do weryfikacji mechanizmu procesu Doktorant zaobserwował, że badana przemiana ma miejsce w nieobecności katalizatora kobaltowego, ale obserwowany stopień konwersji był znacząco niższy (16%). Ta interesująca obserwacja zainspirowała mgr. Zaranka do podjęcia badań nad hydrosililowaniem alkenów realizowanym z użyciem trialkilohydroboranów litowców jako katalizatorów przemiany. Takie podejście Doktoranta do badań naukowych jest godne pochwały i pokazuje, że dysponuje niezwykle ważnymi dla naukowca cechami jakimi są spostrzegawczość i dociekliwość. Przeprowadzone badania optymalizacyjne pozwoliły na zidentyfikowanie warunków umożliwiających przeprowadzenie reakcji w sposób bardzo efektywny. Co ważniejsze jej regioselektywność była odwrotna do tej obserwowanej uprzednio. Dalsze prace pozwoliły na określenie zakresu stosowalności metody oraz sformułowanie propozycji mechanistycznej. Ostatni fragment rozprawy poświęcony został reakcji dehydrogenującego sprzęgania wodorosilanów z alkoholami. Również i w tym przypadku trialkilohydroboran sodu okazał się skutecznym katalizatorem, a opracowana metodologia pozwala na otrzymanie całego szeregu produktów z wysokimi wydajnościami. Ważną zaletą wykorzystywanego układu katalitycznego jest brak reakcji ubocznej dysproporcjonacji fenylsilanu, która prowadzi do utworzenia piroforycznego monosilanu.

Odnośniki do literatury cytowanej recenzowanej dysertacji zostały zabrane w rozdziale 9 i obejmują 73 starannie dobrane pozycje odnoszące się do najistotniejszych artykułów literaturowych związanych z omawianą tematyką. Ten element przygotowanego opracowania zawiera niewielką liczbę drobnych błędów edytorskich (np. pominięcie numerów stron w odnośniku 39 czy brak pełnego zakresu stron w odnośniku 43).

Czytając przygotowane opracowanie natknąłem się na kilka problemów, które wymagają komentarza ze strony Doktoranta:

- Jaka była regioselektywność reakcji hydrosililowania styrenu fenylodimetylosilanem prowadzonej w nieobecności katalizatora kobaltowego?
- Z czego wynika tak duża reaktywność winylosilanów oraz eterów allilowo-glicydydylowych w opracowanej reakcji hydrosililowania alkenów?
- Przedstawiony na Schemacie 14 (strona 32) mechanizm reakcji hydrosililowania alkenów katalizowanej trietylohydroboranem sodu jest dyskusyjny. Zakłada on bowiem redukcję wiązania podwójnego w styrenie za pomocą wodorku sodu. Związek ten jest jednak bardzo mało skutecznym reduktorem szczególnie w odniesieniu do niespolaryzowanych wiązań podwójnych węgiel=węgiel. Czy Doktorant rozważył możliwość przebiegu tej





# Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Organicznej

dr hab. inż. Łukasz Albrecht, prof. PŁ

reakcji w oparciu o mechanizm rodnikowy? Czy zostały przeprowadzone eksperymenty w obecności TEMPO lub innego wymiatacza wolnych rodników?

- Zastanawia mnie również zasadność wykorzystania na Schemacie 14 (strona 32) strzałki rezonansowej pomiędzy trietylohydroboranem sodu, a wodorkiem sodu.

Zanim przejdę do podsumowania mojej recenzji chciałbym jeszcze omówić pozostały dorobek naukowy mgr. Zaranka, co jest konieczne w celu uzyskania kompletnego obrazu sylwetki naukowej Doktoranta. W jego skład wchodzi bowiem jeszcze pięć publikacji naukowych. Cztery z nich ukazały się z czasopismach chemicznych o zasięgu międzynarodowym (sumaryczny współczynnik wpływu IF dla tych prac wynosi aż 39.833), a jedna w polskim czasopiśmie *Przemysł chemiczny*. Doktorant uczestniczył również aktywnie w krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych przedstawiając wyniki swoich badań w postaci prezentacji ustnych i posterowych. Ponadto, był kierownikiem projektu Preludium Narodowego Centrum Nauki oraz uczestniczył jako wykonawca w realizacji trzech projektów badawczych finansowanych przez NCN w ramach programu Opus. W roku 2015 odbył dwumiesięczny staż naukowy na Uniwersytecie w Lille. Jest też laureatem nagrody zespołowej drugiego stopnia Rektora UAM za osiągnięcia zespołowe. Dane te pokazują jednoznacznie, że mamy do czynienia z bardzo aktywnym młodym naukowcem o dużym potencjale do dalszego rozwoju.

Podsumowując pragnę stwierdzić, że przedstawiona do recenzji praca jest rozbudowana jeżeli chodzi o materiał metodologiczny. Znacząco poszerza naszą wiedzę związaną z reakcją hydrosililowania alkenów oraz dehydrogenującego sprzęgania wodorosilanów z alkoholami. Za bardzo wartościowe uznaję odkrycie, że związki wykorzystywane jako aktywatory katalizatorów omawianych przemian mogą pełnić rolę ich promotorów, a regioselektywność wybranych transformacji może być odmienna od tej powszechnie przyjętej. Wyrażam przekonanie, że cel pracy został całkowicie osiągnięty, a przeprowadzone badania prezentują wysoki, światowy poziom naukowy i spełniają warunek oryginalności. Drobne błędy gramatyczne i edytorskie pojawiające się w tekście nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę rozprawy, a zawarte w recenzji uwagi mają charakter formalny lub polemiczny.

**W mojej opinii rozprawa doktorska mgr. Macieja Zaranka spełnia wymagania ustawowe (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dz.U. z 2003r. Nr 65, poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania**



Instytut Chemii Organicznej  
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, budynek A-27  
Tel. 042 636 25 42; fax. 042 636 55 30; [www.p.lodz.pl](http://www.p.lodz.pl)  
NIP: 727 002 18 95; Regon: 000001583





Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Organicznej

dr hab. inż. Łukasz Albrecht, prof. PŁ

czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora, Dz. U. 2016, poz. 1586). Dlatego też wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy przeprowadzonych badań, interesujące rozwiązania metodologiczne oraz bardzo bogaty dorobek publikacyjny Doktoranta zgłaszam wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana mgr. Macieja Zaranka przez Radę Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.



Instytut Chemii Organicznej  
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, budynek A-27  
Tel. 042 636 25 42; fax. 042 636 55 30; [www.p.lodz.pl](http://www.p.lodz.pl)  
NIP: 727 002 18 95; Regon: 000001583

