

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Miłosz Pawlicki  
Zespół Chemii Porfiryń i Metaloporfiryń  
F. Joliot-Curie 14,  
50-383 Wrocław  
tel. +48 71 375 76 49  
email: [miłosz.pawlicki@chem.uni.wroc.pl](mailto:miłosz.pawlicki@chem.uni.wroc.pl)  
www: <http://mjplab.org/>

Wrocław, 13/06/2018

**Recenzja rozprawy doktorskiej  
Pana mgr. Krzysztofa Kucińskiego zatytułowanej  
„Reaktywność tioli w reakcjach addycji i sprzęgania z nienasyconymi  
związkami organicznymi i metaloidoorganicznymi (Si, Ge, B)”**

*Recenzja sporządzona w odpowiedzi na pismo Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, prof. dr. hab. Henryka Koroniaka z dnia 07 maja 2018 roku w związku z prowadzeniem przewodu doktorskiego mgr. Krzysztofa Kucińskiego, którego decyzją Rady Wydziału Chemii UAM zostałem recenzentem. Jako dokumentację niezbędną do przygotowania recenzji dostarczona została kopia rozprawy doktorskiej, na którą składa się krótki (30 stronnicowy) autoreferat Doktoranta oraz kopie prac wchodzących w skład przedkładanej rozprawy. Ponadto w dokumentacji znalazły się również informacje o całkowitym dorobku naukowym mgr. Krzysztofa Kucińskiego oraz kopie oświadczeń współautorów.*

Poszukiwania nowych dróg syntezy, czy też szerzej - opracowanie metodologii alternatywnych ścieżek syntetycznych stanowi niezwykle istotne wyzwanie współczesnej chemii, której korzenie sięgają wielu obszarach badań bazujących na otrzymywaniu połączeń chemicznych kluczowych dla właściwości spektroskopowych czy receptorowych istotnych dla wielu dziedzin - od medycyny po badania nad nowymi materiałami. Właśnie takim celem kierował się mgr Krzysztof Kuciński w wyborze tematyki badawczej, która rozwijana ma potencjalnie prowadzić do opracowania nowych, tanich metod otrzymywania specyficznych połączeń siarkoorganicznych czy siarkometaloidoorganicznych niezwykle istotnych w wielu dziedzinach. Tak postawione zadanie badawcze wydawać by się mogło bardzo trywialne – wszak poszukiwania nowych układów katalitycznych również z wykorzystaniem kwasów Lewisa jest dosyć powszechne i raczej wiekowe – już George A. Olah (Nagroda Nobla 1994) używał kwasów Lewisa jako katalizatorów. Nic bardziej mylnego szczególnie, że obecnie można zauważyć swoisty trend w poszukiwaniu katalitycznych alternatyw dla powszechnie stosowanych metali przejściowych i w tym kontekście zainteresowanie wspomnianą tematyką wychodzi naprzeciw obserwowanym potrzebom syntetycznym i stawia badania prowadzone przez mgr. Kucińskiego w pierwszym szeregu obecnie realizowanych projektów badawczych. Nie zaskakuje również osoba promotora przedstawianej do oceny pracy doktorskiej, wszak prof. Grzegorz Hreczycho w swojej działalności naukowej koncentruje się na tworzeniu połączeń metaloidoorganicznych w warunkach nie poddających się współczesnej ortodoksji, wykorzystując łagodne warunki i katalizę unikającą restrykcji kojarzonych z procesami inicjowanymi np. palladem.

Na przedstawianą rozprawę składa się monotematyczny cykl ośmiu publikacji naukowych (7 prac oryginalnych i 1 artykuł przeglądowy) opublikowanych w latach 2015-2018,

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Miłosz Pawlicki  
Zespół Chemii Porfiryń i Metaloporfiryń  
F. Joliot-Curie 14,  
50-383 Wrocław  
tel. +48 71 375 76 49  
email: [miłosz.pawlicki@chem.uni.wroc.pl](mailto:miłosz.pawlicki@chem.uni.wroc.pl)  
www: <http://mjplab.org/>

które jak do tej pory (za bazą ISI Web of Knowledge na dzień 05/06/2018) są łącznie cytowane około 30 razy (bez autocytowań 12), co należy uznać za wynik skromny, jednak wszystkie prace ukazały się w ostatnich 3 latach, a jak wszyscy wiemy proces budowania pozycji przez kolejne publikacje wymaga czasu. Ilustrującym tę zależność przykładem niech będzie pozycja P2 z listy publikacji wchodzących do rozprawy, która ukazała się w roku 2015 i z całego zestawu cytowana jest najczęściej. Wszystkie prace wchodzące w skład recenzowanej rozprawy doktorskiej zostały opublikowane w dobrych czasopismach specjalistycznych poświęconych chemii nieorganicznej (P1 – *Dalton Trans.* 2015), organicznej (*Eur. J. Org. Chem.* (P4 2016, P7 2017), *Curr. Org. Chem.* (P3 2016) *Organic Processing Research and Development* (P8 2018)) oraz katalizie (*Advanced Synthesis and Catalysis* (P2 2015, *ChemCatChem* (P6 2017))). Wartym podkreślenia jest fakt, że we wszystkich pracach Doktorant jest pierwszym autorem, a w części publikacji był również autorem korespondencyjnym. To potwierdza kluczową rolę, jaką odegrał w pracy nad przedstawianymi zagadnieniami, a załączone do wniosku oświadczenia zarówno Doktoranta, jak i pozostałych Współautorów, nie pozostawiają co do tego żadnych wątpliwości.

Kopie prac wchodzących do przedstawianej rozprawy poprzedza zwięzłe (ok. 30 stronicowe) acz treściwe wprowadzenie do przedstawianych zagadnień, w których Doktorant omawia najważniejsze wyniki, będące potwierdzeniem postawionego celu badawczego jakim było określenie reaktywności tioli ze związkami organicznymi i metaloidoorganicznymi prowadzącej do nowych połączeń siarkoorganicznych. Przyznaję, że zapoznałem się z tą częścią rozprawy, która stanowi swoisty przewodnik po przedstawianych zagadnieniach z zainteresowaniem. Można w tej części dostrzec zaangażowanie i własne spojrzenie Doktoranta na przedstawiane wyniki, co przy tak krótkiej formie nie jest rzeczą łatwą. Osobiście ubolewam nieco nad stopniowym odchodzeniem od pisania pełnych rozpraw doktorskich - niejako ostatniej okazji do przedstawienia w pełni autorskiego spojrzenia na efekty swojej pracy, tak istotnego w kształtowaniu samodzielności naukowej i krytycznego spojrzenia na własne poczynania czy otrzymane wyniki. Wiadomym jest, że tekst publikacji jest wypadkową wielu opinii i sposobów przedstawiania myśli naukowej, stąd też trudniej jest w tym typie rozpraw znaleźć całkowicie autorski punkt widzenia Doktoranta, jednak część określana przez Autora mianem „Przewodnika po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską”, choć niepozbawiona pewnych mankamentów interpunkcyjnych, nieścisłości gramatycznych i pewnej nonszalancji w przygotowywaniu szaty graficznej, pokazuje stopień dojrzałości naukowej adekwatny do etapu kariery Doktoranta i w sposób odpowiedni wprowadza czytelnika w świat tworzonych przez mgr. Kucińskiego połączeń chemicznych.

Analiza prac przedstawionych do oceny klarownie pokazuje ewolucję myśli przewodniej i stopniowe zmiany wprowadzane do przedstawianego przez Doktoranta tematu, którym jest opracowanie wydajnej metodologii/ścieżek syntetycznych prowadzących do określonych motywów zawierających w swojej strukturze specyficzne oddziaływanie siarkoorganiczne. Tak postawione zadanie stanowi niezwykle trudny i złożony problem wychodzący naprzeciw współczesnym oczekiwaniom syntetycznym, potencjalnie stanowiący istotny wkład w rozwiązanie

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Miłosz Pawlicki  
Zespół Chemii Porfiryn i Metaloporfiryn  
F. Joliot-Curie 14,  
50-383 Wrocław  
tel. +48 71 375 76 49  
email: milosz.pawlicki@chem.uni.wroc.pl  
www: <http://mjplab.org/>

problemów syntetycznych w tworzeniu specyficznych połączeń siarkoorganicznych, wprowadzając do spektrum dostępnych ścieżek syntetycznych rozwiązania alternatywne i co istotne - stosunkowo tanie a wydajne. Złożoność przedstawianego zagadnienia przedstawił Doktorant w pracy przeglądowej, która - choć koncentrująca się na zagadnieniach dotyczących połączeń krzemu z innymi pierwiastkami, pokazuje skalę zarówno zapotrzebowania na nowe, specyficzne oddziaływania, ale co istotniejsze, również rozmiar problemu, który może powstać przy próbach otrzymywania proponowanych struktur. Z tej perspektywy cel naukowy postawiony sobie przez mgr. Kucińskiego jawi się jeszcze istotniej.

Podążając za tytułem przedstawianej rozprawy należy się spodziewać, że każda z publikacji koncentrować się będzie na opracowaniu metodologii syntetycznej i tak jest w istocie. Przekonuje mnie przedstawiony przez Doktoranta podział na poszczególne części, w których tworzony jest określony typ wiązania, ale wspólnym mianownikiem w tych procesach jest wykorzystanie kwasów Lewisa jako katalizatorów. We wszystkich przedstawionych pracach wyraźnie zaznaczone jest zacięcie optymalizacyjne Doktoranta, który, wprowadzając w sposób przemyślany i bazując na wcześniejszych eksperymentach odpowiednie modyfikacje, prowadzi do etapu, w który można stwierdzić, że warunki reakcji pozwalają na niezwykle efektywne otrzymywanie planowanych połączeń pomiędzy siarką a innym heteroatomem. Wyniki przedstawione we wszystkich publikacjach potwierdzają postawioną na początku tezę o niezwyklej przydatności i olbrzymim potencjalne soli lantanowców w przeprowadzaniu planowanych połączeń siarkoorganicznych. To duża wartość kiedy po niemierzalnym nakładzie pracy włożonym w realizację zadań badawczych można je podsumować stwierdzeniem, że miało się rację. To niezwykle przyjemne uczucie, które jednak nie towarzyszy pracy laboratoryjnej aż tak często, stąd też szczególne uznanie dla mgr. Kucińskiego. Zaangażowanie, upór w dążeniu do celu i wyraźne predyspozycje do pracy laboratoryjnej stanowią podstawę do stwierdzenia, że początkowe założenia i hipoteza badawcza były słuszne. Z tej perspektywy należy stwierdzić, że przedstawiana do oceny rozprawa doktorska to niezwykle spójny obraz możliwości katalitycznych i przydatności badanych kwasów Lewisa w reakcjach tworzenia wiązania S-X (X = C, Ge, Si, B).

Jednak nie ma róży bez kolców. Oczywiście ze względu na formę rozprawy można oczekiwać, że wszystkie włączone publikacje były wnikliwie analizowane w procesie recenzenckim i ich poziom merytoryczny nie budzi najmniejszych zastrzeżeń, jednak pozwolę sobie odnieść się do kilku pozycji artykułując pytania, które pojawiły się w trakcie lektury siedmiu przedstawianych prac oryginalnych. Artykuł przeglądowy jest jednoznaczny i pozwala na chwilę zadumy nad złożonością przedstawianych procesów wprowadzając odpowiednią perspektywę dla potencjalnego czytelnika, jednocześnie określając ważkość prowadzonych przez mgr. Kucińskiego badań. Wszystkie pytania/wątpliwości wynikają z zainteresowania chemią połączonego z chęcią jak najdokładniejszego poznania rządzących naturą prawideł i nie stanowią zarzutu, a raczej są próbą zatrzymania się na chwilę nad kluczowymi dla zrozumienia istoty procesu zagadnieniami.

Z perspektywy chemika specjalizującego się w chemii organicznej, ale głównie jako wielkiego admiratora chemii jako takiej, z pewnym żalem zauważyłem, że w większości

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Miłosz Pawlicki  
Zespół Chemii Porfiryry i Metaloporfiryry  
F. Joliot-Curie 14,  
50-383 Wrocław  
tel. +48 71 375 76 49  
email: milosz.pawlicki@chem.uni.wroc.pl  
www: <http://mjplab.org/>

przedstawianych publikacji rozważania mechanistyczne są zminimalizowane, a to właśnie te aspekty stanowią sól chemii organicznej i jej kwintesencję. Zastanawiająca jest właśnie rola kwasów Lewisa we wszystkich przytaczanych przykładach, poczynając od pracy P1 (*Dalton Trans.*, 2015) poświęconej badaniom nad tworzeniem wiązania pomiędzy siarką a germanem (nawiasem mówiąc niezwykle wydajnie) z wykorzystaniem pochodnych skandu(III). W kontekście tej pracy zdecydowanie zabrakło wzmianki na temat potencjalnego mechanizmu przedstawianych reakcji. W jaki sposób skand(III) katalizuje tak przygotowane pochodne germanu? Niestety nie doszukałem się informacji w jaki sposób stwierdzono, że jedynym produktem ubocznym tej reakcji jest metylopropen. Czy była prowadzona analiza poszczególnych składników powstającej mieszaniny inna niż GC-MS? W jaki sposób powstaje metylopropen? Co jest źródłem wodoru (no właśnie wodoru, czy wodorku?) – czy w procesie eliminacji mamy do czynienia z karbokationem czy karboanionem?

Najbardziej intrygująca z perspektywy recenzenta jest praca P2 poświęcona reakcji addycji cząsteczki tiolu do wiązania nienasyconego zachodzącej niezgodnie z regułą Markownikowa. Podobnie jak w przypadku poprzedniej pozycji obserwowane wyniki nie budzą wątpliwości, a ich ważkość znalazła uznanie w ocenie Recenzentów prestiżowego czasopisma *Advanced Synthesis & Catalysis* gdzie wspomniane rezultaty zostały opublikowane (2015). Mnie zawsze jednak w takich sytuacjach zastanawia geneza obserwowanego zjawiska czy udokumentowanej reaktywności, szczególnie w sytuacji, kiedy obserwacje idą na przekór powszechnie zaakceptowanej i dobrze ugruntowanej w świadomości chemicznej wiedzy. Wszystkie eksperymenty prowadzone w trakcie badań nad tym zagadnieniem, włączając w to wykorzystanie pułapki rodnikowej (TEMPO), jednoznacznie sugerują tworzenie się produktu na drodze jonowej, co staje w kontrze do ogólnie znanej zależności rzędowości od trwałości karbokationów. Oczywiście można znaleźć przykłady tworzenia pochodnych niezgodnie z tą zasadą a niewykorzystujących procesów rodnikowych (np. hydroborowanie-utlenianie prowadzące do alkoholi). Jednak w podobnych przypadkach jest to zdecydowanie proces dwuetapowy, a stadium przejściowe pozwala na otrzymanie takiego a nie innego produktu. Czy proces inicjowania tej reakcji ma podobny charakter jak w przytoczonej reakcji z wykorzystaniem „BH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>” z np. adduktem alkenu i kwasu Lewisa (Sc(OTf)<sub>3</sub>) jako produktem pośrednim, a produkt końcowy powstaje np. na drodze formalnie reakcji S<sub>N</sub>2 z anionem <sup>-</sup>OTf jako dobrą grupą odchodzącą? W związku z moją ciekawością chciałbym prosić Doktoranta o kilka słów komentarza na ten temat w trakcie publicznej obrony. Sam mechanizm może być w tym przypadku sprawą nietrywialną. W tym bardzo równym i można powiedzieć monolitycznym obrazie wyłaniającym się z przedstawianych wyników trudno jednoznacznie określić, który z nich jest najistotniejszy – wszystkie one w jednakowy sposób budują bazę wiedzy o tworzeniu połączeń siarkoorganicznych i siarkometaloidoorganicznych z wykorzystaniem łagodnych warunków katalitycznych, jednak w mojej ocenie właśnie te zagadnienia - obserwacje produktu niezgodnego z regułą Markownikowa dla addycji tioli do wiązania nienasyconego - zyskują palmę pierwszeństwa choć z pobudek czysto poznawczych, a mniej metodologicznych.

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Miłosz Pawlicki  
Zespół Chemii Porfiryń i Metaloporfiryń  
F. Joliot-Curie 14,  
50-383 Wrocław  
tel. +48 71 375 76 49  
email: milosz.pawlicki@chem.uni.wroc.pl  
www: <http://mjplab.org/>

Aspekty mechanistyczne zresztą odgrywają niezwykle istotną rolę w pracy P7 (*Eur. J. Org. Chem.* **2017**) poświęconej tworzeniu wiązania C-S we fragmencie benzylovym. Tak jak w poprzednich przypadkach zaproponowane podejście wykazuje wysoką reaktywność i bardzo dobry stopień konwersji spełniając tym samym podstawowe założenia rozprawy, mnie jednak zastanawia mechanizm tego procesu. W tekście publikacji podkreślona jest istota udziału kwasów Lewisa, jednak nie wykluczona jest również rola kwasu Brønsteda. Stąd pytanie – co się działo, kiedy przedstawianą reakcję przeprowadzono przy użyciu samego kwasu Brønsteda? Czy obserwowane były produkty odwodnienia z utworzeniem pochodnych eterowych? Pewnym kluczowym aspektem tej pozycji na liście prac jest zależność stereochemiczna otrzymywanych produktów. Przedstawione w publikacji rozważania mechanistyczne (Figure 3 w pracy oryginalnej) sugerują występowanie karbokationu jako stadium przejściowego, co jest naturalną ścieżką dla przedstawianej rzędowości centrum reakcyjnego, ale na jakiej drodze generowane jest to stadium przejściowe? Czy rozważane było wykorzystanie do przedstawianych reakcji czynnych optycznie pochodnych benzylovych? Szczególnie dotyczy to pochodnych alkoholi drugorzędowych, gdzie konkurencja pomiędzy potencjalnymi postulowanym mechanizmem  $S_N1$  a dostępnym  $S_N2$  jest prawdopodobna. Stosując odpowiednie substraty można spodziewać się znaczącej różnicy w efekcie CD dla produktów otrzymanych na drodze obu mechanizmów. Proszę o kilka słów komentarza w trakcie publicznej obrony ze strony Doktoranta, które mogą rzucić światło na powstające po lekturze publikacji wątpliwości. Również w kontekście pozostałych prac można doszukać się pretekstów do pytań o istotę przedstawianego procesu (np. w pracy P5 – jaka jest rola diizopropylaminy w procesie tworzenie mostów dwusiarczkowych?) jednak, co muszę podkreślić bardzo zdecydowanie, wszystkie te pytanie wynikają z mojej ciekawości chemicznej i nie wpływają na ogólną ocenę przedstawianej rozprawy, a jedynie pokazują różnicę w spojrzeniu na to samo zagadnienie mimo, że wszyscy spoglądamy na problem okiem chemika.

Podsumowując, przedstawiona do oceny rozprawa doktorska bazująca na ośmiu publikacjach pozwala na określenie stopnia dojrzałości naukowej Doktoranta oraz na wyciągnięcie wniosków na temat Jego wykształcenia oraz przygotowania do dalszej działalności naukowej. W swej dotychczasowej działalności Pan mgr Krzysztof Kuciński wykazał się właściwym stopniem zaangażowania w główny nurt swoich badań, którym było opracowanie efektywnych ścieżek syntetycznych prowadzących do otrzymania pochodnych zawierających wiązania heteroatom-węgiel. Przeprowadzane prace badawcze wymagały skorzystania z szerokiego spektrum umiejętności syntetycznych wplatających w sposób naturalny analizę spektroskopową, z czego Doktorant wywiązał się właściwie, co potwierdza Jego harmonijny i wieloaspektowy rozwój niezbędny do bez wątpienia swobodnego poruszania się w uprawianej tematyce. Co warto podkreślić, całkowity dorobek naukowy mgr. Kucińskiego to jak do tej pory 18 publikacji z listy filadelfijskiej opublikowanych w ostatnich kilku latach (2013-2018), wydrukowanych w dobrych i bardzo dobrych czasopismach ogólnchemicznych (np. *Chem. Eur. J.*) oraz specjalistycznych poświęconych zarówno chemii organicznej (*Eur. J. Org. Chem.*) nieorganicznej (*Inorg. Chem.*) metaloorganicznej (*Organometallics*) czy wreszcie katalizie (np. *Green Chem.*). Parametry

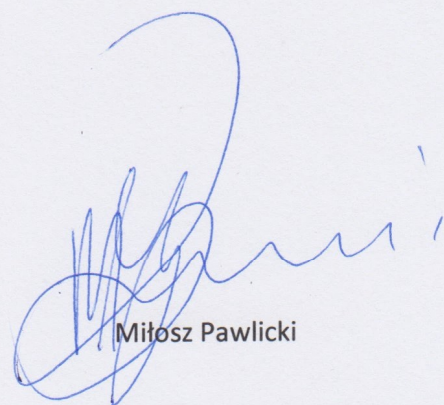
**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Miłosz Pawlicki  
Zespół Chemii Porfiryn i Metaloporfiryn  
F. Joliot-Curie 14,  
50-383 Wrocław  
tel. +48 71 375 76 49  
email: [miłosz.pawlicki@chem.uni.wroc.pl](mailto:miłosz.pawlicki@chem.uni.wroc.pl)  
www: <http://mjplab.org/>

scjentometryczne wynikające z tej działalności są satysfakcjonujące ( $h = 5$ , cytowani  $\sim 70$  (niezależnych 13)) i odpowiednie do tego etapu kariery naukowej. Pan mgr Kuciński kładzie bardzo mocny nacisk na aspekt aplikacyjny swoich wyników, co znajduje również odzwierciedlenie w aktywności patentowej, która zaowocowała 1 patentem oraz 15 dalszymi zgłoszeniami. Dynamika działalności naukowej oraz ważkość prowadzonych przez mgr. Kucińskiego badań zyskała uznanie nie tylko środowiska naukowego co zaowocowało przyznaniem szeregu stypendiów, których był lub wciąż jest beneficjentem. Podkreślić należy również, że poza uczestnictwem w realizacji projektów badawczych jako wykonawca mgr Kuciński kierował lub wciąż kieruje dwoma projektami badawczymi finansowanymi przez Narodowe Centrum Nauki, w tym dopiero co rozpoczętą Etiudą realizowaną we współpracy z Uniwersytetem w Getyndze.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pana mgr. Krzysztofa Kucińskiego spełnia wszelkie wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm. oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2016, poz. 1586)) i wnoszę do wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr. Krzysztofa Kucińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. W świetle całkowitego dorobku naukowego oraz w kontekście wartości przedstawianych wyników naukowych składam również wniosek o wyróżnienie przedstawianej rozprawy doktorskiej.

Wrocław, 13/06/2018



Miłosz Pawlicki