



Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Organicznej

dr hab. inż. Łukasz Albrecht, prof. PŁ

**Recenzja pracy doktorskiej mgr. Krzysztofa Kucińskiego p.t.  
„Reaktywność tioli w reakcjach addycji i sprzęgania z nienasyconymi związkami  
organicznymi i metaloidoorganicznymi (Si, Ge, B)”  
przedstawiona Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych**

Chemia połączeń heteroatomowych stanowi dynamicznie rozwijający się dział współczesnej chemii organicznej i metaloorganicznej. Wśród heteroatomów, których reaktywność budzi szczególne zainteresowanie ważne miejsce zajmuje atom siarki. Chemia organicznych związków siarki to pasjonujący obszar badawczy z uwagi na fakt, że reakcje związków siarkoorganicznych bardzo często przebiegają według odmiennych mechanizmów w porównaniu z transformacjami z udziałem ich analogów tlenowych. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Krzysztofa Kucińskiego zrealizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem dr hab. Grzegorza Hreczycho, prof. UAM bardzo dobrze wpisuje się w ten obszar badawczy. Jej zasadniczym celem są poszukiwania nowych metod tworzenia wiązań siarka-german, siarka-krzem oraz siarka-węgiel. Podjęcie przez Doktoranta badań ulokowanych w tej tematyce jest w pełni uzasadnione i cenne z punktu widzenia poznawczego.

Z uwagi na fakt opublikowania wszystkich wyników badań własnych, Doktorant skorzystał z możliwości przygotowania rozprawy doktorskiej w formie nieklasycznej. Stanowi ją opatrzony komentarzem i spójny tematycznie cykl siedmiu oryginalnych artykułów naukowych oraz jednej pracy przeglądowej. Wszystkie prace zostały ogłoszone drukiem w czasopiśmie chemicznym o zasięgu międzynarodowym, które charakteryzują się dobrymi lub bardzo dobrymi współczynnikami oddziaływania IF (sumaryczny IF wszystkich prac wynosi 25.86).

Najważniejszym fragmentem przygotowanej dysertacji jest Przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską. Liczące 30 stron opracowanie zostało podzielone na pięć części. Pierwsza z nich to krótki wstęp w którym Doktorant przedstawił podstawowe grupy organicznych związków siarki, odniósł się do ich znaczenia biologicznego oraz skrótowo omówił wybrane metody tworzenia wiązania węgiel-siarka oraz węgiel-heteroatom. W tym miejscu chciałbym zwrócić uwagę, że Doktorant zrezygnował z przygotowania klasycznego wprowadzenia literaturowego do rozprawy. Został on niejako zastąpiony artykułem przeglądowym opisującym katalityczne metody tworzenia wiązania krzem-heteroatom. Przeczytałem go z dużym zainteresowaniem.



Instytut Chemii Organicznej  
90-924 Łódź, ul. Zeromskiego 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

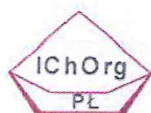
Instytut Chemii Organicznej

dr hab. inż. Łukasz Albrecht, prof. PŁ

Pokazuje on umiejętność Doktoranta krytycznej analizy i dyskusji wyników powstałych w innych grupach badawczych i stanowi potwierdzenie Jego dojrzałości naukowej. Kolejny rozdział definiuje cel i zakres pracy. Było nim sprawdzenie użyteczności tioli w wybranych transformacjach chemicznych z udziałem związków organicznych i metaloidoorganicznych. Postawiona hipoteza badawcza zakładała, że dobór odpowiedniego katalizatora reakcji oraz jej warunków pozwoli na uzyskanie pożądanej reaktywności i selektywności otwierając dostęp do różnorodnych organicznych związków siarki zawierających różnorodne grupy funkcyjne. Kolejny rozdział Przewodnika poświęcony został skrótemu omówieniu wyników poszczególnych prac tworzących dysertację. Dwa ostatnie rozdziały opracowania to Podsumowanie oraz Spis literatury. Obejmuje on 98 pozycji, które zostały dobrane z dużą starannością umożliwiając dokładne wprowadzenie czytelnika w omawiane zagadnienia. Ten element rozprawy zawiera niewielką liczbę drobnych błędów edytorskich (np. niepoprawny skrót czasopisma *Bioorg. Med. Chem. Lett.* w odnośniku 35 lub błędnie podane numery stron dla odnośników 55 i 60). Przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską został uzupełniony o streszczenie (w języku polskim i angielskim), spis dorobku publikacyjnego i konferencyjnego Doktoranta oraz wydruki wszystkich publikacji wchodzących w skład dysertacji. Do pracy dołączono również oświadczenia współautorów. Nie pozostawiają one wątpliwości co do wiodącego wkładu Doktoranta w powstanie prac będących podstawą recenzowanej rozprawy. Tym bardziej, że mgr Kuciński jest pierwszym autorem wszystkich wymienionych publikacji oraz autorem korespondencyjnym w trzech z nich.

Punktem wyjścia dla badań własnych Doktoranta była opracowana przez niego w ramach pracy magisterskiej, katalizowana kwasami Lewisa, reakcja pomiędzy tiolami, a 2-metyloallilosilanami. W toku badań własnych Doktorant wykazał, że ta reakcja z użyciem związków germanoorganicznych ma odmienny przebieg i prowadzi do utworzenia nowego wiązania siarka-german, a nie tak jak uprzednio węgiel-siarka. Pojawiająca się w tym fragmencie dysertacji dyskusja mechanizmu opracowanej reakcji wydaje mi się nieco zbyt lakoniczna. Chciałbym poprosić Doktoranta o komentarz w tej sprawie. Zastanawiają mnie również kryteria na podstawie których Doktorant dokonał zaklasyfikowania opracowanej przemiany jako reakcji sprzęgania. W jaki inny sposób można opisać tę transformację?

Kolejny fragment badań własnych Doktoranta dotyczył utylizacji reaktywnych związków zawierających wiązanie siarka-krzem w syntezie pochodnych posiadających podwójne wiązanie węgiel-azot. Reakcja pomiędzy tiolami, a nitroalkanami prowadzona w obecności heksametylodisilazanu przebiegała efektywnie dając odcelowe produkty w postaci mieszaniny izomerów *E* i *Z*. W tym fragmencie opisu badań własnych pojawia się



Instytut Chemii Organicznej  
90-924 Łódź, ul. Zeromskiego 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

kilka stwierdzeń z którymi nie mogę się zgodzić:

- (1) zdanie „liczba otrzymanych pochodnych była ograniczona, a ich wydajności izolacyjne stosunkowo niskie” (strona 28) sugeruje, że wydajność jest parametrem charakteryzującym produkt danej przemiany, podczas gdy w rzeczywistości jest wielkością odnoszącą się tylko i wyłącznie do rozpatrywanej transformacji;
- (2) stwierdzenie „w wyniku czego powstaje karboanion, będący w równowadze z drugim tautomerem – jonem nitroniowym” jest również niejasne – w mojej ocenie Doktorantowi chodziło chyba o to, że powstający karboanion daje się opisać za pomocą dwóch struktur granicznych - nie może tu być jednak mowy o żadnej równowadze, tym bardziej tautomerycznej;
- (3) nazwa „*N*-trimetylosiloksy alkiloimidotiolany„ jest niepoprawna – powinno się raczej mówić o *N*-trimetylosiloksyalkanoimidotiolanach alkilu bądź aryłu lub bardziej ogólnie o *N*-trimetylosiloksyimidotiolanach alkilu bądź aryłu.

Za bardzo wartościowy fragment recenzowanej rozprawy należy uznać odkrycie, że realizowana w obecności katalizatora będącego kwasem Lewisa i bez rozpuszczalnika reakcja tioli z olefinami przebiega niezgodnie z regułą Markownikowa. Opracowana metoda charakteryzuje się wysoką efektywnością chemiczną i doskonałą regioselektywności i może zostać zrealizowana dla substratów zawierających różne grupy funkcyjne w swojej strukturze. Mgr Kuciński podjął próby znalezienia wytłumaczenia obserwowanej regioselektywności. Przeprowadzone eksperymenty i ich wyniki nie doprowadziły jednak do ostatecznych rozstrzygnięć mechanistycznych. Zarówno w pracy jak i w publikacji pojawia się informacja na temat wykorzystania spektrometrii mas do badań nad regioselektywnością opracowanej reakcji hydrosulfidowania. Przedstawione informacje nie są dla mnie jednoznaczne szczególnie, że regioizomery nie różnią się masą cząsteczkową, a w opisie widm MS zawartych w materiałach uzupełniających (Supporting Information) dla publikacji przedstawiającej omawiane wyniki pojawiają się struktury dwóch różnych produktów.

Jedną z reakcji ubocznych z którą zmagał się Doktorant w trakcie badań optymalizacyjnych nad hydrosulfidowaniem olefin był proces tworzenia odpowiednich disulfidów. Ta obserwacja została wykorzystana przez Doktoranta w celu opracowania metody syntezy symetrycznych disulfidów aromatycznych z użyciem trifluorometanosulfonianu bizmutu (III). Mgr Kuciński wykazał również, że ta sama przemiana może zostać zrealizowana w obecności diizopropylaminy. W tym miejscu proszę o komentarz jak zmienia się mechanizm reakcji przy przejściu od kwasu Lewisa do zasady Brønsteda.

Dwie ostatnie prace stanowiące podstawę recenzowanej dysertacji dotyczyły opracowania nowych metod tworzenia wiązania węgiel-siarka. W pierwszej Doktorant



Instytut Chemii Organicznej  
90-924 Łódź, ul. Zeromskiego 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







wykazał, że kwasy Lewisa są skutecznymi promotorami reakcji S-alkilowania tioli za pomocą niemodyfikowanych alkoholi. Opracowana metoda przebiega zgodnie z mechanizmem typu  $S_N1$ , który warunkuje rodzaj alkoholi, które mogą jej ulegać – są to drugo- i trzeciorzędowe alkohole typu benzyłowego. Warto podkreślić, że przeprowadzone eksperymenty kontrolne pozwoliły na wykluczenie mechanizmu według którego efektywnym katalizatorem przemiany byłby kwas trifluorometanosulfonowy (mógłby on potencjalnie tworzyć się w warunkach reakcji z użytego kwasu Lewisa). Drugim procesem zbadanym przez Doktoranta w tym fragmencie rozprawy była reakcja tworzenia tiooctanów. Zaproponowana metodologia wykorzystuje octan 1-metylowinyłu jako efektywny odczynnik acetylujący. Mgr Kuciński zademonstrował, że aromatyczne tirole w obecności kwasu trifluorometanosulfonowego mogą ulegać regioselektywnemu acetylowaniu na atomie siarki. Zastanawia mnie czy istnieje możliwość wykorzystania estrów 1-metylowinyłowych innych niż kwas octowy kwasów karboksylowych w tej reakcji? Taka transformacja otwierałaby bowiem możliwość opracowania ogólnej metody regioselektywnego S-acylowania aromatycznych tioli.

W tym miejscu chciałbym podkreślić, że całkowity dorobek naukowy Doktoranta obejmuje aż 18 publikacji ogłoszonych drukiem w dobrych i bardzo dobrych czasopismach chemicznych o zasięgu międzynarodowym, jeden patent oraz 15 zgłoszeń patentowych. Jest to dorobek zdecydowanie ponadprzeciętny na tym etapie kariery naukowej i stanowi bardzo dobry prognostyk co do dalszego rozwoju mgr. Kucińskiego. Tym bardziej, że Doktorant nie boi się podejmować nowych wyzwań. W trakcie doktoratu odbył dwa kilkumiesięczne zagraniczne staże naukowe. Pobyt w grupie badawczej prof. Lutza Ackermanna był finansowany w ramach programu Etiuda Narodowego Centrum Nauki (NCN). Mgr Kuciński aktywnie uczestniczył również w realizacji innych projektów badawczych. Był Kierownikiem grantu Preludium finansowanego przez NCN oraz wykonawcą kilku projektów realizowanych w ramach programów Opus NCN i luventus Plus MNiSW. Aktywność naukową Doktoranta uzupełniają liczne prezentacje ustne oraz posterowe na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Mgr Kuciński był również wielokrotnie nagradzany. Wśród licznych stypendiów za najważniejsze należy uznać przyznane dwukrotnie Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla najlepszych doktorantów.

Podsumowując pragnę stwierdzić, że przedstawiona do recenzji praca jest bardzo rozbudowana jeżeli chodzi o materiał metodologiczny i liczbę otrzymanych produktów docelowych. Sposób jej przygotowania oraz omawiania wyników jest dojrzały i dowodzi dużej wiedzy Doktoranta. Wyrażam przekonanie, że przyjęte na początku pracy hipotezy badawcze zostały pozytywnie zweryfikowane, a zrealizowane prace prezentują bardzo wysoki, światowy poziom naukowy i spełniają warunek oryginalności. Drobne błędy





Politechnika Łódzka  
Instytut Chemii Organicznej

dr hab. inż. Łukasz Albrecht, prof. PŁ

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. Krzysztofa Kucińskiego 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 ze zmianami wprowadzonymi to tej Ustawy przez Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 2 grudnia 2014 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U RP z dnia 22 grudnia 2014 r. Poz. 1852). 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 oraz bogaty dorobek publikacyjny będący podstawą recenzowanej rozprawy - osiem publikacji w czołowych czasopismach chemicznych o zasięgu międzynarodowym w których Doktorant jest pierwszym autorem - zgłaszam wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana mgr. Krzysztofa Kucińskiego przez Radę Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.



Instytut Chemii Organicznej  
90-924 Łódź, ul. Zeromskiego 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

