



POLITECHNIKA GDAŃSKA

Prof. dr hab. inż. Dariusz Witt

Gdańsk 07.10.2019.

Katedra Chemii Organicznej

Wydział Chemiczny

Politechnika Gdańska

Narutowicza 11/12

80-233 Gdańsk

tel: 58 347 1851

e-mail: dariusz.witt@pg.edu.pl

RECENZJA

rozprawy habilitacyjnej i dorobku naukowego oraz dydaktycznego **dr Patrycji Żak**.

1. Rozprawa

Rozprawa habilitacyjna dr Patrycji Żak nosi tytuł „*Nowe N-heterocykliczne karbenowe kompleksy rutenu i platyny – synteza, struktura i aktywność katalityczna*”, który tematycznie doskonale spina cykl 9 publikacji (H-1 – H-9) opublikowanych w latach 2015-2019.

Wszystkie te publikacje zostały opublikowane w dobrych i bardzo dobrych czasopismach międzynarodowych charakteryzujących się wysokimi współczynnikami oddziaływania: *ChemCatChem*. (2 prace), *Beilstein J. Org. Chem.* (1 praca), *Chem. Commun.* (1 praca), *Eur. J. Inorg. Chem.* (1 praca), *Dalton Trans.* (2 prace), *RSC Adv.* (1 praca), *Polymers* (1 praca).

W pięciu z tych prac dr Patrycja Żak jest autorem korespondencyjnym a jej udział w pozostałych pracach był znaczący. W dwóch pracach występuje prof. Bogdan Marciniak, co jest zrozumiałe zważywszy wcześniejszą współpracę w ramach rozprawy magisterskiej i doktorskiej. Bez wątplenia, współpraca ta odegrała w karierze badawczej dr Patrycji Żak inspirującą rolę i dała początek Jej głębszemu zainteresowaniu niezależną i własną tematyką, która zaowocowała zrealizowaniem przedłożonej rozprawy. Nie mam żadnych wątpliwości dotyczących wiodącej i dojrzałej roli kierowniczej dr Patrycji Żak w zaplanowaniu i systematycznej realizacji całej rozprawy habilitacyjnej. Moja opinia została w jednoznacznie

potwierdzona oświadczeniami prof. B. Marcińca, prof. L. Delaude i pozostałych współautorów publikacji włączonych do rozprawy.

Karbeny są prawdopodobnie najbardziej wszechstronnymi związkami przejściowymi wykorzystywanymi w chemii. Od wizji karbenów Dumasa z roku 1835 oraz Nefa z roku 1897, te dwuwiązalne pochodne węgla znalazły zastosowanie w syntezie organicznej, biochemii, inżynierii materiałowej, chemii związków metaloorganicznych, szczególnie jako katalizatory z udziałem metali przejściowych oraz jako organokatalizatory. Odkrycie stabilnego rodnika trytylowego przez Gomberga i stabilnych karbokationów przez Olaha miały ogromny wpływ na chemię rodników i karbokationów. Analogicznie rozkwit chemii karbenów rozpoczął się od izolacji stabilnego karbenu przez Bertranda w roku 1988 oraz pierwszego stabilnego krystalicznego karbenu typu NHC przez Arduengo w roku 1991. Całkowicie nowy etap badań rozpoczął się, gdy NHC karbeny zostały wykorzystane jako ligandy katalizatorów w reakcji metatezy alkenów. Powszechnie wiadomo, że badania te doprowadziły Schrocka, Grubbsa i Chauvina do uzyskania Nagrody Nobla z Chemii w roku 2005. W świetle tych faktów tematyka prac badawczych dr Patrycji Żak należy do głównego nurtu badań prowadzonych w wiodących ośrodkach naukowych na świecie.

Rozprawa habilitacyjna zasadniczo podzielona jest na trzy części. Pierwsza dotyczy otrzymywania alkilidenowych kompleksów rutenu (II) zawierających ligand karbenowy oraz różne ligandy fosfinowe i fenoksybenzylidenowe. W pracy (H1) Kandydatka opracowała otrzymywanie szeregu nowych katalizatorów, które zostały w pełni scharakteryzowane oraz przetestowane w reakcji ROMP cyklooktadienu oraz pochodnej norbornenu. Na szczególną uwagę zasługuje fakt opracowania nowej generacji uspionych katalizatorów, które wymagały prostej aktywacji przy pomocy HCl, aby mogły być wykorzystane w procesie polimeryzacji metatetycznej. Zaletą uspionych katalizatorów była ich wyższa stabilność oraz możliwość regulacji ich aktywności. Cenne informacje uzyskano analizując wpływ ligandów fosfinowych oraz alkilidenowych z grupą t-Bu czy nitrową (negatywny wpływ na polimeryzację).

Druga część rozprawy dotyczy otrzymywania hybrydowych kompleksów rutenu (II) oraz ich wykorzystania do reakcji sililującego sprzęgania winylo-podstawionych związków krzemu z alkenami. Reakcja sililującego sprzęgania została odkryta przez Prof. Marcińca w latach 80-tych. Przeprowadzone badania pogłębiły istniejący stan wiedzy na temat wymienionej transformacji i wykazały użyteczność otrzymanych przez Kandydatkę katalizatorów hybrydowych. Szczególnie przydatne okazały się w otrzymywaniu molekularnych dwufunkcyjnych silseskwioksanów typu double-decker opisanych w pracy (H2).

Trzecia część rozprawy jest najbardziej obszerna i obejmuje opublikowane rezultaty w publikacjach (H3-H8). Praca (H9) jest pracą przeglądową zawierającą między innymi rezultaty uzyskane w (H2), (H4) i (H7). Tematycznie ta część rozprawy obejmuje otrzymywanie i właściwości katalityczne kompleksów platyny (0) z ligandami NHC. W pierwszym etapie badań Kandydatka otrzymała karbeny NHC o bardzo dużej zawadzie sterycznej, które w reakcji z roztworem katalizatora Karstedt'a prowadziły do uzyskania nowych kompleksów platyny (0) ze sterycznie zatłoczonym ligandem NHC (H3-H4). Uzyskane katalizatory zostały użyte do stereoselektywnej dimeryzacji terminalnych alkinów prowadzącej do pochodnych *E*-1,4-dipodstawionych but-1-en-3-ynu. Substratami w tych transformacjach były aryloacetyleny, silylopodstawione alkiny oraz terminalne etenilo-POSS (H4).

Kolejny cykl publikacji (H5-H8) obejmuje wykorzystanie kompleksów platyny (0) zawierających NHC ligandy karbenowe o właściwościach supersterycznych w reakcjach hydrosililowania różnorodnych związków posiadających nienasycone wiązania węgiel-węgiel. Reakcje te obejmowały hydrosililowanie terminalnych alkinów drugorzędowymi silinami, hydrosililowanie dienów, diynów i 1,3-enynów trój- i dwupodstawionymi silanami, hydrosililowanie czterofunkcyjnych silseskwioksanów typu doubl-decker.

Podsumowując, rozprawę dr Patrycji Żak oceniam zdecydowanie wysoko. Autoreferat jest tematycznie spójny i przedstawia wyłącznie oryginalne wyniki wnoszące istotny wkład do rozwoju selektywnych metod otrzymywania sfunkcjonalizowanych związków krzemoorganicznych w warunkach katalizy z udziałem kompleksów rutenu i platyny zawierających ligandy karbenowe typu NHC. Opracowanie uśpionych katalizatorów stosowanych w reakcjach ROMP jest również bardzo wartościowe. W całości rozprawa robi bardzo dobre wrażenie. Jest klarownie napisana i przynosi szereg wartościowych procedur syntetycznych o wysokim stopniu oryginalności i wysokim potencjale użyteczności eksperymentalnej.

2. Sylwetka, dorobek naukowy i dydaktyczny Kandydatki

Dr Patrycja Żak zdobyła wykształcenie chemiczne na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu uzyskując tytuł zawodowy magistra w r. 2006 a stopień naukowy doktora w r. 2011. Promotorem pracy doktorskiej dr Patrycji Żak „*Funkcjonalizacja winylopodstawionych (poli)siloksanów i silseskwioksanów w oparciu o reakcje metatezy krzyżowej i silylującego sprzężenia z alkenami*” był Prof. Bogdan Marciniec. Praca doktorska otrzymała wyróżnienie PTChem i Sigma-Aldrich za najlepszą pracę doktorską z dziedziny

szeroko pojętej chemii organicznej. Po uzyskaniu stopnia doktora Kandydatka odbyła trzymiesięczny stażu w przedsiębiorstwie AdvaChemLab.

Dotychczasowy całkowity dorobek naukowy dr Patrycji Żak obejmuje 27 publikacji oryginalnych (po doktoracie 23) a także współautorstwo 5 patentów międzynarodowych, 9 krajowych i 7 zgłoszeń patentowych (wszystkie po doktoracie). Musze przyznać, że szczególne wrażenie zrobiły na mnie uzyskane patenty oraz zgłoszenia patentowe bo jest to jasny dowód na użyteczność prowadzonych badań naukowych oraz duże szanse na ich komercjalizację. Na rozprawę składa się 8 publikacji oryginalnych oraz jedna praca przeglądowa, spójnych tematycznie, co stanowi bardzo znaczący dorobek podoktorski ponieważ prace te są opublikowane w dobrych lub bardzo dobrych czasopismach. Świadczy to o wysokiej aktywności badawczej Kandydatki. Warto w tym miejscu podkreślić, że dr Patrycja Żak samodzielnie uzyskała już na swoje badania dwa granty badawcze (Pomost/2012-6/14 (POMOST 5); UMO-2016/23/D/ST5/00417 (SONATA 12)), którymi kierowała lub kieruje i pomyślnie je realizuje niezależnie od wykonawczego udziału w innych 10 projektach badawczych. Świadczy to o pełnej samodzielności oraz umiejętności zdobywania środków na badania naukowe, czego oczywiście oczekuje się od Kandydatki na samodzielnego pracownika naukowego. Sumaryczny współczynnik oddziaływania 27 publikacji jest wysoki i wynosi 94,163. Daje to bardzo dobry średni IF na poziomie 3,488. Prace dr Patrycji Żak były niezależnie cytowane przez innych autorów 133 razy (średnio prawie 5 cytowań na jedną pracę). Indeks Hirscha $H = 8$. Dr Patrycja Żak prezentowała też wyniki swoich badań na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych w formie 12 komunikatów ustnych i 27 posterów.

Dr Patrycja Żak uzyskała szereg nagród i wyróżnień np. stypendium dla wybitnych młodych naukowców (MNiSW 2008), Stypendium dla młodych doktorów (UAM 2015), najlepszy poster (PTChem 2014), oraz szereg stypendiów w latach 2005-2010.

Dorobek dydaktyczny dr Patrycji Żak związany jest z Jej obowiązkami jako nauczyciela akademickiego i jest siłą rzeczy znaczący. Jako adiunkt dr Patrycja Żak uczestniczyła w pełnym wymiarze godzin w procesie dydaktycznym Wydziału Chemii UAM, prowadząc głównie ćwiczenia i zajęcia laboratoryjne dla studentów młodszych lat i pełniła także rolę opiekuna w toku realizacji 2 prac magisterskich i 1 pracy licencjackiej. Pełniła również rolę opiekuna naukowego dwóch studentów: Pani Małgorzaty Bołt (laureatka studenckiego Nobla w 2018 w zakresie nauki przyrodnicze i energetyka) i Pana Jana Lorkowskiego. Uczestniczyła też w działaniach o charakterze wspomagających i promocyjnych Chemię biorąc udział w warsztatach dydaktycznych, współpracując z III LO i 4 Gimnazjum w Ostrowcu

Świętokrzyskim. Dr Patrycja Żak brała udział w organizacji konferencji naukowej *8th European Silicon Days* (Poznań, 2016).

3. Podsumowanie

Po zapoznaniu się z rozprawą habilitacyjną, dotychczasowym dorobkiem naukowym i dydaktycznym dr Patrycji Żak stwierdzam, że Kandydatka jest bardzo dobrze przygotowana do podejmowania ambitnych zadań badawczych i rozwiązywania ich w sposób kompetentny zarówno pod względem strategicznym, eksperymentalnym jak i interpretacyjnym. Tematyka prowadzonych badań mieści się w głównym nurcie badań naukowych prowadzonych w wiodących ośrodkach naukowych. Zaprezentowane przez dr Patrycję Żak rezultaty zasługują na wysoką ocenę, zostały opublikowane w dobrych i bardzo dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Uważam również, że Kandydatka jest kreatywnym pracownikiem naukowym o wysokich kwalifikacjach, bardzo dobrze przygotowanym do rozpoczęcia w pełni samodzielnej kariery badawczej. Na podkreślenie i wyróżnienie należy współautorstwo Kandydatki 5 patentów międzynarodowych, 9 krajowych i 7 zgłoszeń patentowych. Ponadto, wykazała się umiejętnościami pozyskiwania środków na finansowanie swoich badań w programach POMOST 5 i SONATA 12.

Zebrane w rozprawie habilitacyjnej dr Patrycji Żak wyniki badań stanowią oryginalny i istotny wkład do rozwoju metodologii syntezy katalizatorów rutenu oraz platyny z *N*-heterocyklicznymi (NHC) ligandami karbenowymi. Kandydatka wykazała pomyslnie wykorzystanie tych katalizatorów w reakcjach ROMP, sililującego sprzęgania winylopodstawionych związków krzemu z alkenami, stereoselektywnej dimeryzacji terminalnych alkinów, oraz hydrosililowaniu szerokiej gamy związków posiadających nienasycone wiązanie węgiel-węgiel. Przedstawione w rozprawie nowe rozwiązania syntetyczne wykorzystują katalizatory posiadające NHC ligand karbenowy umożliwiający, w zależności od jego budowy, sterowanie produktywnością i selektywnością przeprowadzanych transformacji.

W moim przekonaniu przedłożona rozprawa spełnia wymagania merytoryczne i formalne stawiane tego typu opracowaniom w Ustawie i z pełnym przekonaniem stawiam wniosek o dopuszczenie dr Patrycji Żak do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Dariusz Witt