



Warszawa 25 września 2022 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Macieja Skrodzkiego

Zatytułowanej „*Cobalt(II) complexes with Schiff base ligands as new pre-catalysts for hydrosilylation of alkenes and alkynes*”

przedstawionej Radzie Naukowej Dyscypliny Nauki Chemicznych Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w celu uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

Praca doktorska mgra Macieja Skrodzkiego została wykonana w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod promotorską opieką profesora Piotra Pawlucia. Praca dotyczy poszukiwania nowych katalizatorów reakcji hydrosylilowania alkenów i alkinów, czym wpisuje się w zainteresowania naukowe promotora, cenionego specjalisty w dziedzinie chemii metaloorganicznej i katalizy z użyciem metali przejściowych. Głównym jej celem było opracowanie nowych, tanich i łatwo dostępnych katalizatorów opartych o kompleksy kobaltu z ligandami typu zasad Schiffa. Tematyka jest aktualna i podejmuje wiele wyzwań współczesnej syntetycznej chemii organicznej i katalizy, w szczególności poszukiwanie alternatyw dla drogich, niejednokrotnie toksycznych katalizatorów opartych o kompleksy metali szlachetnych. Nie bez znaczenia w tym kontekście są też obawy o przyszłą dostępność niektórych metali szlachetnych związane z sytuacją geopolityczną na świecie.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa przygotowana została jako opatrzony stosownym komentarzem cykl czterech oryginalnych publikacji naukowych. Wszystkie te prace ulokowane zostały w liczących się czasopismach specjalistycznych o wysokich współczynnikach wpływu (IF 4.57 – 8.05) - *Organic Letters*, *Journal of Catalysis*, *Applied Catalysis A: General*, *Dalton Transactions*. W jednej z tych prac (Appl. Catal. A-Gen.) Pan Skrodzki jest drugim autorem o porównywalnym wkładzie z pierwszym, a w pozostałych jest pierwszym autorem. Świadczy to o wiodącej roli Doktoranta w realizacji opisywanych badań, co potwierdzają dołączone do rozprawy oświadczenia współautorów.

Pod względem formalnym rozprawa została przygotowana w języku angielskim i przedstawiona na 66 stronach, nie licząc obszernych dodatków zawierających oświadczenia współautorów oraz kopie publikacji wraz z materiałami dodatkowymi. Choć jest to powszechną praktyką, uważam zamieszczanie w dysertacji ogólnodostępnych (bez subskrypcji) materiałów dodatkowych do publikacji za zbędne. Czyni to ze zwięźle napisanej pracy doktorskiej opasłe tomisko, co więcej, z niewiadomych mi przyczyn wydrukowane jednostronnie. Nie licuje to zbytnio z pro-środowiskowymi pobudkami stojącymi za poszukiwaniem nowych katalizatorów opartych na kompleksach kobaltu.



Główne części dysertacji stanowią 23-stronicowy rozdział zawierający omówienie tła literaturowego (Overview of the literature), dwustronicowe zarysowanie celów pracy (Aims of the study) oraz 17-stronicowy rozdział poświęcony omówieniu uzyskanych wyników (Discussion of the results of the study) zakończony dwustronicowym podsumowaniem (Conclusions). Całość dopełniają streszczenia w języku angielskim i polskim, wykaz skrótów, wykaz publikacji, oświadczenia współautorów, oraz spis pozostałego dorobku oraz aktywności naukowej Doktoranta (konferencje i staże).

Jak już wspomniałem rozprawa przygotowana jest w języku angielskim. Praca jest zwięzła i przyjemna w odbiorze. Nie dopatrzyłem się potknięć w stosowaniu wyrażen technicznych. Zasadniczo praca napisana jest poprawnie pod względem gramatycznym, choć nie mogę oprzeć się wrażeniu, że miejscami brakuje rodzajników, bądź bardziej poprawne było by użycie innego przyimka. Jako, że angielski nie jest moim językiem ojczystym moja intuicja może mnie jednak zwodzić i wstrzymam się od przytaczanie konkretnych przykładów takich błędów. Na str. 16 w zdaniu „What is more, in the times of multistep and complex ligands, it is essential [...]” określenie „multistep ligands” nie jest jasne.

W przeciwieństwie do mojej dobrej oceny stylu narracji strona graficzna dysertacji pozostawia sporo do życzenia. Autor dość frywolnie podchodzi do wielkości struktur prezentowanych na poszczególnych figurach. Ponadto prezentowane równia reakcji (np. Figure 1.12) w piśmiennictwie naukowym zwykło się podpisywać jako schematy (ang. Scheme). Figura 3.4 jest słabej jakości, wygląda jak wycięta z innego dokumentu. Szkoda, że na Figurze 3.12 ligandy nie są ustawione w tą samą stronę (np. trzema pogrubionymi atomami azotu w dół), co istotnie ułatwiłoby odbiorcy śledzenie różnic w ich strukturze. Nagłówki do tabeli zwykle umieszcza się nad tabelami a nie pomiędzy tabelą a przypisami do niej (str. 58). Umieszczenie schematu reakcji nad grafikami prezentującymi zakres stosowalności znacznie ułatwiłoby śledzenie pracy. Zresztą w tej kwestii autor nie jest spójny, bo np. w Fig. 3.15 (str. 59) taki schemat jest zamieszczony.

Cześć literaturowa pracy choć bardzo krótka (16 stron dyskusji + 7 bibliografii) dla niezorientowanego w tematyce czytelnika stanowi wystarczające wprowadzenie odnośnie stanu wiedzy o obszarze hydrosilowania alkenów i alkinów. Z ogromu wiedzy na ten temat Doktorant wybiera w jego opinii najważniejsze prace, szczególnie w kontekście planowanych badań nad poszukiwaniem katalizatorów opartych o kompleksy kobaltu. I tak, w początkowych podrozdziałach, Doktorant wychodząc od pierwszych doniesień na temat reakcji hydrosilowania, krytycznie omawia kolejne kluczowe prace wnoszące istotny wkład w rozwój dziedziny, w szczególności w kontekście zastosowania katalizatorów opartych o metale szlachetne. Wybór omawianych prac uważam za zasadny, a krytyczna dyskusja najważniejszych wad oraz wyzwań związanych z użyciem metali szlachetnych jako katalizatorów jest przekonująca i wystawia Autorowi świadectwo osoby kompetentnej i dobrze zorientowanej w tematyce. W tej części brakuje mi jednak krótkiego zarysowania najbardziej efektywnych protokołów z przedstawieniem ich zakresu stosowalności i ograniczeń. Pozwoliłoby to na lepsze odniesienie omawianych dalej metod opartych o kompleksy żelaza i kobaltu. Kwestia reaktywności wewnętrznych olefin też powinna być nieco dokładniej wspomniana, np. w kontekście możliwości realizacji tandemowego procesu obejmującego izomeryzację do terminalnej olefiny z następczym hydrosilowaniem.

Autor trafnie identyfikuje potrzebę poszukiwania nowych metod hydrosilowania węglowodorów nienasyconych bez użycia kompleksów metali szlachetnych jako katalizatorów. W następnym podrozdziałach omawia doniesienia na temat zastosowania kompleksów metali



przejściowych pierwszego szeregu, w szczególności żelaza i kobaltu. Krytyczne i dobrze przedstawione podsumowanie stanu wiedzy stanowi dobry punkt odniesienia i uzasadnia podjęcie realizowanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej badań. Brakuje jednak choćby kronikarskiego wspomnienia o innych strategiach hydrosililowania alkenów i alkinów, np. w oparciu o fotokatalizę czy kwasy Lewisa (np. kompleksy glinu). Choćby krótkie porównanie różnych strategii, w tym procesów przebiegających poprzez mechanizmy Piersa–Oestreicha i Yamamoto, oraz rodnikowe z omawianymi przez autora mechanizmami Chalka-Harroda znacznie ubogaciłoby tę część pracy.

Rozdział zatytułowany „Discussion of the results of the study” zawiera szczegółowy opis uzyskanych wyników. O jakości i wadze naukowej omawianego materiału najlepiej świadczy przejście gęstego sita procesu recenzji w bardzo dobrych czasopismach z obszaru chemii organicznej i katalizy. I choć moja ocena poziomu naukowego uzyskanych wyników jest bardzo wysoka, w wielu miejscach brakuje mi obiecanej tytułem rozdziału krytycznej dyskusji opisanego materiału. W szczególności porównanie uzyskanych wyników do najlepszych procesów opisanych w literaturze, w tym opierających się o kompleksy metali szlachetnych. Za najciekawsze w przedstawionym cyklu uważam wyniki opisane w pracach A2 i A3 dotyczące hydrosililowania alkinów. Opracowaną metodę cechuje dość szeroki zakres stosowalności, zarówno względem alkinów terminalnych, jak i wewnętrznych. Niestety w publikacjach niezwykle rzadko prezentowane są negatywne wyniki. Czy w ramach badania zakresu stosowalności sprawdzane były alkiny, które nie dały oczekiwanych produktów z zadowalającymi wynikami. W szczególności interesujące jest jakie grupy funkcyjne (ketony, aldehydy, aminy alifatyczne, wolne alkohole, amidy) są, a jakie nie są kompatybilne z warunkami reakcji. Czy sprawdzana była reaktywność innych niesymetrycznie podstawionych alkinów oraz czy fenylopropyn testowany był również w reakcjach katalizowanych przez kompleksy badane w pracy A3?

W ramach dyskusji wyników opisanych w pracy A1 Autor pisze „The reaction with 2-vinylnaphthalene or styrene with phenyl- and diphenylsilane proceeded smoothly to give the expected β - addition products quantitatively.”, nieco nadużywając przysłówka ilościowo. Jak wynika z Fig. 3.5 reakcja winylonaftalenu z fenylosilanem przebiega z 98% wydajnością; ponadto niektóre związki powstają jako mieszaniny produktów addycji w pozycji α i β .

W pracy opisanej w publikacji A4 Doktorant rozwinął bardzo ciekawą obserwację dotyczącą zdolności trietylohydroboranu sodu do katalizowania reakcji dehydrogenującego sililowania wiązania C(sp)-H alkinów. W pracy zaproponowano mechanizm opierający się o wytworzenie wodorku sodu i jego reakcję alkinami, zapoczątkowującą cykl katalityczny. Czy przeprowadzone były reakcje kontrolne pokazujące zdolność wodorku sodu, lub inaczej wytworzonego acetylenku sodu do katalizowania przemiany w nieobecności związku boru, czy jednak jego obecność jest kluczowa. Jeśli tak jaka jest jego postulowana rola.

Na uznanie zasługuje również aktywność naukowa mgr Skrodzkiego wykraczająca poza badania będące podstawą niniejszej rozprawy. Jest on autorem trzech publikacji niewchodzących w skład przedstawianego cyklu. Odbił również kilka staży zagranicznych. Udział w różnych projektach badawczych, w szczególności możliwość uczestniczenia w pracach innych zespołów pozwala skonfrontować specyfikę pracy w różnych grupach badawczych. Stanowi to nieocenioną okazję nie tylko do rozwinięcia swoich „technicznych” umiejętności pracy w laboratorium, ale również nawiązać kontakty oraz poszerzyć horyzonty oraz umiejętności krytycznego myślenia.



Reasumując, Doktorant opracował szereg nowych, łatwo dostępnych kompleksów kobaltu, będących pre-katalizatorami w reakcji hydrosililowania alkenów i alkinów. Szczególnie wysoko oceniam prace A2 i A3 opisujące hydrosililowanie alkinów. Opracowane metody pozwoliły na przeprowadzeniu reakcji z udziałem trudnych substratów, w tym: 1) wewnętrznych alkinów, oraz 2) trzeciorzędowych silanów. Uzyskane wyniki, opublikowane w cenionych periodykach, cechuje istotny komponent nowości naukowej. Stwierdzam zatem, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymogi właściwej ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym i wnoszę o dopuszczenie mgra Macieja Skrodzkiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Opisane w rozprawie wyniki cechowała wysoka ranga naukowa, a sposób przedstawienia tła literaturowego sugerował wysokie kompetencje, krytyczne spojrzenie i biegłość Doktoranta w przedstawianej tematyce. Ponadto jakościowo dobry dorobek publikacyjny wykraczający poza monotematyczny cykl prac oraz angażowanie w różne projekty badawcze, w tym realizowane w czasie staży zagranicznych, świadczy nie tylko o pracowitości, ale i wysokich kompetencjach naukowych mgra. Macieja Skrodzkiego. Biorąc to pod uwagę wnoszę o wyróżnienie recenzowanej rozprawy.

Wojciech Chaładaj