

Prof. dr hab. Julian Chojnowski  
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN  
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

Łódź, 16 lipca 2015 r.

## **Recenzja rozprawy habilitacyjnej dr Ireneusza Kownackiego**

### **Wstęp**

Dr. Ireneusz Kownacki ukończył studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu w roku 1997 uzyskując tytuł magistra chemii. W tym samym roku rozpoczął studia doktoranckie na Wydziale Chemii UAM. W roku 2002 obronił przed Radą Wydziału Chemii UAM pracę doktorską pod tytułem „Synteza, struktura, reaktywność i aktywność katalityczna kompleksów kobaltu (I) i irydu (I) z ligandami krzemoorganicznymi”, której promotorem był Profesor dr hab. Bogdan Marciniak. Praca została nagrodzona przez Dziekana Wydziału Chemii UAM jako najlepsza praca doktorska i wyróżniona nagrodą Prezesa Rady Ministrów. Od roku 2002 dr Ireneusz Kownacki jest zatrudniony na stanowisku adiunkta na Wydziale Chemii UAM. W roku 2000 kandydat odbył 3-miesięczny staż naukowy w ramach programu Socrates w grupie badawczej Profesora L. A. Oro w Uniwersytecie w Saragossie w Hiszpanii. W latach 2006-2007 odbył roczny staż naukowy w Uniwersytecie Technicznym w Dortmundzie w Niemczech, gdzie pracował w zespole Profesora Petera Eilbrachta. W dniu 30 marca 2015 r. dr Ireneusz Kownacki wystąpił do Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów z wnioskiem o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego w dziedzinie - nauki chemiczne, w dyscyplinie – chemia, przedstawiając rozprawę habilitacyjną „Struktura, reaktywność i aktywność katalityczna nowych kompleksów irydu (I)”.

### **Ocena pracy habilitacyjnej**

Rozprawa habilitacyjna dr Ireneusza Kownackiego jest monotematyczna obejmująca zgodnie z tytułem oryginalne badania kandydata nad syntezą strukturą i aktywnością katalityczną, w większości nowych otrzymanych przez kandydata, kompleksów irydu (I). Została ona przedstawiona w obszernym autoreferacie i w 8-miu oryginalnych artykułach naukowych opublikowanych w prestiżowych czasopismach naukowych o międzynarodowym obiegu oraz w publikacji przeglądowej stanowiącej rozdział książki wydawnictwa Wiley-VCH. Tematyka badań w pracy habilitacyjnej kandydata jest rozwinięciem jego wcześniejszych badań nad kompleksami irydu. Dzięki doświadczeniom nabytym w tych badaniach powstały nowe koncepcje syntez i zastosowań kompleksów irydu (I), które kandydat zrealizował w ramach przedstawionej pracy habilitacyjnej.

Do najważniejszych osiągnięć dr Kownackiego zaliczam odkrycie reakcji silylowania terminalnych alkinów halogenosilanami katalizowanej kompleksami irydu (I). Badania tej reakcji są przedmiotem trzech artykułów naukowych, z których dwa są opublikowane w prestiżowym czasopiśmie *Organometallics* i jedna w *Tetrahedron Letters*. Reakcja ta jest katalizowana kompleksem dwurdzeniowym irydu (I) i przebiega w obecności etylodiiizopropylaminy spełniającej podwójną rolę, akceptora halogenowodoru i ligandu występującego w aktywnej formie katalizatora. Reakcja jest selektywna i prowadzi do



wysokich wydajności monosililowanych i multisililowanych alkinów i polialkinów. Związki te są ważnymi reagentami w syntezie organicznej umożliwiającymi otrzymanie cennych niskocząsteczkowych związków organicznych i polimerów, które mogą znaleźć szerokie zastosowanie w elektronice i optoelektronice, oraz w innych dziedzinach. Zaletą reakcji odkrytej przez kandydata jest jej tolerancyjność w stosunku do innych grup funkcyjnych, której nie wykazują inne metody sililowania alkinów. Podstawowymi reagentami w tej reakcji są jodosilany, ale kandydat opracował dwuetapową metodę syntezy „one pot” pozwalającą na użycie znacznie tańszych chlorosilanów. Zastosowanie dichlorosilanów w zależności od warunków syntezy może prowadzić do dialkinosilanów bądź do monoalkinosilanów zawierających funkcję chlorosililową, która może być użyta w dalszych syntezach. Odkrytą przez siebie reakcję kandydat wykorzystał do otrzymania wielu nowych związków, które w pełni scharakteryzował wykorzystując nowoczesne metody badań strukturalnych. W badaniach preparatywnych starał się optymalizować warunki syntez aby otrzymać najwyższe wydajności przy zachowaniu dużej selektywności.

Warto nadmienić, że kandydat bada reakcje w sposób bardzo głęboki, starając się zrozumieć ich mechanizm. Metody, które stosuje, wyróżniają się dużą pomysłowością. Przykładem może być ustalenie mechanizmu reakcji sililowania alkinów. W tym celu wykonał on oddzielne eksperymenty stechiometrycznych reakcji katalizatora i alkinu oraz katalizatora i silanu. Struktury tych układów dobrał tak, aby reaktywności były stosunkowo niewielkie. To pozwoliło zatrzymać reakcje na etapie związków pośrednich. W ten sposób udało się wyodrębnić heksakoordynacyjny kompleks irydu (III), którego struktura zbadana metodą rentgenograficzną nie pozostawiła wątpliwości, że powstał on w wyniku utleniającej addycji alkinu do aktywnej formy katalizatora. Wynik ten pozwolił ustalić, że wiązanie H-C(sp) w alkinie jest aktywowane przez kompleks irydu w rezultacie utleniającej addycji do centrum metalicznego. Podobnie w wyniku analiz udało się ustalić, że w środowisku reakcji katalizatora z silanem występuje heksakoordynacyjny kompleks irydu (III) powstały w wyniku utleniającej addycji halogenosilanu do irydu (I), a więc wiązanie krzemu z halogenem jest podobnie aktywowane przez centrum metaliczne, a cykl katalityczny obejmuje dwie reakcje utleniającej addycji i dwie reakcje redukującej eliminacji .

Dr Ireneusz Kownacki rozszerzył wiedzę o kompleksach irydu z ligandami siloksyłowymi otrzymując szereg nowych kompleksów tej klasy i badając zdolności katalityczne niektórych z nich. Źródłem zainteresowania kandydata kompleksami irydu z ligandami siloksyłowymi było ich podobieństwo do kompleksów irydu immobilizowanych na krzemionkach stwarzające możliwość modelowania takich heterogenizowanych układów. Realizując tą koncepcję kandydat wykonał syntezę nowych karbenowych kompleksów irydu z ligandem siloksylowym i chlorowym licząc na wysoką aktywność katalityczną związaną z udziałem ligandu karbenowego. Następnie porównał aktywność kompleksu irydu z ligandem siloksylowym z aktywnością jego analogu z ligandem chlorowym w katalizie reakcji uwodornienia olefin i metatycznego uwodornienia ketonów alkoholami. Aktywności były wysokie i porównywalne, co potwierdziło trafność intuicyjnego wyboru karbenowego kompleksu i pozwoliło przypuszczać, że podobne kompleksy immobilizowane na krzemionce będą także aktywnymi katalizatorami w tych reakcjach. Przedmiotem zainteresowania



kandydata były także dwurdzeniowe kompleksy irydu z rozgałęzionymi ligandami mostkującymi siloksanosiloksyłowymi jako modele kompleksów immobilizowanych na krzemionce. Wykonał on syntezę szeregu nowych izostrukтурalnych kompleksów irydu i rodzaju o tej strukturze. Rentgenowska analiza strukturalna tych nowych związków i badania spektroskopią NMR pozwoliły na ocenę wpływu efektów sterycznych siloksyłowych ligandów mostkujących na geometrię układu koordynacyjnego metalu. Wyniki badań habilitanta nad kompleksami irydu (I) z siloksanowymi ligandami są przedstawione w dwóch obszernych artykułach zamieszczonych w *Journal of Organometallic Chemistry* i *Polyhedronie*.

Niezwykle wartościowy jest wkład kandydata w poznanie katalitycznego działania kompleksów siloksyłowych irydu (I) w reakcjach karbonylosililowania. Reakcja ta, polegająca na jednoczesnej inkorporacji karbonylu i grupy siloksyłowej do wiązania olefinowego, odkryta przez Murai w końcu lat 70-tych ubiegłego wieku, ma duże znaczenie w syntezie organicznej. Prowadzi ona do eterów sililowych enoli, które są ważnymi reagentami we wielu reakcjach używanych w syntezie organicznej. Jako katalizatory tej reakcji stosowane były dotychczas głównie kompleksy kobaltu. Bardzo mało prac dotyczyło zastosowania kompleksów irydu w katalizie karbonylosililowania. Badania kandydata nie tylko wskazały na możliwości stosowania katalizatorów irydowych w tych ważnych reakcjach, ale wykazały, że katalizatory te są znacznie bardziej aktywne od dotychczas stosowanych i dają możliwość sterowania selektywnością tej reakcji. Ważnym osiągnięciem kandydata w badaniach reakcji sililokarbonylowania alkenów jest ustalenie ogólnego mechanizmu tej reakcji wobec kompleksu irydowego z ligandami siloksyłowymi. Mechanizm ten wyjaśnia tworzenie eteru sililowego enolu sililoketonu jako głównego produktu reakcji oraz powstawanie innych produktów - eteru sililowego enolu aldehydu i produktu reakcji sililowania olefiny. Mechanizm został ustalony w wyniku dokładnych badań stechiometrycznych reakcji kompleksów siloksyłowych irydu o ściśle zdefiniowanej strukturze z substratami reakcji w obecności tlenku węgla. W celu potwierdzenia tego mechanizmu kandydat badał reakcje używając izotopowo znaczonego reagenta olefinowego. Badania kandydata nad reakcją sililokarbonylowania są przedmiotem publikacji w renomowanych czasopismach *Organometallics* i *Applied Catalysis A: General*.

Znacznym osiągnięciem kandydata było wykazanie możliwości zastosowania kompleksów siloksyłowych irydu z fosfinowym ligandem do katalizy ważnego w przemyśle kauczuków silikonowych procesu sieciowania polisiloksanów w wyniku hydrosililowania. Katalizatory habilitanta są tańsze od powszechnie stosowanych. W dodatku działają one dopiero w wyższych temperaturach. Można więc przygotowywać i magazynować mieszanki przedwulkanizacyjne zawierające katalizator. Kandydat gruntownie zbadał reakcje hydrosililowania prowadzącą do sieciowania polisiloksanów stosując bardzo dobrze dobraną modelową reakcję pomiędzy niskocząsteczkowymi reagentami. Dobrze zaplanowane doświadczenia dostarczyły przekonujących dowodów na zaproponowany mechanizm, który wyjaśnił także możliwości reakcji ubocznych - dehydrogenującego sililowania i tworzenia wiązania siloksanowego między reagentami. Wyjaśnił on także decydującą rolę tlenu w inicjowaniu tej reakcji, polegającą na wytworzeniu wakancji w sferze elektronowej irydu na



skutek utleniającego oderwania liganda fosfinowego. Wyniki tych badań są opublikowane w Applied Catalysis A: General.

Publikacje wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej dr Ireneusza Kownackiego są ogłoszone w renomowanych czasopismach. Chociaż są one wieloautorskie, ale z charakteru rozprawy można wnioskować, że wszystkie główne koncepcje badawcze w przedstawionej rozprawie należą do habilitanta. Potwierdzeniem tego wniosku jest załączone do dokumentacji przewodu habilitacyjnego pismo Profesora dr hab. Bogdana Marcińca wyjaśniające udziały innych współautorów.

Rozprawa habilitacyjna kandydata rozszerza wiedzę w chemii metaloorganicznej i katalizie kompleksami metali przejściowych, wypełniając luki w syntezie, strukturze i działaniu katalitycznym różnych kompleksów irydu (I). Badania zostały wykonane rzetelnie z dużą starannością i na wysokim poziomie naukowym. Kandydat wykazał się dużą wiedzą z szerokich dziedzin chemii metaloorganicznej i katalizy, zdolnościami wyboru ważnej tematyki badawczej oraz umiejętnością rozwiązywania trudnych problemów naukowych. Rozprawa habilitacyjna doktora Ireneusza Kownackiego jest zgodna z wymogami Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym i w pełni zasługuje na jej przyjęcie jako pracy habilitacyjnej.

### **Ocena dorobku naukowego**

Kariera naukowa dr Ireneusza Kownackiego była związana z Zakładem Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii UAM. W pierwszym okresie swojej działalności badawczej kandydat pracował pod ścisłą opieką naukową Profesora Bogdana Marcińca koncentrując się głównie nad syntezą i badaniami strukturalnymi nowych kompleksów kobaltu (I) i irydu (I). Kompleksy te stosował w katalizie reakcji winylosilanów z alkenami. Jego osiągnięciem w tym okresie było otrzymanie pierwszych kompleksów kobaltu (I) i irydu (I) zawierających ligandy siloksyłowe. W tym okresie opracował także efektywne metody syntezy nienasyconych związków krzemooorganicznych. Badania te są przedmiotem jego pracy doktorskiej i sześciu publikacji w wysoko notowanych periodykach naukowych.

Po uzyskaniu stopnia doktora Ireneusz Kownacki rozwinął szeroką działalność naukową zajmując się wieloma aspektami chemii metaloorganicznej metali przejściowych. Plonem tej działalności były syntezy nowych kompleksów tych metali, ich struktury i katalityczne aktywności oraz mechanizmy ich katalitycznego działania. Część tych badań została objęta pracą habilitacyjną więc w tym miejscu nie będę ich omawiał. Niewątpliwie do ważnych innych osiągnięć kandydata w okresie po doktoracie należy opracowanie metod syntezy nowych alkinowych i alkenowych związków germanu. Odkryta z jego udziałem reakcja sprzęgania alkinów z jodogermanami analogiczna do odkrytej przez niego reakcji z jodosilanami umożliwia syntezy wielu nowych alkinylogermanów. Na uwagę zasługuje jego udział w badaniach syntezy kopolimerów fenyleno-silileno-etylenowych metodą polihydrosililowania. Ważnym osiągnięciem jest także synteza, zbadanie struktury i aktywności katalitycznej nowych silseskwioxanowych kompleksów rodu oraz opracowanie metody immobilizacji siloksyłowych kompleksów rodu na krzemionce i ich zastosowanie w reakcjach hydrosililowania olefin. Bardzo owocna była współpraca dr Ireneusza Kownackiego z laboratoriami dużych koncernów przemysłowych, General Electric i Dow

Corning. W ramach tej współpracy opracował on szereg nowych katalizatorów hydrosililowania olefin - kompleksów Pt(0) i Fe(0) z różnymi ligandami. Owocem tych badań były nie tylko publikacje w renomowanych czasopismach, ale także amerykańskie i europejskie patenty.

Dorobek naukowy dr Ireneusza Kownackiego jest wartościowy i obszerny. Jest on współautorem 33 publikacji ogłoszonych w prestiżowych czasopismach (o średnim współczynniku oddziaływania IF 3,87), takich jak na przykład: *Angewandte Chemie International Edition* (IF 11,336), *Chemistry-A European Journal* (IF 5.696), *ChemCatChem* (IF 5.044), *Organometallics* (IF 4,253). Prace jego są dość często cytowane. Liczba cytowań bez samocytowań według WEB of Science wynosi 299 a współczynnik Hirscha h 14. Dr Ireneusz Kownacki jest także współautorem czterech obszernych rozdziałów w książkach, w tym dwóch wydanych przez Wiley-VCH, jednej przez Elseviera i jednej przez Royal Society. Wyniki jego badań mają duże znaczenie praktyczne, o czym świadczy duża ilość patentów (18) i zgłoszeń patentowych (8). Dr Ireneusz Kownacki bierze aktywny udział w życiu naukowym. Jego prace są bardzo często przedstawiane na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych. Bierze on udział w organizowaniu konferencji i imprez naukowych. Jest kierownikiem dużego projektu badawczego NCN, na który pozyskał środki. Był głównym wykonawcą lub wykonawcą we wielu innych projektach badawczych w tym także międzynarodowych. Dr Ireneusz Kownacki zajmuje się także pracą dydaktyczną. Prowadzi ćwiczenia laboratoryjne dla studentów z podstaw chemii nieorganicznej, z syntezy nieorganicznej, z silikonów, z małotonazowych technologii oraz z chemii metaloorganicznej i katalizy kompleksami metali. Jest on współautorem trzech skryptów akademickich. Opiekuje się on także studentami wykonującymi prace magisterskie oraz studentami realizującymi indywidualny tok studiów. Do jego obowiązków dydaktycznych należy także opieka nad trzema doktorantami.

Doktor Ireneusz Kownacki jest bardzo wartościowym pracownikiem naukowym o dużym i cennym dorobku naukowym wnoszącym trwały wkład w dziedzinę chemii metaloorganicznej i katalizy. Jego szeroką wiedzę, zdolność wyboru ważnej tematyki badawczej i umiejętności rozwiązywania trudnych problemów naukowych, należy ocenić bardzo wysoko. Jestem w pełni przekonany, że zasługuje on na przyznanie stopnia naukowego doktora habilitowanego. Wnoszę o dopuszczenie dr Ireneusza Kownackiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

