



WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
INSTYTUT TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
dr hab. inż. Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk, prof. PP
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań,
tel. +48 61 665 36 26
e-mail: katarzyna.siwinska-ciesielczyk@put.poznan.pl

Poznań, 31.10.2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra inż. Tomasza Sokolnickiego

zatytułowanej

„Zastosowanie hydrometalowania wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel w syntezie boro- i krzemooorganicznych bloków budulcowych dla chemii organicznej i materiałowej”

opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
(pismo L. dz. WCH/384/KZ/2023 z dnia 29.09.2023 r.)

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgra inż. Tomasza Sokolnickiego została zrealizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, pod kierunkiem dra hab. inż. Jędrzeja Walkowiaka, prof. UAM wysokiej klasy specjalisty w dziedzinie katalizy i syntezy metaloorganicznej, oraz dra Adriana Franczyka, który sprawował rolę promotora pomocniczego. Przewód doktorski prowadzony jest w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne.

Oryginalny i nowatorski charakter zrealizowanych badań, zasadność podjętego problemu badawczego, metodyka badań, dobór wykorzystanych metod oraz technik badawczych, jak również trafność interpretacji uzyskanych wyników oraz ich dyskusja miały znaczący wpływ w ocenie merytorycznej przedłożonej do recenzji rozprawy. Ponadto, istotnym elementem oceny były również osiągnięcia naukowe Pana mgra inż. Tomasza Sokolnickiego.

Nienasycone związki metaloorganiczne, w szczególności te zawierające grupy borylowe i sililowe, ze względu na dużą reaktywność, a jednocześnie stosunkowo dobrą stabilność chemiczną znajdują olbrzymie zastosowanie w nowoczesnej syntezie organicznej, jako tzw. bloki budulcowe w procesie otrzymywania produktów naturalnych, farmaceutyków czy barwników, ale również jako komponenty w wytwarzaniu nowoczesnych, funkcjonalnych materiałów hybrydowych. Powszechne zainteresowanie tego typu materiałami powoduje, że w ostatnich latach poszukuje się wydajnych i selektywnych protokołów ich syntezy. Procesy otrzymywania nienasyconych reagentów metaloorganicznych przebiegają zarówno na drodze typowych przemian stechiometrycznych (zgodnie z mechanizmem wolnorodnikowym, homolitycznym) generujących znaczną ilość produktów ubocznych, jak i katalitycznych (mechanizm heterolityczny) cechujących się formowaniem pożądaných związków metaloidopodstawionych z wysoką wydajnością, jak również regio- oraz stereoselektywnością, poprzez zastosowanie selektywnych katalizatorów, którymi najczęściej są kompleksy metali przejściowych. Istotne znaczenie w procesach otrzymywania nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych znalazły reakcje hydrometalacji, do których zaliczyć można hydroborowanie i hydrosililowanie. Ideą tych reakcji jest addycja związków zawierających wiązania heteroatom-wodór do wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel lub węgiel-heteroatom. Hydrometalacja jest procesem, w którym produkty tworzone są ze 100-proc. atomową ekonomią (brak produktów

ubocznych), a dobór warunków reakcji, jak i rodzaj katalizatora odgrywają kluczową rolę w syntezie pożądanego produktu. W związku z powyższym protokoły syntezy sprzężonych układów zawierających wiele wiązań nienasyconych koncentrują się na wykorzystaniu jak najprostszych i najlepiej jednoetapowych procesów, w których stosuje się komercyjnie dostępne lub proste do otrzymania reagenty, oraz które odznaczają się wysoką selektywnością procesu. Co istotne, jednoczesna niesymetryczna funkcjonalizacja związków o rozbudowanej strukturze, zawierających nienasycone wiązania C=C czy C≡C z grupami borylowymi i silylowymi, otwiera możliwość selektywnego zastąpienia jednej z tych grup, stwarzając perspektywę jej dalszej modyfikacji w kolejnym procesie syntetycznym. Obecnie najintensywniejszy rozwój przeżywają badania katalitycznych przemian z udziałem związków metaloorganicznych. Potencjalne procesy syntetyczne z zastosowaniem reakcji hydrometalacji umożliwiają generowanie szerokiej gamy związków metaloorganicznych z określoną stereo- i regioselektywnością. Produkty tych przemian mogą być wykorzystywane w różnorodnych procesach demetalacji i sprzęgania (Suzuki, Hecka, Hiyamy, Sonogashiry, Stilla), które umożliwiają wytworzenie związków trudnych lub praktycznie niemożliwych do otrzymania metodami niekatalitycznymi. Ponadto, ze względu na ich potencjalne zastosowanie jako bloków budulcowych lub syntonów w syntezie związków organicznych o ściśle zdefiniowanej strukturze i geometrii oraz produktów naturalnych, obecnie obserwuje się intensywny rozwój badań nad tą grupą reagentów oraz różnorodność podejmowanych strategii otrzymywania tego typu układów.

W związku z powyższym badania nad opracowaniem nowych protokołów syntezy związków boro- i krzemorganicznych na drodze reakcji katalitycznych oraz ich dalszym wykorzystaniem w syntezie organicznej stanowią ważną gałąź współczesnej chemii metaloorganicznej. Biorąc pod uwagę niszę publikacyjną jeżeli chodzi o proces hydroborowania sprzężonych 1,3-dienów oraz hydrosilylowania olefin i alkinów w produkcji nowych silanowych związków proadhezyjnych, zagadnienia badawcze przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Tomasza Sokolnickiego skoncentrowane zostały na opracowaniu wydajnych i selektywnych protokołów syntezy związków boro- oraz krzemorganicznych, wykorzystując do tego celu reakcje hydrometalacji. Niewątpliwie, podjęta przez Doktoranta tematyka badawcza jest aktualna, i co istotne interdyscyplinarna, gdyż porusza zagadnienia na pograniczu technologii chemicznej oraz inżynierii materiałowej. Oryginalny problem badawczy, którego podjął się Autor recenzowanej rozprawy wpisuje się w aktualne trendy naukowo-badawcze, realizowane w renomowanych ośrodkach na świecie i jest niezwykle istotny m.in. z uwagi na możliwość syntezy nowej grupy bloków budulcowych wykorzystywanych w nowoczesnej syntezie organicznej, jak również w chemii materiałowej.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Tomasza Sokolnickiego ma formę spójnego tematycznie zbioru 3 artykułów, które zostały opublikowane w czasopiśmie naukowym indeksowanym przez *Thomson Reuters Journal Citation Reports*, takich jak *Advanced Synthesis & Catalysis* (P1 i P2) oraz *Inorganic Chemistry Frontiers* (P3). Sumaryczny *Impact Factor* opublikowanych prac wynosi 19,6; a ilość punktów MEiN osiąga wartość 420.

Publikacje wchodzące w skład monotematycznego cyklu prac są wieloautorskie (wszystkie 4 autorskie). We wspomnianych publikacjach Doktorant jest pierwszym autorem, niestety w żadnej z prac nie jest jednak wymieniony jako autor korespondencyjny. Pomimo tego, załączone oświadczenia współautorów, jak i samego Doktoranta potwierdzają, wiodący wkład mgr inż. Tomasza Sokolnickiego w ich przygotowanie i opracowanie. Należy w tym miejscu nadmienić, że każda z publikacji wchodząca w skład monotematycznego cyklu prac przeszła

już formalną, jak i merytoryczną ocenę przez niezależnych, międzynarodowych ekspertów powołanych przez edytorów tychże czasopism.

Układ rozprawy jest klasyczny w odniesieniu do prezentacji monotematycznego cyklu publikacji. Pierwszym elementem rozprawy są streszczenia napisane w języku polskim i angielskim, które zostały poprzedzone wykazem stosowanych w dysertacji skrótów. Kolejno Autor rozprawy doktorskiej zamieścił ankietę dorobku naukowego, w której przedstawił przede wszystkim wykaz publikacji naukowych będących przedmiotem dysertacji, oraz wykaz dodatkowych osiągnięć, na które składają się pozostałe publikacje naukowe, udział w projektach badawczych, odbyte staże naukowe, oraz wystąpienia (ustne i posterowe) na konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym. W dalszej części rozprawy Doktorant przedstawił wprowadzenie oraz uzasadnienie oryginalności oraz znaczenie podjętej tematyki badawczej, skoncentrowanej na hydroborowaniu 1,3-diyńów oraz wytwarzaniu nowych silanowych związków proadhezyjnych. Kolejno Doktorant przedstawił cel pracy, omówienie wyników badań, podsumowanie i wnioski oraz literaturę, która obejmuje 142 pozycje bibliograficzne. Materiał zobrazowano na 74 stronach maszynopisu, z wyłączeniem oświadczeń współautorów oraz kopii publikacji naukowych będących przedmiotem dysertacji.

Wstęp teoretyczny rozpoczyna się od wprowadzenia i uzasadnienia podjęcia uprawianej tematyki badawczej wskazując, że reakcje hydrometalacji są istotnymi i kluczowymi narzędziami prowadzącymi do otrzymywania związków boro- i krzemooorganicznych. Z kolei produkty reakcji hydrometalacji, w szczególności hydroborowania oraz hydrosililowania, są niezwykle użytecznymi i powszechnie wykorzystywanymi blokami budulcowymi w formowaniu zaawansowanych związków organicznych i metaloorganicznych. Autor dysertacji sygnalizuje ponadto, że staranny dobór nienasyconych reagentów, boranów czy silanów, szeroka gama dostępnych katalizatorów, jak również optymalizacja warunków reakcji, pozwala na wytworzenie praktycznie nieograniczonej liczby zróżnicowanych strukturalnie produktów. Kolejno Doktorant wskazuje, że addycja wiązań B-H do sprzężonych 1,3-diyńów jest niezwykle skomplikowana, biorąc pod uwagę obecność dwóch wiązań $C\equiv C$ w ich strukturze, i może prowadzić do otrzymywania mono-, bis- lub polipodstawionych produktów o różnej geometrii. Ponadto, ze względu na nieliczną liczbę doniesień literaturowych dotyczących zastosowania hydroborowania 1,3-diyńów jako efektywnej drogi syntezy strukturalnie zaawansowanych bloków budulcowych, Doktorant zaznacza, że zaproponowanie nowych, wydajnych protokołów hydrometalacji tego typu związków, prowadzących do wytworzenia produktów o dobrze zdefiniowanej stereochemii jest niezwykle pożądane. Autor dysertacji wskazuje również, że pierwsze doniesienia literaturowe dotyczące katalitycznego hydroborowania sprzężonych diyńów pojawiły się dopiero w 2015 roku. Kolejne znaczące zagadnienie badawcze, na które wskazuje Autor dysertacji związane jest z otrzymywaniem nowych silanowych związków sprzęgających. Ten nurt badań jest niezwykle interesujący, gdyż silanowe związki wiążące, jako związki bifunkcyjne, znajdują potencjalne zastosowanie jako promotory adhezji, środki sieciujące czy dodatki w syntezie organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych. Ponadto, w obliczu stale wyczerpujących się pokładów paliw kopalnych, znamienym wyzwaniem jest opracowanie innowacyjnych, wydajnych i selektywnych protokołów syntezy nienasyconych związków metaloorganicznych wykorzystujących związki pochodzenia naturalnego w charakterze substratów. Kluczowym jest także wykorzystanie metod katalitycznych do tego celu, które odznaczają się wysoką ekonomią atomową, przyczyniającą się do ograniczenia ilości odpadów, tym samym wpisując się w zasady Zielonej Chemii ukierunkowanej na zrównoważoną konsumpcję/produkcję oraz działania na rzecz klimatu.

W mojej opinii, mgr inż. Tomasz Sokolnicki poprawnie zdefiniował szczegółowe cele, jak również podstawowe etapy prac badawczych. Sformułowane cele i zadania skoncentrowano na opracowaniu prostych, wydajnych, selektywnych, i co istotne innowacyjnych metod hydrometalowania w preparatyce związków boro- i krzemooorganicznych.

Chcąc osiągnąć założone cele Doktorant wyznaczył następujące zadania badawcze:

- ✓ opracowanie innowacyjnej metodyki syntezy nienasyconych boranów na drodze hydroborowania wiązań C≡C w cząsteczkach 1,3-dylinów;
- ✓ opracowanie protokołu syntezy nowych silanowych środków proadhezyjnych na drodze hydrosililowania wiązań C=C wykorzystując pochodne eugenolu;
- ✓ opracowanie metodyki hydrosililowania wiązań C≡C oraz C=C w cząsteczkach alkinów i alkenów za pomocą 2,4,6,8-tetrametylocyklotetrasiloksanu, prowadzącej do otrzymywania rozgałęzionych silanowych środków proadhezyjnych o unikatowej, ściśle zdefiniowanej topologii.

Intencją badań mających na celu zaprojektowanie protokołów wytwarzania nowych modyfikatorów na drodze hydrosililowania było sprawdzenie użyteczności wytworzonych związków jako środków sprzęgających w produkcji bieżników opon o niższym oporze toczenia, wyższej przyczepności na mokrej powierzchni oraz odporności na ścieranie w stosunku do komercyjnie dostępnych wzorców.

Biorąc pod uwagę niewielką liczbę doniesień literaturowych, mgr inż. Tomasz Sokolnicki w pierwszym etapie prac eksperymentalnych skupił się na opracowaniu innowacyjnej, wysoce selektywnej, katalitycznej reakcji hydroborowania symetrycznie podstawionych buta-1,3-dylinów za pomocą pinakoloboranu, prowadzącej do wytworzenia monoborylopodstawionych enynów, z grupami aryłowymi w pozycjach terminalnych, z atomem boru przyłączonym do wewnętrznego atomu wiązania C=C. Istotna część zrealizowanych badań skoncentrowana była na modyfikacji 1,4-diarylobuta-1,3-dylinów pinakoloboranem z wykorzystaniem różnych, komercyjnie dostępnych katalizatorów bazujących na atomach metali szlachetnych, tj. platyny, palladu, rodu i rutenu. Wytypowane katalizatory zweryfikowano w modelowej reakcji hydroborowania 1,4-diarylobuta-1,3-dylinu pinakoloboranem, celem wyselekcjonowania najlepszego układu katalitycznego, który odznaczał się najwyższą wydajnością oraz selektywnością. Do dalszych badań wytypowano hydrydowy kompleks rutenu – chlorohydrydokarbonyltris(trifenylfosfina)rutenu(II) $[Ru(CO)Cl(H)(PPh_3)_3]$. Kolejny etap badań dotyczył optymalizacji warunków reakcji hydroborowania 1,4-diarylobuta-1,3-dylinu w obecności wytypowanego katalizatora. Na podstawie przeprowadzonych badań Autor dysertacji wykazał, że reakcja hydroborowania 1,4-diarylobuta-1,3-dylinu pinakoloboranem w obecności wytypowanego katalizatora i optymalnych warunków prowadzenia procesu umożliwia wysoce regio- i stereoselektywny przebieg. Dodatkowo, opracowany protokół może znaleźć również zastosowanie dla substratów zawierających zarówno grupy elektronoakceptorowe, jak i elektronodonorowe przyłączone do pierścieni aryłowych, jak również dla heterocyklicznego substratu 1,4-ditiofenylowego. Co istotne, zaproponowana metodyka syntezy borylopodstawionych enynów stwarza możliwość potencjalnego zastosowania tego typu związków jako bloków budulcowych w wielu transformacjach tj. reakcje uwodornienia, addycji elektrofilowej, czy sprzęgania Suzukiego-Miyaura oraz innych przemianach. Ponadto opracowany protokół oraz uzyskane produkty (estry oraz sole boranowe) otwierają nowe możliwości syntezy związków heterocyklicznych, produktów naturalnych, związków i materiałów π -sprzężonych oraz innych wysokowartościowych chemikaliów.

Kolejnym zadaniem badawczym podjętym w ramach niniejszej dysertacji doktorskiej było wykorzystanie katalitycznych procesów hydrosililowania olefin i alkinów za pomocą trietoksylanu oraz 2,4,6,8-tetrametylo-

cyklotetrasiloksanu w produkcji nowych silanowych środków proadhezyjnych i ich dalszego wykorzystania w produkcji tzw. „zielonych opon”. Ten nurt badań był prowadzony w ramach programu stypendialnego „Generacja Synthos” we współpracy z firmą Synthos S.A. oraz grantu PRELUDIUM finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, którego mgr inż. Tomasz Sokolnicki był kierownikiem. Jednym z wyzwań badawczych Doktoranta było opracowanie efektywnej, katalitycznej metodyki syntezy nowych silanowych związków proadhezyjnych na drodze funkcjonalizacji (hydrosililowania) eugenolu – aromatycznego związku z rodziny terpenów, w obecności różnych kompleksów metali przejściowych jako katalizatorów. Biorąc pod uwagę złożoność realizowanego procesu, kluczowy był dobór selektywnego i skutecznego katalizatora, który zapewni tworzenie wyłącznie jednego produktu. Ten etap badań był niezwykle kluczowy, gdyż proces hydrosililowania może prowadzić do powstawania 5 różnych produktów: dwóch produktów hydrosililowania wiązania C=C (α i β), produktu O-sililowania i dwóch produktów ubocznych (*E*, *Z*) w procesie dehydrogenującego sililowania. Dodatkowo, w obecności związków metali przejściowych może dochodzić do izomeracji wiązania C=C. Spośród sześciu komercyjnie dostępnych katalizatorów wybranych do reakcji hydrosililowania wytypowano kompleks di(μ -chloro)-bis(1,5-cyklooktadien)diiryd(I) – [Ir(cod)Cl]₂, gdyż zaobserwowano najwyższą wydajność oraz stereo- i regioselektywność analizowanego procesu. Po optymalizacji warunków procesowych oraz doborze odpowiedniego katalizatora, w kolejnym kroku zbadano reakcję addycji elektrofilowej trietoksylsilanu do różnych O-podstawionych eugenoli i S-podstawionych pochodnych 4-allilo-2-metoksybenzenotolu. W toku przeprowadzonych badań wykazano, że efektywność addycji silanu zależy od struktury podstawnika przyłączonego do pierścienia aryłowego. Autor dysertacji wykazał, że hydrosililowanie O-glicydoksy-podstawionych eugenoli przebiegało efektywnie, natomiast zastąpienie atomu tlenu siarką w pierścieniu epoksydowym skutkowało niemal całkowitym zahamowaniem reakcji. Opracowany protokół oparty na sekwencji reakcji hydrosililowania i substytucji nukleofilowej pozwolił na wprowadzenie do aromatycznego rdzenia eugenolu szerokiej gamy ugrupowań nienasyconych, podatnych na kopolimeryzację z różnymi polimerami. Kolejny etap badań związany był ze sprawdzeniem użyteczności wybranych związków jako silanowych środków proadhezyjnych w procesie wytwarzania nowych kompozytów butadienowo-styrenowych napełnionych krzemionką. Do badań aplikacyjnych wytypowano 3 zsyntezowane związki posiadające ugrupowanie: S-dimetylokarbamoilowe, sorboilowe i 10-undecenoilowe. Kolejno przygotowano mieszanki gumowe z zastosowaniem trzech wybranych środków sprzęgających w oparciu o modelową recepturę bieźnika opony z wykorzystaniem kauczuku butadienowo-styrenowego Syntion 2552®, kauczuku butadienowego Synteca®, krzemionki oraz sadzy technicznej jako napełniaczy oraz innych dodatków procesowych. Dla otrzymanych mieszanek i wulkanizatów przeprowadzono szereg badań mających na celu określenie ich właściwości mechanicznych i dynamicznych, porównując uzyskane zależności z referencyjnym silanem Si-266® [bis(trietoksylilopropylo)disiarczkiem]. Interpretacja uzyskanych rezultatów badań wykazała, że wulkanizaty przygotowane z zastosowaniem związku posiadającego ugrupowanie S-dimetylokarbamoilowe odznaczały się lepszymi wartościami wydłużenia przy zerwaniu, predyktora przyczepności na suchej powierzchni oraz odbicia w temperaturze pokojowej w porównaniu z referencyjnym silanem Si-266®. Natomiast takie parametry, jak predyktor przyczepności na mokrej nawierzchni, twardość, lepkość Mooney'a i dyspersja napełniacza były porównywalne z zastosowaniem związków z ugrupowaniem sorboilowym i 10-undecenoilowym.

Ostatni etap badań dotyczył opracowania metodyki syntezy rozgałęzionych środków proadhezyjnych, które będą posiadały w swojej strukturze więcej niż jedną grupę reaktywną, co może pozwolić na stworzenie stabilnych wiązań pomiędzy polimerem, a napełniaczem. Do badań wyselekcjonowano 2,4,6,8-tetrametylocyklo-

tetrasiloksan, ze względu na obecność czterech wiązań Si-H. Sporym wyzwaniem w tak zaplanowanych badaniach była selektywna funkcjonalizacja 2,4,6,8-tetrametylocyklotetrasiloksanu alkenami czy alkinami przy udziale katalizatorów, gdyż istniała możliwość promowania przebiegu szeregu reakcji pobocznych, tj. tworzenia różnych izomerów konstytucyjnych podczas hydrosililowania, dehydrogenującego siliłowania, uwodornienia, jak również izo- i oligomeracji alkenów. Ponadto, obecność czterech reaktywnych wiązań Si-H może prowadzić do otrzymania mieszaniny produktów o losowej dystrybucji grup funkcyjnych. Analiza wyników badań wstępnych wykazała, że selektywne, katalityczne hydrosililowanie 2,4,6,8-tetrametylocyklotetrasiloksanu za pomocą alkenów lub alkinów jest możliwe dzięki zaplanowaniu następujących po sobie etapów oraz precyzyjnej kontroli stosunku reagentów biorących udział w reakcjach. Istota realizowanych badań dotyczyła stworzenia protokołu, który umożliwi syntezę bifunkcyjnych silanów, zawierających jedno ugrupowanie krzemoorganiczne oraz trzy ugrupowania reaktywne w stosunku do polimeru oraz odwrotnie trzech grup o powinowactwie do napełniacza i jednej do polimeru. W kolejnym kroku sprawdzono potencjał aplikacyjny wytworzonego związku jako środków proadhezyjnych w syntezie kompozytów butadienowo-styrenowych napełnionych krzemionką. W tym celu oceniono wpływ modyfikacji kauczuku Syntion 2150® za pomocą cyklosiloksanowego środka proadhezyjnego na właściwości uzyskanych kompozytów. Interpretacja uzyskanych wyników wykazała, że wulkanizaty funkcjonalizowane wybranym modyfikatorem charakteryzowały się poprawą dyspersji i odbicia napełniacza. Ponadto, właściwości mechaniczne gumy, tj. twardość, wytrzymałość na rozciąganie i odporność na ścieranie były porównywalne z parametrami niemodyfikowanej gumy.

W moim odczuciu, podjęty przez Doktoranta problem badawczy jest bardzo istotny nie tylko z naukowego, ale także z praktycznego punktu widzenia. Próba opracowania/zaprojektowania prostych, wydajnych, selektywnych, i co istotne innowacyjnych protokołów hydrometalowania w preparatyce związków boro- i krzemoorganicznych o ściśle zdefiniowanej strukturze i potencjalnym zastosowaniu jako bloków budulcowych w syntezie organicznej oraz środków sprzęgających dla przemysłu oponiarskiego jest wysoce uzasadnione.

W mojej ocenie przedstawione wyniki prac badawczych są interesujące, interpretacja uzyskanych zależności jest logiczna, a założony cel pracy został osiągnięty. Przedstawiony materiał doświadczalny oraz jego analiza wnosi znaczący element nowości naukowej w obecny stan wiedzy, a przeprowadzone badania odznaczają się oryginalnością i mają duży potencjał w aspekcie praktycznym.

W moim przekonaniu do najistotniejszych osiągnięć badawczych Doktoranta zaliczyć należy:

- ✓ opracowanie innowacyjnej, wysoce selektywnej, katalitycznej metodyki hydroborowania sprzężonych 1,3-dienów pinakoloboranem, prowadzącej do otrzymania enynów z grupą borylową, usytuowaną przy wewnętrznym, mniej przysłoniętym atomie węgla w wiązaniu C=C;
- ✓ opracowanie efektywnej metody rozdzielenia enynów wyposażonych w grupy Bpin na drodze ich derywatywacji do bardziej stabilnych soli trifluoroboranowych;
- ✓ opracowanie protokołu syntezy bifunkcyjnych organosilanów z eugenolu poprzez kombinację reakcji podstawienia nukleofilowego oraz katalitycznego hydrosililowania, prowadzącego do otrzymania nowych związków, które ze względu na obecność reaktywnych grup funkcyjnych (pierścienie epoksydowe, episiarczkowe, grupy C=C, C=S czy C=O) mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w szeroko rozumianej syntezie organicznej;
- ✓ opracowanie efektywnego protokołu syntezy nowych organocyklosiloksanów na drodze selektywnego, katalitycznego hydrosililowania alkenów i alkinów za pomocą 2,4,6,8-tetrametylocyklotetrasiloksanu.

Oceniając całkowity dorobek mgra inż. Tomasza Sokolnickiego należy wspomnieć, że jest On współautorem łącznie 8 publikacji z listy JCR (dwie dodatkowe prac są obecnie w cyklu recenzyjnym). Sumaryczny *Impact Factor* wszystkich opublikowanych prac wynosi 47,76; a ilość punktów MEiN osiąga wartość 1100. Aktywność naukowa mgra inż. Tomasza Sokolnickiego to także udział w licznych konferencjach o zasięgu krajowym, jak i międzynarodowym, na których osobiście prezentował swoje osiągnięcia w formie wystąpień ustnych lub posterowych (6 komunikatów ustnych oraz 9 posterów). Należy również nadmienić, że Doktorant jest współautorem 13 komunikatów ustnych oraz 3 posterów prezentowanych na konferencjach międzynarodowych oraz krajowych. Istotnym atutem w karierze naukowej mgra inż. Tomasza Sokolnickiego jest umiejętność pozyskania funduszy na realizację własnych badań. Rezultatem tego jest grant **PRELUDIUM 18** nt. „*Nowe modyfikatory powierzchni krzemionki z grupami zwiększającymi powinowactwo napełniacza do elastomerów*”, który został finansowany przez Narodowe Centrum Nauki. Dodatkowo mgr inż. Tomasz Sokolnicki brał czynny udział jako wykonawca w realizacji projektów finansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju: **LIDER V** nt. „*Synteza nienasyconych związków krzemoorganicznych i borowoorganicznych w sprężonym CO₂ katalizowana kompleksami metali przejściowych jako zielona perspektywa dla katalizy metaloorganicznej*” oraz **LIDER IX** nt. „*Dwufunkcyjne silseskwioksany RR'₇Si₈O₁₂ – precyzyjnie zaprojektowane bloki budulcowe do syntezy zaawansowanych materiałów hybrydowych*”. Należy również podkreślić fakt, że mgr inż. Tomasz Sokolnicki jest stypendystą programu stypendialnego „*Generacja Synthos*”. Podczas swojej kariery naukowej Doktorant odbył 3 staże krajowe, m.in. w Narodowym Instytucie Leków w Warszawie (4 tygodnie), Instytucie Chemii Organicznej w Warszawie (4 tygodnie) oraz PGE Energia Ciepła S.A. w Gorzowie Wlkp. (6 tygodni). Na podkreślenie zasługuje również zagraniczny staż naukowy, który mgr inż. Tomasz Sokolnicki odbył w trakcie studium doktoranckiego w Cardiff University, gdzie bezpośrednim opiekunem naukowym była Prof. dr Rebecca L. Melen. Wymiernym efektem odbytego stażu jest publikacja naukowa, która obecnie jest w cyklu recenzyjnym. Łącznie wg bazy Scopus (25.10.2023 r.), prace Pana mgra inż. Tomasza Sokolnickiego cytowano 40 razy, a współczynnik Hirscha (H-index) wynosi 5 (z autocytoowaniami).

Z obowiązku recenzenta pozwolę sobie wskazać kilka kwestii dyskusyjnych czy problematycznych. Zadanie to z pewnością zostało mi ułatwione, gdyż zawarte w rozprawie prace zostały poddane rzeczowej i wnikliwej ocenie przez niezależnych ekspertów. Chciałabym zwrócić uwagę na niezwykle staranne przygotowanie rozprawy doktorskiej – jej szata graficzna jest godna pochwały.

W rozprawie doktorskiej pojawiają się błędy edytorskie czy stylistyczne, które pozwolę sobie zaprezentować poniżej:

- ✓ w wykazie skrótów nie wyczerpano listy wszystkich znajdujących się w pracy skrótów;
- ✓ wśród pozycji literaturowych pojawiają się witryny internetowe, dla których brak jest informacji o dacie, kiedy z nich korzystano;
- ✓ na rysunkach oraz w treści pracy pojawiają się wyrazy czy sformułowania zapożyczone z języka angielskiego, np. or, dekorowanych, itp.;
- ✓ w pracy pojawiają się niefortunne sformułowania, jak np.: były stabilne na krzemionce (str. 28), nie wywierał znaczącego wpływu na poprawienie (str. 43);
- ✓ w mojej opinii w sformułowaniu „kompozytów styrenowo-butadienowych wypełnionych krzemionką” (str. 52) należy użyć sformułowania „kompozytów butadienowo-styrenowych napełnionych krzemionką”.

Poniżej pozwolę sobie zaprezentować kwestię do dyskusji podczas publicznej obrony:

- ✓ czy Autor dysertacji mógłby przybliżyć orientacyjny koszt wyprodukowania silanowego związku wiążącego zaproponowanego wg Jego protokołu, w odniesieniu do kosztów komercyjnie wykorzystywanego w przemyśle oponiarskim silanu Si-266®;
- ✓ jak wygląda kwestia stabilności i ponownego wykorzystania wytypowanych katalizatorów w tego typu układach reakcyjnych;
- ✓ czy znane są Panu przykłady stosowania katalizatorów niekomercyjnych w reakcjach hydrometalacji.

Przedstawione powyżej komentarze i uwagi mają charakter ogólny i nie umniejszają wartości naukowej oraz poznawczej recenzowanej dysertacji. W mojej ocenie przedłożona do recenzji dysertacja mgra inż. Tomasza Sokolnickiego wniosła znaczący wkład w rozwój nauk chemicznych, szczególnie w tematyce zastosowania procesów hydrometalowania w syntezie szerokiej gamy związków organicznych, które to wykorzystywane są jako bloki budulcowe np. dla chemii organicznej i materiałowej.

Oceniając przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską na podkreślenie zasługuje fakt, że mgr inż. Tomasz Sokolnicki przeprowadził oryginalne badania, które poprawnie zaplanował oraz zrealizował, a interpretacja uzyskanych wyników, forma ich przedstawienia oraz wnikliwa i rzeczowa analiza, świadczą o wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autora rozprawy i są niewątpliwie dowodem świadczącym o Jego przygotowaniu do prowadzenia samodzielnych badań naukowych.

Na podstawie oceny dysertacji doktorskiej przedstawionej w formie monotematycznego cyklu oryginalnych prac nt. „Zastosowanie hydrometalowania wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel w syntezie boro- i krzemooorganicznych bloków budulcowych dla chemii organicznej i materiałowej”, autorstwa Pana mgra inż. Tomasza Sokolnickiego oraz zawartej w dysertacji aktywności naukowej jednoznacznie stwierdzam, że rozprawa spełnia wszystkie ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i **Wniosuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie rozprawy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Biorąc pod uwagę oryginalność i aktualność realizowanej przez Doktoranta tematyki badawczej, zakres prac eksperymentalnych, jakość i istotność uzyskanych rezultatów badań i ich wkład w istniejący stan wiedzy wniosuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgra inż. Tomasza Sokolnickiego. Uzasadniając swój wniosek, chciałabym zwrócić szczególną uwagę, że Autor dysertacji podjął się rozwiązania oryginalnego problemu naukowego, koncentrującego się na zaproponowaniu wydajnych oraz selektywnych protokołów syntezy związków boro- i krzemooorganicznych. O znaczeniu i innowacyjnym charakterze zrealizowanych badań świadczy fakt, że większość z uzyskanych związków nie była dotychczas opisana w literaturze. Stąd zaprezentowane w dysertacji rozważania, poparte uzyskanymi zależnościami eksperymentalnymi są istotnym uzupełnieniem istniejącego stanu wiedzy i wnoszą wartościowy wkład w rozwój dyscypliny nauki chemiczne. Warty odnotowania jest również fakt, że mogą one stanowić platformę do dalszych badań w zakresie szeroko rozumianej chemii metaloorganicznej, stwarzając możliwości syntezy szerokiej gamy związków o istotnym potencjale użytkowym.

Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk

dr hab. inż. Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk, prof.PP