



UNIwersytet Jagielloński
w Krakowie

prof. dr hab. Dariusz Matoga
Zakład Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii UJ
Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
tel. +4812-6632458, e-mail: dariusz.matoga@uj.edu.pl

Kraków, 6 listopada 2024

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr. Dariusza Lewandowskiego
pt. „*Nowoczesne metody syntezy związków metaloidoorganicznych*
***katalizowane pincerowymi kompleksami kobaltu*”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska powstała na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Grzegorza Hreczycho. Dotyczy ona opracowania wydajnych, selektywnych, ekonomicznych i ekologicznych metod syntezy związków boro- i krzemoorganicznych. Podjęty temat jest bardzo aktualny i świetnie wpisuje się w intensywnie rozwijane na świecie obszary badawcze, z wielkimi sukcesami eksplorowane również przez Promotora pracy. Odpowiednio zaprojektowane związki metaloidoorganiczne mogą znaleźć zastosowanie w farmacji, przemyśle tworzyw sztucznych czy też szeroko pojętej syntezie chemicznej, a dogodne metody ich otrzymywania mają kluczowe znaczenie.

Rozprawa jest napisana w formie przewodnika po oryginalnych publikacjach naukowych. Rozpoczynają ją kolejno życiorys naukowy i lista publikacji Kandydata, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz wykaz skrótów. Właściwą część przewodnika rozpoczyna pierwszy rozdział zatytułowany *Wstęp literaturowy*, w którym wprowadzono ogólny kontekst badań a następnie trafnie omówiono metody otrzymywania związków metaloidoorganicznych ze szczególnym uwzględnieniem reakcji hydroborowania, dehydrogenującego borylowania i hydrosililowania allenów oraz udziału pincerowych kompleksów kobaltu w hydroborowaniu. Następne rozdziały stanowią jasno sformułowany *Cel pracy* i kluczowe 30-stronicowe *Omówienie wyników badań własnych*. Po omówieniu wyników pojawiają się końcowe rozdziały zatytułowane *Wnioski*, czyli podsumowanie najważniejszych

tez rozprawy, *Spis literatury* obejmujący 135 pozycji i *Kopie cyklu publikacji*, w którym zamieszczono teksty publikacji naukowych stanowiących podstawę pracy doktorskiej oraz oświadczenia wszystkich współautorów. Na rozprawę doktorską Pana Lewandowskiego składają się cztery artykuły naukowe P1-P4 z listy *Journal Citation Reports (JCR)* opublikowane w bardzo dobrych czasopismach, tj. P1: *Journal of Catalysis* (2022, 413, 728; bieżący IF = 6,5), P2: *Inorganic Chemistry Frontiers* (2023, 10, 3656; bieżący IF = 6,1), P3: *Advanced Synthesis & Catalysis* (2024, 366, 2775; bieżący IF = 4,4) oraz P4: *International Journal of Molecular Sciences* (2024, 25, 7894; bieżący IF = 4,9), przy czym w każdej z nich Doktorant jest pierwszym autorem. Ich sumaryczny współczynnik oddziaływania (obliczony dla bieżących wartości IF) wynosi aż 21,9, co daje wysoką średnią około 5,6 na pracę. Sam fakt przyjęcia do publikacji powyższych prac, po wymagających recenzjach, w tak znamienitych czasopismach jest potwierdzeniem ich wysokiego poziomu merytorycznego. Ponadto, uważna analiza oświadczeń współautorów publikacji nie pozostawia wątpliwości dotyczących wiodącej roli Doktoranta w ich powstanie. Na uwagę zasługuje tutaj również fakt, że trzy spośród wspomnianych czterech publikacji (P2-P4) mają tylko dwóch autorów (Doktorant i Promotor), co jest rzadko spotykane i dodatkowo podkreśla duży wkład pracy Pana Lewandowskiego.

Celem głównym pracy doktorskiej magistra Dariusza Lewandowskiego było opracowanie nowych katalitycznych metod otrzymywania związków metaloorganicznych, które bazują na wydajnych i selektywnych procesach przebiegających w łagodnych warunkach, bez udziału toksycznych i korozyjnych produktów ubocznych. Aby zrealizować ten cel Doktorant zaproponował przebadanie siedmiu niedrogich katalizatorów kobaltowych zawierających trójwiązące ligandy PNP oparte na pierścieniu triazyny. W trakcie realizacji pracy Pan Lewandowski wykazał wysoką aktywność katalityczną tych pincerowych kompleksów kobaltu opracowując szereg nowych metod syntezy związków metaloorganicznych, które są kompatybilne z innymi znanymi procedurami. Jednocześnie zademonstrował wysoką skalowalność opracowanych procesów, a także zaproponował ich mechanizmy w oparciu o badania spektroskopowe NMR. W szczególności w pierwszej publikacji (P1) Doktorant przedstawił trzy efektywne metody funkcjonalizacji sililooacylenów wraz z kontrolą reakcji w kierunku hydroborowania lub dehydrogenującego borylowania, w zależności od podstawnika w pierścieniu aromatycznym stosowanych katalizatorów. Pozwoliło to na uzyskanie szeregu bifunkcyjnych związków boro- i krzemooorganicznych, dla których przeprowadzono kolejne udane modyfikacje, a tym samym potwierdzono szeroką użyteczność metod. W drugim artykule (P2) opisano dwie nowe wydajne metody hydroborowania terminalnych alkenów, które pozwalają funkcjonalizować różne grupy związków, w tym nienasycone pochodne silanów, amin, eterów, czy produktów naturalnych. Metody te charakteryzują się wyjątkową selektywnością pozwalającą na modyfikowanie grup winylowych w obecności grup allilowych. W trzeciej publikacji (P3) Doktorant opisał z kolei dwie metody selektywnego hydroborowania oraz hydrosililowania allenów odpowiednio do pochodnych *Z*-allilboranów i *E*-alkenylosilanów. Metody te stanowią nowe strategie

hydroelementacji allenów przy udziale tanich katalizatorów opartych na kompleksach metali bloku d, bez konieczności stosowania dodatkowych aktywatorów. Czwarta praca z cyklu (P4) opisuje katalityczną metodę redukcji aldehydów do alkoholi na drodze hydroborowania pinakoloboranem. Metoda ta charakteryzuje się wysoką tolerancją na różnorodne grupy funkcyjne substratów i umożliwia selektywną redukcję grup formylowych do alkoholi w obecności grup karbonylowych ketonów.

W trakcie lektury rozprawy doktorskiej z czystej ciekawości nasunęły mi się następujące pytania, do których proszę o ustosunkowanie się Doktoranta podczas publicznej obrony pracy doktorskiej:

(1) Czy badane katalizatory mogą być stosowane wielokrotnie? Czy nie problemów z ich separacją po reakcji? Czy izolacja zachodzi ilościowo i w jakiej postaci są izolowane? Czy nadają się od razu do ponownego użycia?

(2) Czy można oszacować tzw. *turnover number* dla stosowanych katalizatorów, tzn. liczbę moli substratu, którą mol katalizatora może przekształcić, zanim ulegnie dezaktywacji?

(3) Czy widziałby Pan potrzebę i możliwość heterogenizacji stosowanych katalizatorów?

(4) Badane kompleksy kobaltu były uprzednio otrzymane i opisane w literaturze. W jakim celu? Czy badana była ich aktywność katalityczna?

(5) Na co należy zwracać uwagę projektując nowe katalizatory syntezy związków metaloidoorganicznych?

Pod względem edytorskim rozprawa została zredagowana w sposób zwięzły, spójny i przejrzysty. Autor w logiczny sposób ułożył cały materiał przedstawiony w pracy. Rozprawa zawiera liczne schematy i tabele, co znacząco ułatwia czytelnikowi jej odbiór i zrozumienie. Oczywiście, co jest zwykle spotykane, Doktorant nie ustrzegł się tzw. „literówek” czy drobnych pomyłek, takich, jak np.: Schemat 44 występuje dwukrotnie w pracy; we wnioskach (str. 60) wspomniano o aktywności katalitycznej w syntezie związków metaloorganicznych, a tymczasem chodzi o związki metaloidoorganiczne; Schemat 31 (str. 26) jest niezgodny z jego opisem (przypisanie izomerów cis/trans). Trochę też brakuje mi w pracy przedstawienia ogólnego schematu postępowania i jego głównych etapów obejmujących testy katalityczne, identyfikację produktów, izolację katalizatorów i badania mechanistyczne, z uwzględnieniem stosowanych technik analitycznych i reprezentatywnych wyników. Należy w tym miejscu jednak wyraźnie podkreślić, że wszelkie powyższe drobne uchybienia czy uwagi o charakterze dyskusyjnym nie zmniejszają ogólnego, bardzo pozytywnego odbioru pracy doktorskiej.

Podsumowując, praca została bardzo dobrze zaplanowana i przeprowadzona a wyniki badań właściwie zinterpretowane i przedyskutowane. Główny cel, czyli opracowanie nowych ekonomicznych i ekologicznych metod otrzymywania związków metaloidoorganicznych z wykorzystaniem pincerowych kompleksów kobaltu jako katalizatorów, został osiągnięty dla siedmiu różnych katalizatorów i ośmiu procedur funkcjonalizacji nienasyconych związków organicznych obejmujących reakcje hydroborowania, hydrosililowania i dehydrogenującego borylowania. Opracowane metody wykorzystują tanie katalizatory kobaltowe oraz

charakteryzują się wysoką selektywnością, wysoką konwersją substratów i brakiem toksycznych produktów ubocznych. Charakterystyka otrzymanych produktów reakcji katalitycznych została przeprowadzona przy wykorzystaniu metod spektroskopowych ^1H , ^{13}C i ^{29}Si NMR oraz spektrometrii mas. Ponadto, przeprowadzone zostały badania mechanistyczne aktywacji prekatalizatorów i przebiegu reakcji. Doktorant wykazał się bardzo dobrą znajomością tematyki badawczej i stosowanych technik doświadczalnych. Tok jego rozumowania świadczy o umiejętności interpretacji otrzymanych wyników i wyciągania właściwych wniosków. Niewątpliwie praca ta wnosi oryginalny wkład w rozwój metod syntezy związków metaloidoorganicznych jako użytecznych substratów w syntezie różnorodnych związków chemicznych.

Na zakończenie warto odnotować, że dorobek naukowy Pana Lewandowskiego obejmuje też pięć innych publikacji w czasopismach z listy *JCR*, niezwiązanych bezpośrednio z tematyką doktoratu. Ponadto wyniki badań prowadzonych przez Autora prezentowane były przez niego w formie wystąpień ustnych lub posterowych na ośmiu międzynarodowych konferencjach. Warto również dodać, że Pan Lewandowski brał udział jako wykonawca aż w pięciu projektach badawczych Narodowego Centrum Nauki, a ponadto otrzymał kilka nagród i stypendiów za osiągnięcia naukowe.

We wniosku końcowym stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana Dariusza Lewandowskiego w pełni spełnia wymogi określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku - *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*. **Zwracam się zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie rozprawy doktorskiej Pana Lewandowskiego i przeprowadzenie dalszych etapów postępowania doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę aktualność podjętej tematyki, wysoki poziom naukowy prowadzonych badań i ich potencjał aplikacyjny, z pełnym przekonaniem wnioskuję o wyróżnienie recenzowanej pracy doktorskiej.** Uzyskane wyniki wnoszą istotny wkład w rozwój nauk chemicznych a w szczególności w rozwój metod syntezy związków metaloidoorganicznych kluczowych dla wielu procesów w przemyśle tworzyw sztucznych i farmaceutycznym. Praca doktorska zawiera wyraźne elementy nowości naukowej, które dotyczą przede wszystkim opracowania autorskich metod syntezy o dużym zakresie stosowalności, skalowalności, a także wysokiej wydajności i selektywności. Doktorant wykazał się biegłą znajomością szerokiej tematyki badawczej i stosowanych technik doświadczalnych, które z powodzeniem wykorzystywał by określić budowę otrzymywanych produktów, a także mechanizmy ich tworzenia. Ponadto, stosunkowo bogaty dorobek publikacyjny Doktoranta, obejmujący łącznie aż 9 artykułów z listy *Journal Citation Reports* opublikowanych w ostatnich pięciu latach świadczy o jego dużej pracowitości i zaangażowaniu w badania naukowe.

Dariusz Matope