

Prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
e-mail: juliusz.pernak@put.poznan.pl

Poznań, 23.08.2018

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Jakuba Szylinga
pt. *Katalityczne hydroborowanie alkinów w niekonwencjonalnych mediach reakcyjnych*

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Jakuba Szylinga została wykonana pod promotorstwem prof. dr hab. inż. Hieronima Maciejewskiego i dr inż. Jędrzeja Walkowiaka w ramach projektu LIDER/26/527/L-5/13/NCBR/2014 przyznanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Doktorant postawił sobie ambitny cel polegający na syntezie alkenyloboranów w reakcji katalitycznego hydroborowania alkinów w nadkrytycznym CO₂ i cieczach jonowych. Cel ten był realizowany poprzez stworzenie aktywnych i stabilnych układów katalitycznych, zaplanowanie szeregu syntez wraz z ustaleniem najkorzystniejszych warunków ich przebiegu, opracowanie metod wyizolowywania i identyfikacji produktów z mieszaniny poreakcyjnej oraz ustalenie metody wielokrotnego wykorzystania katalizatora w kolejnych cyklach powtórzeniowych. Ponadto zaplanowano porównanie uzyskanych wyników w niekonwencjonalnych mediach reakcyjnych z powszechnie używanym rozpuszczalnikiem organicznym uwzględniając zasady „Zielonej Chemii” oraz zrównoważonego rozwoju.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską stwierdzam, że postawiony cel został prawidłowo zrealizowany z pełnym sukcesem.

Mgr Jakub Szyling zawarł treść swoich badań w rozprawie doktorskiej liczącej 186 stron. Rozprawa składa się z części literaturowej, celu pracy, części doświadczalnej, wyników badań i

ich omówienia, podsumowania i wniosków, spisu literatury, stosowanych skrótów, streszczenia i załączników. Został również wydzielony rozdział dotyczący dorobku naukowego Doktoranta.

W części literaturowej omówione zostały reakcje hydroborowania alkinów w tradycyjnych rozpuszczalnikach przebiegające z udziałem katalizatora jak i bez niego. Następnie opisane zostały zielone media reakcji z podaniem ich właściwości i zastosowaniem w syntezie związków organicznych. Na zakończenie podane zostały aspekty „zielonej chemii” w syntezie nienasyconych związków boroorganicznych.

Poruszane zagadnienia są prawidłowo opracowane i dokładnie zapoznają czytelnika z tematyką rozprawy doktorskiej. Cytowane piśmiennictwo zostało zestawione w oddzielnym rozdziale zatytułowanym *Literatura*. Łącznie cytowane są 205 pozycje. Sumarycznie jest ich znacznie więcej i to za prawą cytowania pod jednym numerem kilku prac. Wybór publikacji jest uzasadniony, dobrze przemyślany i wskazuje na opanowanie przez Doktoranta bogatego piśmiennictwa z obszaru wybranej dziedziny.

Podczas czytania *Części literaturowej* natrafiłem na stwierdzenie zamieszczone na stronie 38: ciecze jonowe z anionem $[BF_4]$ podobnie jak chlorogliniany w obecności wody ulegają hydrolizie. Czy Doktorant z taką hydrolizą miał kiedyś do czynienia?

Natomiast analizując podrozdział omawiający aspekty „zielonej chemii” w syntezie nienasyconych związków boroorganicznych nasuwa się pytania: *Czy wodę powinniśmy kwalifikować jako „zielony rozpuszczalnik” w syntezie związków organicznych?*

Doktorant ustalił korzystne warunki prowadzenia reakcji hydroborowania na przykładzie fenyloacetyleny i difenyloacetyleny czterema komercyjnymi boranami w obecności czterech katalizatorów rutenowych i dwóch katalizatorów rodowych kierując się wysoką konwersją przy maksymalnej selektywności reakcji.

Następnie przedstawił wyniki hydroborowania terminalnych i wewnętrznych alkinów zarówno bez rozpuszczalnika jak i w toluenie. Kolejna część pracy dotyczy nadkrytycznego CO₂ jako medium reakcji hydroborowania alkinów z uwzględnieniem badań fazowych, rozpuszczalności kompleksów metali przejściowych i substratów. Uzyskane wyniki pozwoliły Doktorantowi przeprowadzić badania reakcji hydroborowania terminalnych i wewnętrznych alkinów w testowanym medium. Jednocześnie pracował nad izolowaniem produktów reakcji z mieszaniny poreakcyjnej jak i opracował metodę wykorzystania katalizatora w kolejnych cyklach powtórzeniowych.

Wykonane badania reakcji hydroborowania alkinów w nadkrytycznym CO₂ według mgr. Jakuba Szylinga jak i mojego rozeznania stanowią pierwsze literaturowe doniesienie. W nowatorski charakter pracy doktorskiej wpisują się badania procesu syntezy nienasyconych związków boroorganicznych i operacji ich ekstrakcji z mieszaniny poreakcyjnej a więc badanie reakcji hydroborowania z ekstrakcją produktów.

Ostatnim zrealizowanym zadaniem badawczym była reakcja hydroborowania alkinów w cieczach jonowych od ustalenia korzystnych warunków prowadzenia reakcji przez syntezę z jej powtórzeniami do układu dwufazowego ciecz jonowa/nadkrytyczny CO₂. Jestem pod wrażeniem opracowania efektywnej katalitycznej metody syntezy nienasyconych związków boroorganicznych w układzie dwufazowym ciecz jonowa/nadkrytyczny CO₂.

W części *Podsumowanie i wnioski* została zamieszczona tabela zalet i wad badanej reakcji hydroborowania alkinów bez rozpuszczalnika, w toluenie, nadkrytycznym CO₂, w cieczy jonowej i układzie dwufazowym ciecz jonowa/nadkrytyczny CO₂. Opracowane wyniki w formie tabelarycznej pokazują ogrom wykonanych badań oraz podsumowują wiedzę i umiejętności Doktoranta jako chemika.

Mgr Szyling zaplanował wiele syntez, które obejmują również syntezę efektywnego katalizatora. Syntezy wykonał z bardzo dużą starannością. Przeprowadzona analiza spektralna syntezowanych związków jest prawidłowa. Zbudowany warsztat badawczy składał się z aparatury naukowej, która wymagała od Doktoranta sporych umiejętności technicznych. Jednocześnie zamieścił w pracy wyniki ilościowego stopnia wymywania katalizatora podczas ekstrakcji produktów w strumieniu CO₂ jak i ilościową zawartość metalu w produktach reakcji prowadzonej w cieczach jonowych. Ostatecznie wykazał, że opracowany proces syntezy nienasyconych związków boroorganicznych prowadzony w nadkrytycznym CO₂ i w cieczy jonowej jest na dzień dzisiejszy najefektywniejszą i najbardziej zrównoważoną metodą.

Doktorant prawidłowo ustali i badał czynniki wpływające na przebieg reakcji. W pracy są opisane użyte rodzaje katalizatora i substratów, rodzaje rozpuszczalników oraz badania wpływu temperatury, stężenia i czasu. Ten ostatni parametr jest związany z kinetyką reakcji. Aparatura jaką dysponował Doktorant pozwoliłaby wykonać badania kinetyczne niezbędne do pełnego opisu badanej reakcji hydroborowania. Uzyskane dane pozwoliłyby uniknąć następujących sformułowań (strona 86): *Obniżenie temperatury do 80, 60 lub 40 °C wymagało zastosowania odpowiednio dłuższych czasów reakcji w celu zapewnienia zadawalających konwersji substratów.*

Do wyjaśnienia pozostaje sprawa prowadzenia syntez w warunkach bezwodnych. Nasuwa się pytanie co spowodowało spadek konwersji po sześciu cyklach powtórzeniowych a zwiększenie ponad dwukrotne cykli powtórzeniowych przez użycie podwójnej ilości katalizatora?

Użyte w monografii nazewnictwo związków chemicznych jest zgodne z obowiązującymi kryteriami. Jedyne pojawił się dwutlenek węgla zamiast ditlenek węgla.

Za najważniejsze elementy naukowe recenzowanej pracy uważam:

- opracowanie efektywnej metody reakcji hydroborowania alkinów w układzie dwufazowym ciecz jonowa/nadkrytyczny CO₂ w temperaturze umiarkowanej z wysoką selektywnością,
- opracowanie reakcji hydroborowania terminalnych alkinów w nadkrytycznym CO₂ z udziałem katalizatora [Ru(Cl)H(CO)(PPh₃)₃] oraz wewnętrznych alkinów w obecności [Ru₃(CO)₁₂].

Doktorant udowodnił, że potrafi planować eksperymenty, budować stanowiska badawcze na wysokim poziomie naukowym i wnikliwie oceniać uzyskane wyniki, wyprowadzając poprawne wnioski. Jestem pod wrażeniem wykonanej pracy eksperymentalnej i interpretacji uzyskanych wyników. Wyniki badań zostały opublikowane w czasopismach o wysokiej randze naukowej jak *ChemCatChem* (IF = 4.8, zewnętrzna okładka numeru) i *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* (IF = 6.1). Ponadto w dorobku Doktoranta są jeszcze bardzo dobre prace opublikowane w: *Green Processing and Synthesis*, *Organic and Biomolecular Chemistry*, *Advanced Synthesis and Catalysis*, *Journal of Catalysis*, *Asian Journal of Chemistry* i *Phycological Research* oraz trzy zgłoszenia patentowe, liczne wystąpienia na konferencjach naukowych jak i rozdziały w monografii naukowej, wydawnictwo Młodzi Naukowcy, 2016.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska spełnia wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. Nr 65, poz.595 z 16 kwietnia 2003) „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” i wnioskuję do Rady Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pana mgr. Jakuba Szylinga do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Doceniając dokonania Doktoranta, uzyskane wyniki oraz fakt ich opublikowania w renomowanych czasopismach naukowych upoważnia mnie do przedłożenia wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

