



# Wydział Chemiczny

POLITECHNIKA WARSZAWSKA



RPW/24572/2023 N  
Data: 2023-10-30

prof. dr hab. inż. Sergiusz Luliński  
Katedra Chemii Fizycznej  
ul. Noakowskiego 3  
00 664 Warszawa  
tel./fax: 022-234-7575  
e-mail: [sergiusz.lulinski@pw.edu.pl](mailto:sergiusz.lulinski@pw.edu.pl)

Warszawa, 20.10.2023 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Tomasza Sokolnickiego  
pt. „Zastosowanie hydrometalowania wiązań wielokrotnych  
węgiel-węgiel w syntezie boro- i krzemooorganicznych bloków budulcowych dla chemii  
organicznej i materiałowej”**

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w ramach współpracy Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z firmą Synthos S.A.. Promotorem rozprawy jest dr. hab. inż. Jędrzej Walkowiak, prof. UAM, a promotorem pomocniczym dr Adrian Franczyk. Tematyka rozprawy jest ściśle związana z zainteresowaniami naukowymi prof. Walkowiaka, które dotyczą przede wszystkim optymalizacji katalitycznych metod syntezy wysokowartościowych związków krzemooorganicznych do potencjalnych zastosowań w technologii. Na podkreślenie zasługuje podjęcie współpracy z partnerem przemysłowym, co pozwoliło na poszerzenie zakresu badań w kierunku weryfikacji użyteczności otrzymanych związków krzemooorganicznych jako tzw. silanowych reagentów sprzęgających (ang. *Silane Coupling Agents*, SCA).

Recenzowana rozprawa doktorska została zredagowana w formie ponad 40-stronicowego komentarza do cyklu 3 recenzowanych publikacji w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Pełna treść tych publikacji (z uwzględnieniem odpowiednich plików *Supporting Information*) została dołączona do rozprawy. W rozdziale 1 komentarza Autor przedstawił ogólne informacje dotyczące znaczenia związków boro- i krzemooorganicznych w syntezie. Rozdział 1.1 nawiązuje bezpośrednio do zbadanej przez Doktoranta reakcji hydroborowania 1,3-diyków (publikacja P1) i zawiera przegląd dotychczasowego stanu wiedzy w tym zakresie. Autor poświęcił szczególnie dużo uwagi kwestii wpływu struktury substratu i warunków reakcji na regio- i stereoselektywności reakcji. Przedstawiona dyskusja jest zasadniczo klarowna. Jedyna wątpliwość dotyczy dyskusji przebiegu hydroborowania niesymetrycznych 1,3-diyków podstawionych grupami silylowymi i cykloalkilowymi za pomocą  $Cy_2BH$  i  $Sia_2BH$  (str. 25, Schemat 4). Reakcja ta zachodzi poprzez przyłączenie atomu boru do wewnętrznego atomu węgla wiązania potrójnego podstawionego grupą alkilową. W

związku z tym uważam, że stwierdzenie na str. 25, iż „Selektywność jest [...] przypisywana kierującemu efektowi grup trialkylsilylowych” jest niefortunne. Analogiczny przebieg mają reakcje przedstawione na Schemacie 7 (str. 27), przy czym w uzasadnieniu pojawia się odwołanie do „kierunkowego efektu terminalnej grupy silylowej”. W rozdziale 1.2 są opisane wspomniane wyżej reagenty SCA, umożliwiające łączenie materiałów o zróżnicowanym charakterze, takich jak polimery organiczne i nieorganiczne napelniacze. Jest to możliwe dzięki obecności w strukturze silanu co najmniej 2 różnych grup funkcyjnych, z których każda wchodzi w reakcje z danym typem materiału. Autor dość szczegółowo przedstawił tematykę SCA stosowanych bądź potencjalnie przydatnych do produkcji kompozytowych materiałów gumowych. Pozytywny wpływ użycia SCA na kluczowe właściwości użytkowe tych materiałów został przekonująco przedyskutowany. Ponadto Doktorant dokonał przeglądu literatury na temat syntezy SCA z terpenoidów i 2,4,6,8-tetrametylotetrasiloksanu, co bezpośrednio nawiązuje do wykonanych przez Niego badań opisanych szczegółowo w publikacjach **P2** i **P3**.

W kolejnym rozdziale Doktorant sformułował w zwięzły i przejrzysty sposób swoje zamierzenia badawcze. Zasadniczą część komentarza stanowi przewodnik po publikacjach stanowiących podstawę rozprawy. W rozdziale 3.1 Autor przedstawił najistotniejsze wyniki, zaprezentowane szczegółowo w publikacji **P1**, dotyczące optymalizacji syntezy boroorganicznych pochodnych enynów na drodze hydroborowania 1,4-diarylobuta-1,3-diyńów pinakoloboranem (PinBH). Obejmowała ona w szczególności dobór katalizatora w celu uzyskania wysokiej wydajności i selektywności badanej. Najlepsze wyniki dla reakcji hydroborowania 1,4-difenylobuta-1,3-diynu uzyskano z użyciem kompleksu wodorkowego rutenu  $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3$ . Osiągnięto praktycznie ilościową konwersję substratu z utworzeniem związku **P1-3a** (produkt syn-addycji z przyłączeniem grupy BPin do wewnętrznego atomu węgla) jako głównego produktu, tj. z selektywnością 73% określoną na podstawie analiz GC i  $^1\text{H}$  NMR. Należałoby w związku z tym doprecyzować, czy podane wartości selektywności (Tabela 1, str. 39) opisują skład wagowy czy molowy. Przypuszczam, podane wartości dotyczą raczej składu wagowego, skoro struktura produktów ubocznych (**P1-5**) jest nieznana. Analogiczna uwaga dotyczy danych w Tabeli 2 (str. 40) i Tabeli 4 (str. 43). Ponadto uważam, że stwierdzenie na str. 39 dotyczące niższej kwasowości wiązania B–H w dialkoksylboranach w porównaniu z dialkiloboranami jest niepoprawne, ponieważ należy w tym przypadku napisać o właściwościach kwasowych Lewisa atomu boru. W kolejnym etapie surowe estry boronowe przekształcono w odpowiednie czyste sole trifluoroboranowe. Użyteczność obu typów otrzymanych związków boroorganicznych potwierdzono na przykładzie reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura z jodobenzenem, które zaszły z utworzeniem trifenyłowej pochodnej enynu z wydajnością ponad 70%. Doktorant rozszerzył zakres swoich badań, stosując jako substraty wybrane 1,4-dialkilobuta-1,3-diyny, ale uzyskał na ogół niższe wartości konwersji i gorszą selektywność, m.in. ze względu na silną tendencję do tworzenia produktów podwójnego hydroborowania.

W rozdziale 3.2 Doktorant przedstawił tematykę publikacji **P2** poświęconej otrzymywaniu reagentów SCA z 4-allilo-2-metoksyfenolu (eugenolu) i 4-allilo-2-

metoksybenzenotolu. Hydrosililowanie grupy allilowej za pomocą  $\text{HSi(OEt)}_3$  zachodziło najlepiej w obecności katalizatora irydowego  $[\text{Ir(cod)Cl}]_2$  – szczególnie z punktu widzenia selektywności reakcji. Wprowadzenie końcowej grupy  $\text{Si(OEt)}_3$  umożliwiło uzyskanie efektu powinowactwa do krzemionki. Z kolei modyfikacje grup OH i SH, polegające m.in. na acylowaniu i alkilowaniu odpowiednio dobranymi reagentami, np. zawierającymi wiązanie podwójne (C=C, C=O, C=S) czy pierścień epoksydowy, miały na celu uzyskanie efektu powinowactwa do kauczuku syntetycznego, stanowiącego podstawowy składnik finalnego materiału gumowego. Doktorant otrzymał i scharakteryzował 25 takich związków, będących potencjalnymi modyfikatorami, a następnie w oparciu o przesłanki literaturowe wytypował 3 pochodne jako reagenty do wytworzenia kompozytów gumowych napełnianych krzemionką. Uzyskano poprawę wybranych parametrów użytkowych w porównaniu z materiałem otrzymanym z użyciem referencyjnego SCA, co stanowi praktyczne potwierdzenie skuteczności zaproponowanej koncepcji. Zasadniczo dyskusja przedstawiona w tym rozdziale jest klarowna a moja jedyna uwaga o charakterze technicznym dotyczy budzącego wątpliwości określenia w Tabeli 5 względnych ilości testowanych katalizatorów hydrosililowania (jest [mol] zamiast [%mol]).

Rozdział 3.3 jest poświęcony optymalizacji syntezy reagentów SCA z użyciem 2,4,6,8-tetrametylocyklotetrasiloksanu (**DH4**), co stanowi przedmiot publikacji **P3**. Związek ten zawiera 4 wiązania Si–H, a zatem możliwe jest otrzymanie z niego różnorodnych produktów w reakcjach hydrosililowania, zależnie od rodzaju reagentów nienasyconych i zastosowanej stechiometrii. Reakcja testowa została przeprowadzana z 1-heksenem w stosunku molowym 1:5 w obecności klasycznego katalizatora Karstedta, co zgodnie z oczekiwaniem doprowadziło do utworzenia produktu zawierającego 4 grupy *n*-heksylowe. W tym miejscu mam wątpliwości dotyczące dyskusji stereoselektywności tej reakcji. Na str. 56 Autor pisze, że „multipletowość sygnałów około 20 ppm w widmie  $^{29}\text{Si}$  NMR sugeruje, że produkt **P3-3** jest mieszaniną izomerów *cis-trans* o różnym układzie przestrzennym grup metylowych i *n*-heksylowych przyłączonych do atomu krzemu w pierścieniu cyklosiloksanu”. Nie wiem, na czym oparta jest interpretacja tego widma, ponieważ w mojej ocenie zawiera ono grupę blisko położonych sygnałów o charakterze singletów. Ponadto analiza zamieszczonych w publikacji **P3** widm substratu **DH4** wskazuje, że on także jest mieszaniną izomerów geometrycznych, więc rozważanie kwestii stereoselektywności syntezy produktu **P3-3** jest problematyczne. Głównym celem tej części badań Doktoranta było otrzymanie dwufunkcyjnych silanów typu **DSP3** i **DS3P**, tj. zawierających odpowiednio jedną/trzy grupy  $\text{Si(OMe)}_3$  (umożliwiający tworzenie wiązań z krzemionką) oraz trzy/jedną grupę reaktywną względem polimeru, np. epoksydową lub alkenylową. Postawione zadanie Doktorant zrealizował w powodzeniu otrzymując szereg docelowych produktów z wysokimi wydajnościami. Do otrzymywania kompozytów gumowych na bazie kauczuku Syntion 2150<sup>®</sup> został wybrany związek **P3-5e** typu **DSP3**, zawierający oprócz jednej grupy  $\text{Si(OMe)}_3$  3 łańcuchy alkilowe z terminalnymi grupami epoksydowymi. Podobnie jak w przypadku modyfikatorów otrzymanych z eugenolu, również w tym przypadku uzyskano poprawę kilku wybranych parametrów użytkowych względem

materiału referencyjnego, co wskazuje na znaczny potencjał aplikacyjny odpowiednich dwufunkcyjnych pochodnych prekursora **DH<sub>4</sub>**.

Komentarz jest zamknięty zwięzłym podsumowaniem zawierającym przypomnienie najważniejszych wyników i kluczowe wnioski. Dzięki można łatwiej zrozumieć znaczenie wykonanych badań. Uważam, że Autor przedstawił spójny tematycznie i logicznie ujęty cykl publikacji, a Jego badania mają dużą wartość w chemii związków boru i krzemu. Bardzo wartościowy aspekt rozprawy dotyczy sprawdzenia użyteczności otrzymanych dwufunkcyjnych związków krzemoorganicznych w technologii nowoczesnych materiałów gumowych. Kończący rozprawę wykaz cytowanej literatury zawiera 142 pozycje, które zostały opublikowane w ciągu ostatnich 15 lat, co świadczy o aktualności i perspektywach dalszego intensywnego rozwoju podjętej tematyki badawczej. Pod względem edytorskim komentarz został zredagowany starannie i w zwięzły, ale przystępny sposób, co zdecydowanie ułatwia dostrzeżenie najważniejszych osiągnięć naukowych Doktoranta opisanych szczegółowo w załączonych publikacjach. Warto także podkreślić, że zarówno komentarz jak i publikacje źródłowe zostały zilustrowane licznymi, w tym barwnymi, rysunkami i schematami, co ułatwia przyswojenie zawartych w rozprawie informacji. Wypada mi jednak odnotować pewną liczbę usterek językowych:

1. Dyskutując kwestie wydzielania czystych produktów z mieszanin poreakcyjnych, Autor używa konsekwentnie określeń, moim zdaniem w tym kontekście niepoprawnych, takich jak „izolacja” i „wydajność izolacyjna”.
2. Autor stosuje (str. 28, 34, 35, 39, 43, 45, 47, 55) niepoprawnie skrót „tj.”, tzn. nie jako „to jest”, ale jako „taki jak” (w odpowiedniej formie gramatycznej).
3. Str. 34 i 56, jest: „Karstedt’a”; powinno być: „Karstedta”, analogicznie na str. 53, jest: „Mooney’a”; powinno być: „Mooneya”.
4. Str. 35 (na dole): jest „niefunkcjonalnych olefin, [...], estrów kwasów alkenyloowych”; należałoby raczej napisać w tym miejscu „olefin, [...], estrów kwasów alkenylokarboksyloowych”.
5. Str. 39, jest: „disamyloboran”; powinno być: „disiamyloboran”.
6. Str. 44, jest: „singletu przy 5.60 ppm, korespondującego z alkenylowym protonem”; poprawnie byłoby np.: „singletu przy  $\delta = 5.60$  ppm, odpowiadającego alkenyłowemu protonowi”; analogicznie na str. 45, jest: „7 korespondujących soli”; powinno być „7 odpowiednich soli”.
7. Str. 41, 52, 56, jest: „Cellite”; powinno być (nazwa handlowa w języku angielskim): „Celite®”; w literaturze polskojęzycznej używa się raczej określenia „celit”.
8. Str. 49, jest: „zastąpienie atomu tlenu [...] siarką”; powinno być „zastąpienie atomu tlenu [...] atomem siarki”;
9. Str. 52, jest: „gęstych cieczy”; powinno być „lepkich cieczy”.
10. Wartości temperatury podaje się bez odstępów między liczbą a symbolem „°C” (inaczej niż w tekstach w języku angielskim).

Chciałbym w tym miejscu docenić bardzo wysoką aktywność naukową Pana mgr. inż. Tomasza Sokolnickiego, która nie ogranicza się do tematyki przygotowywanej rozprawy.

Świadczy o tym współautorstwo dodatkowo 7 publikacji (w tym 2 publikacji, które są obecnie w recenzji). Sumaryczny dorobek naukowy obejmuje zatem 8 artykułów opublikowanych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, przy czym łączna wartość współczynnika oddziaływania Impact Factor wynosi 47,8. Prace te były cytowane 48 razy (wg Scopus, bez autocytowań), a oparty na tych danych indeks Hirscha wynosi 5. Jest to dobry wynik na tym etapie dla osób ubiegających się o stopień doktora w dziedzinie nauk chemicznych. Należy jednocześnie podkreślić stosunkowo krótki okres, w którym zostały opublikowane prace Doktoranta (4 lata). Można oczekiwać znaczącego wzrostu liczby cytowań w najbliższych latach, ponieważ tematyka publikacji z Jego udziałem jest ważna i aktualna, a ponadto ukazują się one w wiodących czasopiśmie. Warto także odnotować, że mgr inż. Tomasz Sokolnicki prezentował swoje wyniki na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych. Na bardzo pozytywną ocenę Jego aktywności naukowej wpływa uzyskanie finansowania badań w ramach projektu NCN PRELUDIUM; ponadto był On wykonawcą w 2 projektach LIDER kierowanych przez dr hab. J. Walkowiaka i dr A. Franczyka.

### ***Konkluzja***

W podsumowaniu powyższej analizy rozprawy doktorskiej mgr. inż. Tomasza Sokolnickiego stwierdzam, że przedstawione wyżej zastrzeżenia nie wpływają na ogólną ocenę rozprawy. W zasadniczym stopniu była ona już oczywiście poddana krytycznej analizie recenzentów 3 składających się na nią publikacji w renomowanych czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Moja ocena jest bardzo pozytywna z uwagi na uzyskanie istotnych wyników dotyczących syntezy i reaktywności nowych związków boro- i krzemooorganicznych. Niewątpliwie na podkreślenie zasługuje aplikacyjny aspekt badań wykonanych we współpracy z partnerem przemysłowym, co nie jest typowym elementem rozpraw doktorskich w dyscyplinie nauki chemiczne. Uważam z przekonaniem, że przedstawiona rozprawa doktorska spełnia warunki określone w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. W oparciu o powyższą opinię rekomenduję nadanie mgr. inż. Tomaszowi Sokolnickiemu stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, dyscyplinie nauki chemiczne. Zwracam się więc do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z wnioskiem o dopuszczenie mgr. inż. Tomasza Sokolnickiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*S. Ledwiczka*



# Wydział Chemiczny

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

prof. dr hab. inż. Sergiusz Luliński  
Katedra Chemii Fizycznej  
ul. Noakowskiego 3  
00 664 Warszawa  
tel./fax: 022-234-7575  
e-mail: [sergiusz.lulinski@pw.edu.pl](mailto:sergiusz.lulinski@pw.edu.pl)

Warszawa, 20.10.2023 r.

## Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Tomasza Sokolnickiego

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

Zwracam się do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z wnioskiem o **wyróżnienie** przedłożonej mi do recenzji rozprawy doktorskiej mgr. inż. Tomasza Sokolnickiego.

Doktorant opracował selektywną katalityczną metodę syntezy borylowanych pochodnych enynów na drodze reakcji hydroborowania funkcjonalizowanych 1,3-dienów i wykazał ich użyteczność w reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura. Na wysoką ocenę zasługują wyniki dotyczące syntezy tzw. silanowych reagentów sprzęgających w oparciu o łatwo dostępne prekursor, takie jak eugenol i jego analog tiolowy. Odpowiednia modyfikacja strukturalna, polegająca na wprowadzeniu do nich końcowej grupy  $\text{Si}(\text{OEt})_3$  na drodze reakcji hydrosililowania, umożliwiła uzyskanie efektu powinowactwa do krzemionki. Z kolei modyfikacje grup OH i SH odpowiednio dobranymi reagentami, np. zawierającymi wiązanie podwójne ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ) czy pierścień epoksydowy, pozwoliły na uzyskanie efektu powinowactwa do kauczuku syntetycznego. Doktorant otrzymał i scharakteryzował aż 25 takich związków, będących potencjalnymi modyfikatorami, a następnie w oparciu o przesłanki literaturowe wytypował 3 pochodne jako reagenty do wytworzenia kompozytowych materiałów gumowych napełnianych krzemionką. Poprawa właściwości użytkowych w porównaniu z materiałem referencyjnym potwierdziła wysoką skuteczność zaproponowanej koncepcji. Stosując 2,4,6,8-tetrametylocyklotetrasiloksan jako prekursor, mgr Sokolnicki otrzymał dwufunkcyjne silany typu  $\text{DSP}_3$  i  $\text{DS}_3\text{P}$ , tj. zawierające odpowiednio jedną/trzy grupy  $\text{S} = \text{Si}(\text{OMe})_3$  (umożliwiające tworzenie wiązań z krzemionką) oraz trzy/jedną grupę P reaktywną względem polimeru, np. epoksydową lub alkenylową. Postawione zadanie Doktorant zrealizował w powodzeniu otrzymując szereg docelowych produktów z wysokimi wydajnościami. Przedstawione osiągnięcia stanowią znaczący wkład do stanu wiedzy z zakresu syntezy związków boro- i krzemooorganicznych, a przeprowadzone badania z zakresu chemii i inżynierii materiałowej wskazują na ich potencjał technologiczny w zakresie wytwarzania



kompozytów gumowych o poprawionych parametrach użytkowych w stosunku do obecnie produkowanych materiałów.

Uważam, że realizacja części badań we współpracy z przemysłem zasługuje na podkreślenie, ponieważ stanowi wciąż dość rzadki w realiach nauki polskiej, przykład pracy doktorskiej, zawierającej próbę bezpośredniego zastosowania wartościowych wyników badań podstawowych z zakresu syntezy organicznej do osiągnięcia jasno zdefiniowanego celu o dużym potencjale praktycznym. Z kolei o wartości naukowej uzyskanych wyników świadczy niewątpliwie to, że zostały udokumentowane w formie 3 publikacji w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej, takich jak *Advanced Synthesis and Catalysis* (wyd. Wiley, IF 5,4, 140 pkt MEiN, 2 publikacje) oraz *Inorganic Chemistry Frontiers* (wyd. RSC, IF 7,0, 140 pkt MEiN, 1 publikacja). Należy odnotować, że we wszystkich tych publikacjach mgr inż. Tomasz Sokolnicki jest pierwszym autorem, co wskazuje na Jego wiodący udział w ich opracowaniu. Świadczą o tym również dołączone do rozprawy oświadczenia pozostałych współautorów. W mojej ocenie poziom rozprawy jest znacząco wyższy, zarówno pod względem jakościowym jak i ilościowym, w porównaniu z typowym poziomem prac doktorskich w dyscyplinie nauki chemiczne. Chciałbym także podkreślić bardzo wysoką aktywność naukową Pana mgr. inż. Tomasza Sokolnickiego, która nie ogranicza się do tematyki przygotowywanej rozprawy. Świadczy o tym współautorstwo dodatkowo 7 publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym (w tym 2 publikacji, które są obecnie w recenzji). Sumaryczny dorobek naukowy obejmuje zatem opublikowanych 8 artykułów, przy czym łączna wartość współczynnika oddziaływania Impact Factor wynosi 47,8, co jest bardzo dobrym wynikiem na tym etapie kariery naukowej. Prace te były już cytowane 48 razy (wg bazy Scopus, bez autocytowań), a oparty na tych danych indeks Hirscha wynosi 5.

S. Leśniewski