



Poznań, 06.11.2024 r.

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

Podstawą formalną sporządzenia niniejszej recenzji jest pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu Pana prof. dr. hab. Macieja Kubickiego

Wprowadzenie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. Dariusza Lewandowskiego została zrealizowana w Zakładzie Chemii i Technologii Związków Krzemu Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, a jej promotorem jest prof. dr hab. Grzegorz Hreczycho. Celem badań zrealizowanych w ramach omawianej pracy doktorskiej było opracowanie nowych, wydajnych oraz selektywnych metod syntezy związków metaloidoorganicznych na drodze reakcji katalizowanych za pomocą pincerowych kompleksów kobaltu i prowadzonych w łagodnych warunkach, bez generowania toksycznych oraz korozyjnych produktów ubocznych.

Cząsteczki metaloidoorganiczne należą do kluczowych związków we współczesnej syntezie organicznej. W szczególności odnosi się to do związków krzemo- i boroorganicznych, które są wykorzystywane w syntezie wielofunkcyjnych materiałów i tworzyw sztucznych, czy produktów dla przemysłu kosmetycznego i farmaceutycznego. Jakkolwiek reakcje syntezy związków krzemo- i boroorganicznych są znane od dekad, to ich efektywność wciąż stanowi duże wyzwanie. Nadal poszukiwane są rozwiązania pozwalające na zwiększenie wydajności konwersji substratu



dr hab. inż. Wojciech Smulek
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3671
e-mail: wojciech.smulek@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

oraz zapewnienie selektywności, tak aby zminimalizować powstawanie nie pożądaných i często toksycznych produktów ubocznych. Kluczowym obszarem badań w tym zakresie, w który wpisuje się także recenzowana rozprawa, jest wykorzystanie nowych i efektywnych katalizatorów.

W reakcjach syntezy związków boro- i krzemoorganicznych stosowano dotychczas katalizatory zawierające atomy metali szlachetnych oraz wybranych metali ciężkich (np. złota lub palladu). Poza relatywnie wysokimi kosztami, do wad tych katalizatorów należała konieczność stosowania toksycznych aktywatorów lub rozpuszczalników. Ponadto uzyskiwane wartości wydajności i selektywności reakcji pozostają często różne od oczekiwanych. Z tej perspektywy wykorzystanie pincerowych kompleksów kobaltu, przedstawione w pracy doktorskiej mgr. Dariusza Lewandowskiego, stanowi interesującą i pożądaną alternatywę, przyczyniając się do opracowania bardziej efektywnych i bezpieczniejszych metod syntezy związków metaloidoorganicznych.

Omówienie rozprawy

Przedłożona rozprawa doktorska ma formę spójnego tematycznie cyklu czterech artykułów naukowych opublikowanych w naukowych czasopismach anglojęzycznych:

P1. *Ligand-controlled Cobalt-Catalyzed Formation of Carbon-Boron Bonds: Hydroboration vs. C-H/B-H Dehydrocoupling*, Journal of Catalysis, 2022, 413, 728–734

P2. *Cobalt pincer-type complexes demonstrating unique selectivity for hydroboration reaction of olefin under mild conditions*, Inorganic Chemistry Frontiers, 2023, 10, 3656–3663

P3. *Selective Hydrosilylation and Hydroboration of Allenes Catalyzed by Cobalt-Pincer Complexes*, Advanced Synthesis & Catalysis, 2024, 366, 12, 2775–2783

P4. *Cobalt-Catalyzed Reduction of Aldehydes to Alcohols via the Hydroboration Reaction*, International Journal of Molecular Sciences, 2024, 25, 14, 7894



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

dr hab. inż. Wojciech Smulek
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3671
e-mail: wojciech.smulek@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

We wszystkich wymienionych publikacjach Doktorant jest pierwszym autorem, a co więcej autorem wiodącym, co potwierdzają zamieszczone na końcu rozprawy oświadczenia współautorów.

W pierwszej części rozprawy, liczącej 66 stron i napisanej w języku polskim, znajdują się kolejno: życiorys i dorobek naukowy autora, streszczenia pracy w języku polskim i angielskim, listę stosowanych skrótów a następnie przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską. Wspomniany przewodnik otwiera wstęp literaturowy, w którym autor omawia obecny stan wiedzy na temat reakcji hydroborowania, dehydrogenującego borylowania oraz hydrosililowania alleli. Osobny podrozdział poświęcono wykorzystaniu pincerowych kompleksów kobaltu jako katalizatorów w syntezie organicznej. Następnie przedstawiono cel i zakres pracy oraz opisano wyniki badań własnych. Przewodnik kończą wnioski i spis cytowanej literatury naukowej liczący 135 pozycji. W dalszej części rozprawy załączono publikacje (składające się na cykl prac) w wersji ostatecznej opublikowanej oraz wydruk skanów oświadczeń współautorów o ich wkładzie w poszczególne artykuły naukowe.

Układ rozprawy jest spójny i przejrzysty, poszczególne części ułożone są w logicznej kolejności. W przewodniku po publikacjach składających się na cykl artykułów autor zamieścił 67 schematów ze wzorami strukturalnymi i przebiegami reakcji oraz dwanaście tabel, które w czytelny sposób prezentują opisywane treści.

Pincerowe kompleksy kobaltu, będące przedmiotem badań i opisane we wszystkich pracach składających się na cykl artykułów, otrzymano poprzez dwuetapową procedurę opracowaną w grupie prof. R. Kempe, który jest także współautorem pierwszej z publikacji w cyklu (P1). Dotyczy ona metod funkcjonalizacji sililoacetylenów z wykorzystaniem pincerowych kompleksów kobaltu, umożliwiające kontrolę kierunku reakcji w zależności od rodzaju podstawnika przy pierścieniu aromatycznym. Przebadano pod tym kątem siedem kompleksów kobaltu oznaczonych literami od A do G. Po przeanalizowaniu modelowej reakcji triizopropylsililoacetyleny z pinakoloboranem, stwierdzono, że w reakcji hydroborowania sililoacetylenów najkorzystniejsze jest stosowanie kompleksu F. Przeprowadzone eksperymenty wykazały również, że



dr hab. inż. Wojciech Smulek
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3671
e-mail: wojciech.smulek@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

kompleks ten w odpowiednich warunkach umożliwia wydajną funkcjonalizację silyloacetylenów o dużej zawadzie sterycznej. Natomiast w przypadku silyloacetylenów z mniejszymi podstawnikami występuje niska selektywność i powstawanie znacznych ilości produktu hydroborowania. Z kolei do reakcji dehydrogenującego silylowania wybrano, jako najlepszy z badanych, kompleks E.

Druga z publikacji (P2) opisuje wykorzystanie kompleksu F w reakcjach hydroborowania silylowanych alkenów, w tym winylosilanów. Warunki reakcji dobrane w trakcie opisanych w publikacji badań umożliwiają wydajną funkcjonalizację alkenów zawierających szeroki zakres grup funkcyjnych (nienasycone aminy, węglany, etery, winylolony, winylosilany i produkty naturalne) w relatywnie łagodnych warunkach z wysoką wydajnością. Co istotne, przedstawiona procedura wykazała unikalną selektywność odróżniającą grupy winylosilylowe od innych grup alkenyloowych lub alkinowych, co pozwala otrzymać interesujące związki dwufunkcyjne o potencjalnym zastosowaniu w syntezie zaawansowanych materiałów. Udowodniono przy tym skalowalność reakcji katalitycznej i kompatybilność opisanej metody z innymi procedurami pozwalającą na dalszą modyfikację otrzymanych produktów w trybie *one-pot*.

Przedmiotem trzeciej publikacji (P3) było selektywne hydrosilylowanie i hydroborowanie allenów. W tym przypadku najkorzystniejszymi z testowanych okazały się kompleksy D i G. W zależności od podstawnika w pierścieniu, metoda umożliwia selektywną syntezę pochodnych E-alkenylosilanu lub Z-allilboranu. W przedstawionym podejściu silany i pinakoloborany odgrywają dualistyczną rolę jednoczesnego aktywatora i substratu, wykluczając potrzebę dodawania zewnętrznych zasad. Co znaczące, reakcja z estrem pinakolu kwasu allenylboronowego dała selektywnie podstawioną diborowo pochodną, która ma bor przyłączony zarówno do węgla sp^2 , jak i sp^3 . Ponieważ alkiloborany są najmniej reaktywne niż alkenyle, cząsteczka ta realizuje interesujące podejście syntetyczne do wykorzystania w syntezie złożonych cząsteczek poprzez reakcje sprzęgania Suzuki. W ramach pracy zaproponowano także możliwe zastosowania dla związków otrzymanych w reakcji katalitycznej w syntezie alkoholi oraz siloksanów.



dr hab. inż. Wojciech Smulek
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3671
e-mail: wojciech.smulek@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

Czwarta publikacja (P4), kończąca cykl, opisuje wykorzystanie pincerowych kompleksów kobaltu w reakcjach redukcji aldehydów do odpowiednich alkoholi, gdzie czynnikiem redukującym był pinakoloboran. W przypadku aldehydów aromatycznych korzystne okazało się zastosowanie kompleksu F. Jednak kiedy zastosowano chromatografię kolumnową na złożu krzemionkowym, w której nietrwała pochodna boranowa spontanicznie ulegała rozkładowi do odpowiedniego alkoholu, umożliwiając bezpośrednie otrzymanie czystego produktu, to zdecydowano się na kompleks D. Ciekawą obserwacją było, że silnie dezaktywujące pierścień aromatyczny grupy nitrowe w pozycjach *para* oraz *meta* nie wpłynęły negatywnie na wynik konwersji wyjściowego aldehydu. Istotny jest także fakt, że zaproponowana metoda umożliwia selektywną redukcję ketonów pozostawiając nienaruszoną grupę formylową.

W każdej z omawianych publikacji produkty reakcji były analizowane z wykorzystaniem technik magnetycznego rezonansu magnetycznego oraz spektrometrii mas sprzężonej z chromatografią gazową. Ponadto należy zwrócić na bardzo cenny aspekt, jakim było zaproponowanie w każdej z publikacji mechanizmu reakcji katalitycznych, wskazując jaką rolę pełni w nich wskazany pincerowy kompleks kobaltu.

Komentarz do rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska mgr. Dariusza Lewandowskiego jest napisana językiem poprawnym pod względem stylistycznym i merytorycznym. Autor właściwie stosuje nomenklaturę chemiczną, a wszelkie metody i obserwacje przedstawia w sposób zwięzły i przejrzysty. Wykorzystane w teście schematy i tabele są czytelne i wydatnie ułatwiają odbiór i zrozumienie pracy. Edytorska strona pracy jest także na wysokim poziomie.

Z recenzenckiego obowiązku muszę zwrócić uwagę, że pojawiają się, jakkolwiek nieliczne błędy stylistyczne i edytorskie (np. omyłkowo podpisano schemat 45 jako 44 co spowodowało przesunięcie się o jeden numeracji kolejnych schematów). Niektóre z zaprezentowanych schematów nie posiadają swojego odwołania w tekście pracy, choć należy podkreślić, że zostały umieszczone poprawnie, w sąsiedztwie nawiązującego do



dr hab. inż. Wojciech Smulek
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3671
e-mail: wojciech.smulek@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

nich opisu. Kilkakrotnie pojawiają się w pracy określenia takie jak „optymalizacja temperatury” lub „optymalna temperatura”, co wydaje się określeniem nie do końca precyzyjnym, ponieważ w omawianych przypadkach porównywano wyniki wydajności lub selektywności dla dwóch lub maksymalnie trzech temperatur, bez wyznaczania zależności odpowiedzi układu (efektywności lub selektywności reakcji) od zmiennej, tj. temperatury. Być może lepszym określeniem byłoby „dobór najkorzystniejszej temperatury wśród badanych układów” lub „najlepsza temperatura spośród testowanych”, aby nie sugerować, że przeprowadzono całościowy proces optymalizacji temperatury reakcji.

Jakkolwiek wszystkie wymienione pomyłki czy nieścisłości mają drobny charakter i absolutnie nie wpływają na bardzo pozytywną ocenę jakości i staranności przygotowania rozprawy oraz na jej wysokie walory merytoryczne i poznawcze.

Poniżej chciałbym przedstawić kilka uwag do rozprawy i prosiłbym autora pracy o odniesienie się do nich:

- 1) Do oceny efektywności przeprowadzonych reakcji oprócz techniki NMR wykorzystywano także chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas. Myślę, że cennym uzupełnieniem opisywanych metod badawczych byłoby podanie, oprócz określenia używanego sprzętu analitycznego, warunków rozdziału chromatograficznego i trybu pracy spektrometru mas.
- 2) Czy w przypadkach, kiedy konwersja nie przebiegała ze 100% wydajnością, udało się wskazać jakie produkty uboczne powstają i czy będą one łatwe do odseparowania od głównego produktu? Czy analizy NMR lub GC-MS były w tym pomocne?
- 3) Czy znana jest trwałość stosowanych katalizatorów w kontekście ich wielokrotnego użycia i czy wiadomo jak wiele razy mogą być one stosowane w katalizie tego samego typu reakcji?
- 4) Przeprowadzenie analiz ukierunkowanych na zaproponowanie mechanizmu badanych reakcji katalitycznych uważam za niezwykle cenne atuty recenzowanej rozprawy. Jak sam autor wspominał na stronie 52, dla pełnego potwierdzenia mechanizmów warto by było przeprowadzić obliczenia z wykorzystaniem DFT (*density functional theory*).



dr hab. inż. Wojciech Smulek
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3671
e-mail: wojciech.smulek@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

W tym kontekście chciałbym zapytać, czy planowane są próby modelowania tych reakcji *in silico* z wykorzystaniem DFT, a także jakie inne narzędzia obszaru metod obliczeniowych autor zaproponowałby do potwierdzenia mechanizmów badanych reakcji katalizowanych pincerowymi kompleksami kobaltu?

Dorobek naukowy autora

Autor rozprawy posiada znaczący i wyróżniający się dorobek naukowy w obszarze katalizy i syntezy związków metaloidoorganicznych. Oprócz czterech publikacji stanowiących podstawę ocenianej rozprawy doktorskiej, jest współautorem pięciu innych artykułów naukowych w renomowanych czasopismach międzynarodowych, takich jak *Inorganic Chemistry*, czy *Chemical Communications*. Na dzień składania pracy doktorskiej całkowity dorobek naukowy Pana mgr. Dariusza Lewandowskiego obejmuje dziewięć publikacji o sumarycznym współczynniku wpływu (*impact factor*) równym 43,5 i sumarycznej liczbie punktów MNiSW 1250. Wyniki swoich badań zaprezentował ponadto w czasie ośmiu konferencji międzynarodowych (w formie dwóch wystąpień ustnych oraz sześciu plakatów). Autor rozprawy w czasie studiów licencjackich, magisterskich i jako słuchacz Szkoły Doktorskiej uzyskał liczne wyróżnienia, nagrody i stypendia, w tym Nagrodę Oddziału Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu w konkursie na najlepszą oryginalną pracę twórczą doktoranta w obszarze nauk ścisłych i nauk o Ziemi w roku 2023. Należy także podkreślić, że Pan mgr Dariusz Lewandowski rozwijał swój warsztat badawczy będąc wykonawcą (w przeciągu ośmiu minionych lat) w pięciu projektach naukowych finansowanych ze środków Narodowego Centrum Nauki.

Podsumowanie recenzji

Rozprawa „Nowoczesne metody syntezy związków metaloidoorganicznych katalizowane pincerowymi kompleksami kobaltu” jest cenną i wartościową pracą doktorską. Zaprezentowane w niej badania i opracowane na ich podstawie metody syntezy związków krzemo- i boroorganicznych stanowią cenny wkład w rozwój nauk chemicznych.



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

dr hab. inż. Wojciech Smulek
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3671
e-mail: wojciech.smulek@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

Do najważniejszych osiągnięć autora rozprawy należy udowodnienie aplikacyjności pincerowych kompleksów kobaltu w reakcjach funkcjonalizacji siliiloacetylenów, w hydroborowaniu terminalnych alkenów z unikalną selektywnością, pozwalającą na rozróżnienie grup winylowych od allilowych, wskazanie sposobu selektywnego hydroborowania oraz hydrosililowania allenów do pochodnych E-alkenylosilanów oraz Z-alliloboranów. Autor opracował także proces wykorzystujący pincerowe kompleksy kobaltu do redukcji aldehydów do alkoholi za pomocą pinakoloboranu. Wszystkie zaprezentowane metody mają charakter nowatorski i unikalny. Istotną nowość naukową stanowi zaproponowanie mechanizmów reakcji dla wymienionych metod syntezy.

Podsumowując stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska autorstwa Pana mgr. Dariusza Lewandowskiego spełnia ustawowe wymogi i zwyczajowe stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora. Wnioskuje do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto załączam do niniejszej recenzji uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej autorstwa mgr. Dariusza Lewandowskiego.

Wojciech Smulek



Poznań, 06.11.2024 r.

Załącznik nr 1.

**Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej
„Nowoczesne metody syntezy związków metaloidoorganicznych katalizowane
pincerowymi kompleksami kobaltu”
autorstwa mgr. Dariusza Lewandowskiego**

Przedstawiona do oceny rozprawa dotyczy istotnych zagadnień badawczych z punktu widzenia badań i rozwoju dyscypliny Nauki chemiczne. Biorąc pod uwagę Zarządzenie nr 3/2021 Dziekana Wydziału Chemii z dnia 21 czerwca 2021 roku w sprawie procedury wyróżniania rozpraw doktorskich na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, można stwierdzić, że spełnione zostały opisane w nim kryteria. Pan mgr Dariusz Lewandowski złożył rozprawę doktorską w czasie krótszym niż pięć lat od rozpoczęcia studiów doktoranckich w Szkole Doktorskiej. Ponadto jego rozprawa doktorska oparta jest na cyklu czterech prac, których jest pierwszym autorem, które nie są pracami przeglądowymi, są związane z tematem doktoratu i wszystkie zostały opublikowane w czasopiśmie znajdujących się w górnych dwóch decylach zestawienia SCOPUS.

We wszystkich tych pracach Doktorant jest pierwszym autorem. Tak więc w mojej ocenie dysertacja spełnia warunki niezbędne opisane w Zarządzeniu nr 3/2021. Należy także podkreślić przekraczający wymienione kryteria znaczący dodatkowy dorobek naukowy Pana mgr. Dariusza Lewandowskiego, obejmujący publikacje naukowe, prezentacje na konferencjach naukowych, nagrody, wyróżnienia oraz stypendia. Tematyka realizowanych badań jest wartościowa i niezwykle aktualna. Uzyskane wyniki badań mają potencjał rozwojowy i aplikacyjny.

Biorąc powyższe pod uwagę wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr. Dariusza Lewandowskiego w oparciu o wytyczne Zarządzenia nr 3/2021.