

Gdańsk, 16.02.2026 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Eweliny Klimek,
zatytułowanej

**„Zastosowanie kompleksów kobaltu jako efektywnych katalizatorów procesów sprzęgania
związków krzemoorganicznych.”**

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr Eweliny Klimek (z.d. Szafoni) została wykonana pod kierunkiem prof. dr. hab. Grzegorza Hreczycho w Zespole Chemii i Technologii Związków Krzemu na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Praca ma charakter rozprawy przygotowanej w formie spinki publikacyjnej, obejmującej cztery oryginalne artykuły naukowe (P1–P4) współautorstwa doktorantki, opublikowane w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Uzyskane i przedstawione wyniki sfinansowano z projektu Sonata Bis 8, którego kierownikiem był promotor, a wykonawczynią mgr E. Klimek.

Rozprawa doktorska ma charakter eksperymentalny i koncentruje się na opracowaniu nowych metod katalitycznych opartych na połączeniach koordynacyjnych kobaltu do tworzenia wiązań Si–O oraz Si–N w reakcjach sprzęgania związków krzemoorganicznych. Tematyka ta wpisuje się w aktualny nurt badań z zakresu katalizy metaloorganicznej oraz nowoczesnej syntezy związków krzemu, gdzie szczególny nacisk kładzie się na wykorzystanie metali ziem rzadkich i metali przejściowych pierwszego szeregu jako alternatywy dla kosztownych i toksycznych katalizatorów opartych na metalach szlachetnych.

Struktura dysertacji mgr Eweliny Klimek spełnia formalne wymagania określone w obowiązujących przepisach w Polsce. Układ jest typowy, przejrzysty i zgodny ze standardami przyjętymi w eksperymentalnych rozprawach doktorskich. Składa się ona z wyraźnie wyodrębnionych części obejmujących streszczenia w językach polskim i angielskim, wprowadzenie do tematyki badań, jasno wydzielony cel pracy, przedstawienia najważniejszych wyników, wniosków i bibliografii. Ponadto w pracy są wykaz używanych skrótów (część z nich można pominąć, ponieważ są one powszechnie używane w piśmiennictwie chemicznym), życiorys naukowy doktorantki, zestawienie jej dorobku naukowego, deklaracje wkładu współautorów prac w ich powstanie oraz wydruki oryginalnych prac (P1–P4).

Podjęta przez doktorantkę tematyka ma istotne znaczenie zarówno poznawcze, jak i aplikacyjne. Związki krzemoorganiczne odgrywają kluczową rolę w chemii materiałowej, syntezie organicznej oraz przemyśle. Rozwój efektywnych, selektywnych i ekonomicznych metod tworzenia wiązań krzem–heteroatom pozostaje jednym z ważnych wyzwań współczesnej chemii. W tym kontekście zastosowanie katalizy kobaltowej jako narzędzia umożliwiającego prowadzenie reakcji w łagodnych warunkach, przy wysokiej chemoselektywności i ograniczeniu odpadów, należy uznać za kierunek badań w pełni zgodny z zasadami zielonej chemii.

Rozprawa została przygotowana w sposób zwięzły (bez nadmiernych „ozdobników językowych” podkreślających niezwykłość uzyskanych wyników), przejrzysty i logiczny. Część opisowa wprowadza czytelnika w zagadnienia związane z katalitycznym sprzęganiem hydrosilanów z nukleofilami tlenowymi i azotowymi, omawia aktualny stan wiedzy oraz uzasadnia podjęcie badań własnych.

Cel pracy został również zdefiniowany zwięźle i jednoznacznie. Na pierwszy rzut oka może wydawać się lakonicznych. W tym przypadku lakoniczność jest zaletą, pokazującą dojrzałość doktorantki w jasnym definiowaniu problemu naukowego. Głównym celem było opracowanie nowych, efektywnych układów katalitycznych opartych na połączeniach koordynacyjnych kobaltu do selektywnego sprzęgania związków krzemoorganicznych poprzez tworzenie wiązań krzem–heteroatom, przede wszystkim Si–O oraz Si–N. Badania obejmowały projektowanie katalizatorów, optymalizację warunków reakcji, rozszerzanie zakresu substratowego oraz analizę czynników decydujących o aktywności i chemoselektywności układów katalitycznych.

Zasadniczą część rozprawy stanowi cykl czterech publikacji (**P1–P4**), które dokumentują kolejne etapy rozwoju koncepcji badawczej dotyczącej zastosowania połączeń koordynacyjnych kobaltu w reakcjach dehydrogenacyjnego sprzęgania hydrosilanów. Prace te tworzą logiczną i spójną całość, od opracowania podstaw metodologicznych, poprzez rozszerzenie zakresu reakcji zastosowania katalitycznego. We wszystkich pracach przedstawionego cyklu rola doktorantki jest znacząca. A załączone oświadczenia współautorów nie pozostawiają wątpliwości w kwestii wkładu mgr E. Klimek w ich powstanie.

Publikacja **P1** stanowi punkt wyjścia całego cyklu i przedstawia opracowanie efektywnej metody katalitycznej umożliwiającej selektywne tworzenie wiązań Si–O poprzez dehydrogenacyjne sprzęganie hydrosilanów z alkoholami. W pracy wykazano, że odpowiednio zaprojektowane połączenia koordynacyjne kobaltu mogą działać jako wydajne i chemoselektywne katalizatory w reakcjach tradycyjnie

zdominowanych przez układy oparte na metalach szlachetnych. Doktorantka przeprowadziła w **P1** optymalizację warunków reakcji, analizując wpływ struktury katalizatora, rozpuszczalnika, temperatury oraz stosunku reagentów na wydajność procesu. Opracowana metodologia obejmuje zarówno alkohole pierwszo-, drugo-, jak i trzeciorzędowe, co podkreśla uniwersalność zaproponowanego podejścia. Istotnym osiągnięciem jest uzyskanie wysokiej selektywności katalizatora oraz brak konieczności stosowania dodatkowych aktywatorów. W moim subiektywnym odczuciu, przedstawione w **P1** wyniki mają na tyle istotne znaczenie, iż są wystarczającym osiągnięciem do uzyskania stopnia doktora. Pozostałe badania są już wartością dodaną, wzmacniającą wartość naukową pracy doktorskiej.

Publikacja **P2** jest rozwinięciem koncepcji przedstawionej w pracy **P1** i koncentruje się na kontrolowanym dehydrogenacyjnym sprzęganiu prowadzącym do syntezy związków zawierających wiązania Si–O–Si. W tej pracy skupiono się na opracowaniu metod umożliwiających selektywne sterowanie przebiegiem reakcji w zależności od stosunku reagentów oraz warunków katalitycznych, tak aby uzyskiwać produkty o zdefiniowanej architekturze. Doktorantka wykazała, że zaprojektowany układ katalityczny pozwala na zachowanie wysokiej chemoselektywności nawet w obecności konkurencyjnych centrów reaktywnych. Materiał uzupełniający (suplement) dokumentuje wiarygodność przedstawionych wyników.

W **P3** pokazano wyniki badań współautorstwa doktorantki obejmujące jako substraty zarówno aminy cykliczne, jak i acykliczne, a także układy zawierające dodatkowe grupy funkcyjne, wykazując zastosowanie zaproponowanego układu katalitycznego. Szczególnie istotnym osiągnięciem pracy jest udowodnienie, że zaprojektowany katalizator umożliwia selektywne tworzenie wiązań Si–N bez towarzyszących reakcji ubocznych, w tym niepożądaną hydrosililacji wiązań wielokrotnych, co ma duże znaczenie w kontekście ograniczonej chemoselektywności wielu klasycznych układów katalitycznych. Praca pokazuje również możliwość precyzyjnego sterowania reaktywnością hydrosilanów poprzez dobór warunków reakcji oraz struktury katalizatora, a uzyskane wyniki świadczą o stabilności układu oraz jego wysokiej funkcjonalnej elastyczności. Istotnym elementem jest tu próba interpretacji obserwowanej selektywności w kontekście proponowanego mechanizmu katalitycznego, zakładającego aktywację wiązania Si–H na centrum kobaltu i następny etap przeniesienia protonu połączony z utworzeniem wiązania Si–N. Publikacja **P3** pokazuje szeroki zakres zastosowań katalizy kobaltowej i stanowi ważne ogniwo łączące wcześniejsze badania nad sprzęganiem z nukleofilami tlenowymi z bardziej uniwersalnym podejściem do syntezy związków krzemoorganicznych.

Ostatnia praca z cyklu **P4** przedstawia wyniki badań nad wykorzystaniem połączeń koordynacyjnych kobaltu jako uniwersalnych katalizatorów w dehydrogenacyjnym sprzęganiu hydrosilanów z różnymi klasami nukleofilów. Mgr Ewelina Klimek wykazała, iż odpowiednio zaprojektowane katalizatory, zawierające jony kobaltu w strukturze, umożliwiają efektywne sprzęganie hydrosilanów zarówno z nukleofilami tlenowymi, jak i azotowymi, prowadząc do syntezy siloksanów, eterów krzemowych oraz aminokrzemianów w wysokich wydajnościach i przy zachowaniu bardzo dobrej chemoselektywności. Szczególnie istotne jest to, że reakcje te przebiegają w łagodnych warunkach, przy niskim dodatku katalizatora oraz bez konieczności stosowania dodatkowych aktywatorów. Pokazuje to, że opracowany układ spełnia jednocześnie kryteria efektywności syntetycznej i zgodności z zasadami zielonej chemii. Praca **P4** jest bardzo dobrym podsumowaniem prowadzonych eksperymentów i jednocześnie otwarcia nowych kierunków badań, wskazując możliwości dalszego rozwoju katalizy kobaltowej w chemii związków krzemu.

Na podstawie przedstawionych wyników badań zebranych w publikacjach można stwierdzić, iż doktorantka bardzo swobodnie posługuje się nowoczesnym warsztatem chemii metaloorganicznej i syntezy krzemoorganicznej. Pomimo bardzo wysokiego poziomu merytorycznego przedstawionych wyników badań można wskazać kilka elementów, które, w moim odczuciu, mogłyby zostać szerzej rozwinięte lub uzupełnione. Uwagi te mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na moją ogólną, bardzo pozytywną ocenę rozprawy:

(i) w niektórych fragmentach przydałoby się silniejsze odniesienie wyników do istniejących modeli mechanistycznych katalizy kobaltowej,

(ii) część danych w opracowaniu mogłaby zostać zestawiona w bardziej syntetycznej formie (np. tabele porównawcze aktywności katalizatorów),

(iii) jakie są ograniczenia opracowanych metodologii,

(iv) dodatkowym atrybutem wzmacniającym prowadzone badania byłyby obliczenia, np. DFT dla mechanizmów przedstawionych na rycinach 33 (s. 39), 42 (s. 47) i 48 (s. 55),

(v) czy rozważano zamianę centrum metalicznego na np. Ru(II/III) w proponowanych katalizatorach?

Rozdział 4 („Wnioski”) jest syntetycznym ujęciem najważniejszych rezultatów badań oraz wniosków płynących z pracy.

W dysertacji przytoczono obszerną literaturę (136 pozycji), obejmującą zarówno klasyczne prace fundamentalne, jak i aktualne publikacje z obszaru chemii organicznej, katalizy oraz chemii krzemu. Bibliografia została przygotowana starannie i zdecydowana większość prac jest krócej niż 10 lat w obiegu, co dowodzi aktualności podjętej tematyki.

Dorobek naukowy mgr Eweliny Klimek przedstawiony w rozprawie obejmuje współautorstwo w sumie 5 publikacji, w tym 4 w cyklu. Doktorantka jest współautorką 6 prezentacji konferencyjnych, w tym jednej ustnej. Ponadto kandydatka uczestniczyła w realizacji jednego projektu naukowego, kierowanego przez jej promotora oraz kierowała minigrantem doktoranckim przyznany z ID-UB UAM.

Chciałbym jeszcze raz podkreślić, iż praca została napisana starannie. Przedstawione ryciny, tabele, wykresy zostały opisane wyczerpująco. W takim opracowaniu znajdują się drobne błędy/uchybień. Ich liczba mieści się w normie tego typu opracowań. Z obowiązku recenzenta przytoczę dwa. Doktorantka nadmiernie używa rzeczownika „system”. Wydaje mi się, że zgrabniejsze byłoby przetłumaczenie tego rzeczownika z języka angielskiego na polski „układ”. Domyślam się, iż występująca w publikacjach p. Ewelina Szafoni to obecnie mgr Ewelina Klimek. W otrzymanych materiałach nie znalazłem wzmianki o zmianie nazwiska, ale założyłem, że to ta sama osoba.

Podsumowując, przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr Eweliny Klimek stanowi spójne, oryginalne i merytorycznie dojrzałe rozwiązanie istotnego problemu naukowego z zakresu katalizy metaloorganicznej oraz chemii związków krzemoorganicznych. Zaprezentowane przez doktorantkę wyniki badań mają znaczenie poznawcze i aplikacyjne, wpisujące się w aktualne trendy chemii i pokazujące możliwości dalszego rozwoju metod syntezy związków krzemoorganicznych. Pomimo wskazanych przeze mnie drobnych uwag o charakterze dyskusyjnym, stwierdzam, iż rozprawa spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z obowiązującymi przepisami ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. 2024 poz. 1571 z późn. zm.). Wnoszę o dopuszczenie mgr Eweliny Klimek do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora. Biorąc pod uwagę aktualność tematyki oraz wysoki poziom merytoryczny przedstawionych wyników badań, uważam, że rozprawa reprezentuje poziom, wyraźnie przekraczający standardowe wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM o **wyróżnienie** niniejszej rozprawy doktorskiej. Uzasadnienie stanowi załącznik do recenzji.