

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr  
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów  
Zakład Technologii Chemicznej  
ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław  
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

Wrocław, 09.08.2022 r.

**RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej Pana mgr. Macieja Skrodzkiego  
pt. „Cobalt(II) complexes with Schiff base ligands as new pre-catalysts for hydrosilylation of  
alkenes and alkynes”**

Praca doktorska p. mgr. Macieja Skrodzkiego została przygotowana pod opieką Pana prof. dr. hab. Piotra Pawlucia w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej w Wydziale Chemii oraz w Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Rozprawa wpisuje się w prace z sukcesem prowadzone przez Zespół prof. Pawlucia i dotyczy nowatorskiego projektowania komponentów układów katalitycznych dla reakcji hydrosililowania nienasyconych związków organicznych. Ze względu na fakt, że hydrosililowanie należy bez wątpienia do jednych z najważniejszych procesów przemysłowych, temat uważam za ważny, aktualny i z wyraźnym potencjałem aplikacyjnym.

Rozprawa doktorska została przygotowana w języku angielskim w formie monotematycznego cyklu publikacji naukowych opatrzonej rzetelnym komentarzem. W skład cyklu wchodzi 4 artykuły opublikowane w latach 2018 – 2022 w renomowanych czasopiśmie z listy *Journal Citation Reports (JCR)*, tj. w *Applied Catalysis A: General* (wydawnictwo Elsevier,  $IF_{2021} = 5,732$ ), *Organic Letters* (American Chemical Society,  $IF_{2021} = 6,072$ ), *Journal of Catalysis* (Elsevier,  $IF_{2021} = 8,047$ ) i *Dalton Transactions* (Royal Society of Chemistry,  $IF_{2021} = 4,569$ ). Zatem wyniki badań zostały opublikowane w wiodących wydawnictwach i w znakomitych czasopiśmie o sumarycznym wskaźniku *impact factor* równym 24,420, co daje średnią 6,105 na pracę. Taka strategia publikacyjna jest gwarancją, że artykuły przeszły przez wymagający system recenzencki, a mnie pozostaje krótki komentarz z uwypukleniem najważniejszych, w moim odczuciu, wyników.

W pracy opublikowanej w *Applied Catalysis A: General* (**2020**, 602, 117665) opisano syntezę stabilnych w warunkach laboratoryjnych prekatalizatorów na bazie związków koordynacyjnych kobaltu(II) z szeregiem ligandów o strukturze zasad Schiffa. Pięciokoordynacyjny kompleks chlorku kobaltu(II) z ligandem na bazie benzimidazolu/2H-imidazolu, aktywowany trietyloborowodorkiem litu, wykazał dobrą aktywność katalityczną w reakcji hydrosililowania winyloarenów za pomocą pierwszo- i drugorzędowych silanów. Łagodne warunki reakcji, niskie stężenie katalizatora i wysoka selektywność to cechy



## WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr  
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów  
Zakład Technologii Chemicznej  
ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław  
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

wyróżniające ten układ. Warty odnotowania jest również fakt, że nie obserwowano w tych warunkach konkurencyjnej redystrybucji silanów, ani dehydrogenującego silylowania olefin. Inną wartością dodaną jest obserwacja, że pozornie podobne motywy koordynacyjne niekoniecznie prowadzą do związków izostrukuralnych, co jest ważnym spostrzeżeniem przy projektowaniu tego typu układów.

Dodatkowo, w artykule opublikowanym w *Organic Letters* (**2021**, 23, 663 – 667) podobny, co wyżej opisany układ, okazał się efektywnym katalizatorem w regioselektywnym hydrosilylowaniu alkinów w obecności pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych silanów. Cechą wyróżniającą badanego układu katalitycznego jest bardzo wysoka selektywność wobec tworzących się produktów  $\alpha$ -hydrosilylowania. Ponadto, jednoznacznie dowiedziono, że możliwość zastosowania trzeciorzędowego silanu czyni go bardziej uniwersalnym niż w przypadku wcześniej opisanych układów katalitycznych bazujących na związkach koordynacyjnych kobaltu(II) z ligandami 3N-donorowymi.

Z kolei, w pracy opublikowanej w *Journal of Catalysis* (**2022**, 441, 116 – 121) opisano syntezę stabilnego prekatalizatora na bazie pięciokoordynacyjnego chlorku kobaltu(II) zawierającego pirymidynę/2H-imidazol jako ligand. Jego aktywacja za pomocą trietyloborowodorku litu w reakcji hydrosilylowania alkilo- i arylopodstawionych terminalnych alkinów zgodnie z regułą Markownikowa za pomocą nie tylko drugo- i trzeciorzędowych silanów, ale również fenylosilanu, wykazała wysoką aktywność katalityczną badanego układu.

Ciekawą pracą jest również artykuł opublikowany na łamach *Dalton Transactions* (**2018**, 47, 5948 – 5951), w którym opisano aktywność trietyloborowodorku sodu, który powszechnie jest używany jako czynnik redukujący, jako pierwszego w literaturze przykładu katalizatora zastosowanego w reakcji dehydrogenującego silylowania wiązania C(sp)-H. Opisane reakcje funkcjonalizowanych alkinów z aromatycznymi hydrosilanami i hydrosiloksanami przebiegały z dużą selektywnością w kierunku tworzących się odwodornionych produktów. Jednocześnie, autorzy nie obserwowali ubocznej reakcji konkurencyjnego hydrosilylowania terminalnego alkinu. Stąd odkrycie to uważam za niezwykle, ponieważ metodologię tę można z powodzeniem zastosować w syntezie alkiynylosilanów zawierających ugrupowania SiH<sub>2</sub>Ph i SiHPh<sub>2</sub>, asymetrycznie podstawionych bis(silylo)etynow i alkiynylosiloksanów, które są stosowane jako substraty w reakcjach krzyżowego sprzęgania.

Powyższe prace opisują ważną reakcję hydrosilylowania stosowaną w syntezie i modyfikacji związków krzemoorganicznych, ale również ciekawą z punktu widzenia procesów przemysłowych. Doktorant podjął się badania układów na bazie związków koordynacyjnych kobaltu(II) i wykazał, że stanowią one realną konkurencję dla powszechnie stosowanych

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr  
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów  
Zakład Technologii Chemicznej  
ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław  
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

związków platyny od których powoli się odchodzi. Powodem tego są rosnące ceny surowca, ale również polityka zrównoważonego rozwoju związana z oceną cyklu życia (z ang. *Life Cycle Assessment, LCA*) związanego chociażby ze zmniejszającymi się zasobami platyny na świecie. Stąd opisane w dysertacji związki kobaltu(II) stanowią ciekawą z punktu widzenia otoczenia koordynacyjnego metalu, wydajną i tańszą alternatywę dla tego ważnego procesu. Prace Doktoranta pokazały, że dostarczył nam ciekawych pomysłów stanowiących dobry początek w kierunku zastąpienia powszechnie stosowanych układów katalitycznych w procesie hydrosilowania.

Na pozostały dorobek naukowy Doktoranta składają się 3 artykuły opublikowane w *ACS Catalysis* (American Chemical Society,  $IF_{2021} = 13,700$ ), *Catalysts* (MDPI,  $IF_{2021} = 4,501$ ) i *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (Elsevier,  $IF_{2021} = 5,062$ ). Są to prace prezentujące bardzo ciekawe badania z zakresu katalizy, na światowym poziomie i z wyraźnym udziałem Kandydata. Ponadto, mgr Skrodzki jest kierownikiem grantu Preludium z Narodowego Centrum Nauki (nr rej. 2019/33/N/ST4/00049) oraz był wykonawcą w grantcie OPUS NCN (nr rej. 2016/23/B/ST5/00177). Kandydat odbył również kilka krótkoterminowych staży, m.in. w University of Edinburgh, Scotland w grupie prof. S. P. Thomasa, w Centra Tecnologic de la Quimica de Catalunya, Espania w grupie prof. B. Tylkowskiego oraz w Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, France pod opieką prof. F. Monniera. Mgr Skrodzki był również aktywnym uczestnikiem na 21 konferencjach naukowych, prezentując komunikaty ustne (15) oraz prezentacje plakatowe (8), które odbyły się we Francji, Portugalii, Włoszech i Polsce. Na konferencji *19th International Symposium on Silicon Chemistry / 10th European Silicon Days*, która odbyła się w Tuluzie we Francji, zdobył nagrodę za najlepszą prezentację plakatową. Był również beneficjentem stypendium projakościowego Rektora UAM w Poznaniu. Z powyższego opisu widać, że wybór Promotora, jak i miejsca pracy był strzałem w dziesiątkę. Jestem również przekonany, że i sam Promotor jest ukontentowany tą współpracą.

Reasumując, przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgr. Macieja Skrodzkiego została zrealizowana na najwyższym światowym poziomie. W związku z tym, bez żadnych wątpliwości stwierdzam, że poziom dysertacji zdecydowanie przekracza wszystkie wymogi i warunki określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” oraz w §5 ust. 1 „Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora” (Dz. U. z 2018 r. poz. 261) oraz na podstawie art. 179 ust. 1 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. „Przepisy wprowadzające ustawę –

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr  
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów  
Zakład Technologii Chemicznej  
ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław  
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce" (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669) stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora nauk chemicznych i z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Pracę doktorską Pana mgr. Macieja Skrodzkiego oceniam jako wyróżniającą. Fakt ten wynika z wysokich standardów, jakie panują w grupie badawczej kierowanej przez prof. Piotra Pawlucia, do których Doktorant w pełni dostosował się. Praca jest na bardzo wysokim poziomie merytorycznym oraz zawiera elementy nowości naukowej. Ponadto, dotychczasowy dorobek naukowy Kandydata jest bez wątpienia wyróżniający i zdecydowanie odbiegający od średniej krajowej. W związku z tym, z pełnym przekonaniem zwracam się z wnioskiem do Rady Dyscypliny Naukowej – Nauki Chemiczne UAM w Poznaniu o rozważenie wyróżnienia przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej. Przemawia za tym materiał zawarty w dokumentacji, ale przede wszystkim światowy poziom prowadzonych badań i portfolio Kandydata.