

Recenzja

dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego dr Krzysztofa Kucińskiego w związku z postępowaniem habilitacyjnym prowadzonym przez Radę Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Po zapoznaniu się z materiałami przewodu habilitacyjnego oraz dorobkiem naukowym Pana dr Krzysztofa Kucińskiego, jestem głęboko przekonany, że wniosek o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne, zainteresowanego jest w pełni uzasadniony, co w dalszej części recenzji będę starał się uzasadnić.

Pan Krzysztof Kuciński ukończył studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w roku 2014 uzyskując stopień mgr chemii. W roku 2018 na podstawie dysertacji pt. „Reaktywność tioli w reakcjach addycji i sprzęgania z nienasyconymi związkami organicznymi i metaloidoorganicznymi (Si, Ge, B)” (promotor: Grzegorz Hreczycho) oraz przeprowadzonego postępowania kwalifikacyjnego Rada Wydziału Chemicznego Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu nadała Panu Krzysztofowi Kucińskiemu stopień doktora nauk chemicznych w dyscyplinie chemia.

Po uzyskaniu stopnia doktora Habilitant w roku 2019 został zatrudniony na etacie adiunkta w macierzystej uczelni, na którym to etacie pracuje do dnia dzisiejszego.

W dniu 15 listopada 2022 roku Pan dr Krzysztof Kuciński za pośrednictwem Rady Doskonałości Naukowej zwróciła się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przeprowadzenie postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne, prezentując osiągnięcie naukowe będące podstawą ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego pt. „Synteza związków zawierających wiązanie metaloid - niemetal na drodze reakcji addycji lub sprzęgania z użyciem reagentów

metaloidoorganicznych” – opartych o cykl dwunastu artykułów naukowych opublikowanych w latach 2019 – 2022, w czasopismach znajdujących się w bazie JCR

Zainteresowania naukowe kandydata do stopnia naukowego doktora habilitowanego koncentrują się w obrębie chemii, syntezy oraz właściwości związków krzemo, germano i boroorganicznych, w tym:

- badania dotyczące syntezy związków zawierających w swej konstytucji wiązanie Si-O
- badania dotyczące katalitycznych reakcji hydroborowania i hydrosililowania aldehydów i ketonów
- synteza związków zawierających w swej konstytucji wiązanie krzem – węgiel; siarka, selen; azot

Wielościennie oligomeryczne silseskwiksany (POSS)) stanowią jedną z bardzo często badanych grup wśród związków krzemu. Wzbudzają one wiele uwagi ze względu na ich unikalne cechy i możliwość ich zastosowania jako prekursorów nanokompozytów. Dlatego też nowe metody syntezy i funkcjonalizacji POSS, a także ich zastosowanie w chemii materiałów, są kluczową częścią obecnych badań naukowych w tej dziedzinie.

Habilitant zademonstrował, że dostępny na rynku i stabilny rutenowy dodekakarboonylowy katalizator ($Ru_3(CO)_{12}$) umożliwia bardzo wydajną i wygodną metodę syntezy funkcjonalizowanych silseskwiksanów (SQ) zawierających grupę siloksanu (Si-O-Si) poprzez dehydrogenacyjne sprzężenie POSS-silanoli z hydrosilanami. Co więcej pokazano, że otrzymane w tej procedurze silseskwiksany posiadające w swej konstytucji wiązanie Si-H umożliwiają w jednoetapowej procedurze funkcjonalizację na drodze O-sililowania jak również hydrosililowania układów C=C i C=N.

W toku dalszych badań opracowano prostą i bardzo praktyczną bezkatalityczną metodę O-sililowania silanoli za pomocą dostępnych na rynku disilazanów. W przypadku wielościennych oligomerycznych POSS silanoli konieczne było użycie katalitycznych ilości taniego $Bi(OTf)_3$ jako katalizatora. Ta wydajna procedura, wolna od chlorowodoru, obejmuje syntezę szerokiej gamy ważnych pochodnych krzemoorganicznych, takich jak niesymetryczne disiloksany i funkcjonalizowane silseskwiksany. Kolejno habilitant zaproponował oryginalną metodę syntezy di-, tri i tetra siloksanów, germanosiloksanów oraz borasiloksanów, stosując 2-metyloallilowe pochodne krzemu, germanu lub boru jako substraty oraz Amberlyst-15 jako bardzo efektywnego katalizator. Co

więcej, w konkretnej publikacji autorzy przedstawiają bardzo prawdopodobny mechanizm tej przemiany.

Etery sililowe są bardzo chętnie stosowane jako ochrona funkcji hydroksylowej m. in. w syntezie organicznej. Istnieje kilka znanych metod syntezy tej klasy połączeń, począwszy od klasycznej kondensacji między alkoholami i halosilanami a skończywszy na reakcjach sprzęgania katalitycznego z hydro-, winylo- lub allilosilanami, a ostatnio także z mrowczanami sililowymi. Jednakże wszystkie te metody posiadają konkretne wady. W tym kontekście Habilitant podjął wyzwanie zaproponowania nowej oryginalnej metody syntezy tych połączeń. W toku badań wykazał, że bis(trimetylosililo)-acetylen jest doskonałym środkiem sililującym. Co ciekawe zademonstrowano, że nawet tert-butyloдимetylosililoacetylen jest również środkiem sililującym. Ta innowacyjna metoda realizowana wobec katalitycznych ilości KHMDS okazała się bardzo wydajną procedurą sililowania alkoholi, fenoli jak i silanoli. W tym miejscu należy podkreślić, że w opracowanej metodzie obok produktu sililowanego powstaje acetylen co zdecydowanie ułatwia izolację tego pierwszego. Ponadto Habilitant wykorzystał bis(trimetylosililo)acetylen do sililowania terminalnych alkinów wobec bis(trimetylosililo)amidku potasu. W toku tych badań przeprowadzono sililowanie szerokiej gamy 30-tu terminalnych alkinów z bardzo wysokimi wydajnościami.

Sukcesy Habilitanta związane z zastosowaniem bis(trimetylosililo)acetyleny w syntezie szerokiej gamy związków krzemu były zapewne powodem zainteresowania się problematyką sililowania amin. Opracowana została oryginalna metodyka sililowania pierwszorzędowych amin aromatycznych i heteroaromatycznych bis(trimetylosililo)acetylenem wobec katalitycznych ilości bis(trimetylosililo)amidku potasu. Obserwacje, że aminy alifatyczne, jak również N-metyloanilina nie ulegają sililowaniu w opracowanej procedurze a ponadto wykazano, że tert-butanolan potasu również katalizuje badaną przemianę skłoniły habilitanta do zaproponowania prawdopodobnego mechanizmu badanej reakcji gdzie pierwszym etapem jest oderwanie protonu z grupy aminowej i pentakoordynacyjny stan przejściowy. Ponadto eksperyment z udziałem TEMPO wykluczył mechanizm rodnikowy.

Tą część rozprawy habilitacyjnej, dotyczącą eksploracji bis(trimetylosililo)acetyleny, recenzent subiektywnie uważa za najciekawszą.

Ponadto w toku prowadzonych badań opracowano nową katalityczną metodę funkcjonalizacji silanoli za pomocą wodorosilanów w obecności bis(trimetylosililo)amidku potasu.

Kolejnym zagadnieniem, którym zajmował się dr Krzysztof Kuciński było sililowanie tioli. Powszechnie stosowaną metodą syntezy tioeterów sililowych jest reakcja soli tioli z

chlorosilanami, która jednak posiada szereg niedogodności. Ponadto w literaturze chemicznej znanych jest szereg metod syntezy tego typu połączeń polegających na reakcji tioli z wodorosilanami lub allilosilanami wobec katalizatorów metali przejściowych. Te z kolei metody poza przykrym zapachem tioli, charakteryzują się ograniczonym dostępem substratów. W kontekście wcześniej zdobytych doświadczeń Habilitant zaproponował oryginalną metodę syntezy tioeterów siliowych w reakcji disulfidów z wodorosilanami wobec stabilnego rutenowego dodekakarbylowego katalizatora $[Ru_3(CO)_{12}]$. Na uwagę zasługuje fakt, że był to pierwszy przypadek w literaturze chemicznej zastosowania disulfidów w syntezie tioeterów siliowych. Zakres stosowalności opracowanej metody zaprezentowano na 20-tu przykładach przy wydajnościach od 85 do 97%. W kolejnym etapie opracowaną strategię zastosowano z powodzeniem do syntezy germanotioeterów. Co więcej, Habilitant zademonstrował, że opracowaną procedurę udało się z powodzeniem zastosować do siliowania jak również germanylowania difenylodiselenidu z wydajnościami 86-88%. W roku 2018 zespół prof. G. Hreczycho, którego członkiem jest dr Krzysztof Kuciński, opracował oryginalną procedurę hydroborowania pinakolborem szeroką gamę aldehydów aromatycznych posiadających w swej konstytucji zarówno podstawniki elektronodonorowe jak i elektroakceptorowe oraz aldehydy alifatyczne, w warunkach bezkatalitycznych oraz bezrozpuszczalnikowych w temperaturze pokojowej (H. Stachowiak, J. Kaźmierczak, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Green Chem.*, 2018, **20**, 1738). Co więcej autorzy w tej publikacji pokazali, że w tych warunkach hydroborowaniu ulegają jedynie aldehydy. Innymi słowy w opisanych warunkach można selektywnie zredukować funkcję aldehydową wobec funkcji ketonowej. Nawiasem mówiąc rok później grupa Li Xu and Pak-Hing Leung ogłasza, że w warunkach opisanych przez zespół prof. G. Hreczycho, jednakże w temp. 80 – 140 °C efektywnie ulegają hydroborowaniu również ketony (Weifan Wang, Man Luo, Weiwei Yao, Mengtao Ma, Sumod A. Pullarkat, Li Xu and Pak-Hing Leung, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 10744).

Dysponując wysoko zadawalającymi wynikami eksperymentów hydroborowania związków karbylowych, habilitant zdecydował dopracować warunki tego procesu w warunkach wymagań tzw. zielonej chemii. W kolejnym etapie badań opisano katalityczną metodę redukcji ketonów oraz aldehydów, pinakolborem w obecności katalitycznych ilości trietyloborowodoru litu ($LiHBEt_3$). Ta nowa procedura charakteryzuje się łagodnymi warunkami reakcji, bez konieczności stosowania atmosfery gazu obojętnego i proces można prowadzić bez rozpuszczalnika. Co więcej, powstający w pierwszym etapie estry boronowe, bez izolacji, łatwo można przeprowadzić w odpowiednie alkohole na drodze alkalicznej

hydrolizy; cały proces gwarantuje bardzo wysokie wydajności alkoholi. W kolejnym etapie tych badań wykazano, że w badanych procesach trietyloborowodorek litu może być efektywnie zastąpiony tanim fluorkiem potasu.

W tym miejscu należy podkreślić, że w przeciwieństwie do preferencji recenzenta najczęściej cytowaną publikacją współautorstwa dr Krzysztofa Kucińskiego jest „Catalyst-free and solvent-free hydroboration of aldehydes” *Green Chem.*, 2018, 20, 1738 (Web of Science 13.03.2023)

Na ogólny dorobek naukowy dr Krzysztofa Kucińskiego składa się 37 oryginalnych publikacji naukowych (w tym po doktoracie 19), które były cytowane 331 razy bez autocytowań, w tym dwa bardzo ważne artykuły przeglądowe (Web of Science na dzień 13.03.2023) a Indeks Hirscha wynosi 15.

Ponadto Habilitant jest współautorem rozdziału „ Electrochemical Fluoroalkylation” w *Science of Synthesis* oraz 14 patentów. Wyniki swoich badań prezentował na wielu naukowych konferencjach tak krajowych jak i międzynarodowych.

Wszystkie publikacje dorobku naukowego dr Krzysztofa Kucińskiego to prace wieloautorskie, gdzie dr Krzysztof Kuciński bardzo często występuje jako pierwszy lub korespondencyjny autor. Ponadto materiał przewodu habilitacyjnego zawiera dokładny opis wkładu własnego habilitanta w 12 publikacjach przewodu. Co więcej, w tych 12-tu publikacjach składających się na rozprawę habilitacyjną pt. „Synteza związków zawierających wiązanie metaloid -niemetal na drodze reakcji addycji lub sprzęgania z użyciem reagentów metaloidoorganicznych” dr Krzysztof Kuciński występuje jako autor korespondencyjny, co jednoznacznie świadczy o znaczącym jego udziale w tych badaniach.

Dr Krzysztof Kuciński występował w czterech projektach badawczych jako kierownik a w trzech jako wykonawca projektu. Ponadto Habilitant odbył szereg staży naukowych w tym m. in. na Uniwersytecie w Getyndze, CNR Florencja, Uniwersytet Kraju Basków San Sebastian,

W zakresie działalności dydaktycznej dr Krzysztof Kuciński sprawował opiekę nad trzema realizowanymi pracami magisterskimi oraz trzema pracami licencjackimi. Ponadto prowadził proseminaria z chemii nieorganicznej oraz zajęcia laboratoryjne z syntezy nieorganicznej.

Habilitant był laureatem wielu nagród i stypendiów w tym m. in. Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla wybitnych młodych naukowców.

Podsumowanie

Jako podsumowanie oceny materiałów dotyczących przewodu habilitacyjnego dr Krzysztofa Kucińskiego przedstawiam poniżej zestawienie pozytywnych i negatywnych wniosków z tej oceny.

Po stronie pozytywów należy uwzględnić:

1. Niezmiernie aktualny i ważny temat działalności naukowej
2. Znaczące powiększenie dorobku naukowego po uzyskaniu stopnia naukowego doktora (z 17 przed doktoratem do 19 po doktoracie).
3. Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora opublikował 19 prac w czasopismach z tzw. Listy Filadelfijskiej o wysokiej wartości IF (Web of Science 13.03.2023)
4. Habilitant występował w 4 projektach badawczych jako kierownik i w 3 jako wykonawca projektu
5. Wyniki badań naukowych habilitanta posiadają znaczący bagaż nowości naukowej a ponadto posiadają ogromny potencjał aplikacyjny
6. Kandydat do stopnia naukowego doktora habilitowanego wykazał, że potrafi zdobywać środki finansowe na swoje badania
7. Habilitant posiada wyjątkową zdolność nawiązywania współpracy z ośrodkami naukowymi tak w kraju jak i za granicą

Po stronie elementów negatywnych:

BRAK

Uwaga językowa!

Habilitant tak w autoreferacie jak i w opisie wkładu własnego w prezentowanych publikacjach, używa słowa „*zsyntetyzowanie; zsyntetyzowałem*”. W języku polskim nie ma bezokolicznika *zsyntetyzować* zamiast tego: otrzymałem, przeprowadziłem syntezę itp.

Konkluzja

Na podstawie wnikliwej analizy przedłożonego cyklu 12 publikacji stanowiących osiągnięcia naukowe będące podstawą ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego pt.

„Synteza związków zawierających wiązanie metaloid -niemetal na drodze reakcji addycji lub sprzęgania z użyciem reagentów metaloidoorganicznych” oraz całości dorobku naukowego Habilitanta, jak również Jego dorobku dydaktycznego i organizacyjnego, jednoznacznie

stwierdzam, że dr Krzysztof Kuciński spełnia wszystkie warunki dla nadania Mu stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne, określone w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. 2022 poz. 574 art. 219) .

Pan dr Krzysztof Kuciński zdecydowanie powiększył swój dorobek naukowy w okresie po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych. Realizował oryginalny, innowacyjny program badawczy o znacznym potencjale aplikacyjnym.

W subiektywnej ocenie recenzenta do najważniejszych osiągnięć tego programu badawczego należy zaliczyć szeroko zakrojone badania zastosowania bis(trimetylosililo)acetylenu w syntezie chemicznej.

Biorąc pod uwagę wszystkie wyżej przedstawione argumenty z głębokim przekonaniem stawiam wniosek do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o nadanie Panu dr Krzysztofowi Kucińskiemu stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Adam Mickiewicz', with a large, stylized flourish extending from the left side.