



UNIWERSYTET  
MIKOŁAJA KOPERNIKA  
W TORUNIU  
Wydział Chemii



UCZELNIA  
BADAWCZA  
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

Dr hab. Zbigniew Rafiński, prof. Uczelni  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu  
Gagarina 7  
87-100 Toruń  
e-mail: payudo@chem.umk.pl

Toruń, 31.08.2024

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Wincenciuk  
z tytułem**  
**„Witamina B<sub>12</sub> jako efektywny katalizator fotochemicznych funkcjonalizacji olefin”**  
przedstawionej Radzie Naukowej Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii  
Nauk w Warszawie w celu uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pani mgr Aleksandry Wincenciuk przygotowana pod kierunkiem Prof. dr hab. Doroty Gryko, dotyczy zastosowania witaminy B<sub>12</sub> jako naturalnego katalizatora w procesach fotochemicznych funkcjonalizacji olefin. Badania wpisują się w współczesne trendy zielonej chemii, minimalizując negatywny wpływ przemysłu chemicznego na środowisko, co stanowi istotny wkład w rozwój ekologicznych procesów chemicznych.

W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie wykorzystaniem witaminy B<sub>12</sub> w fotokatalizie, głównie ze względu na jej unikalne właściwości katalityczne i możliwość prowadzenia reakcji w łagodnych, i przyjaznych dla środowiska warunkach. Praca mgr Wincenciuk wpisuje się w ten nurt, rozwijając innowacyjne metody syntezy organicznej z użyciem witaminy B<sub>12</sub> jako naturalnego katalizatora. Dzięki swoim specyficznym cechom, zyskuje znaczenie jako naturalny katalizator w reakcjach fotochemicznych, w



których światło służy jako źródło energii. Wykorzystanie witaminy B<sub>12</sub> jako katalizatora w fotochemii wpisuje się w szerszy trend dążenia do bardziej zrównoważonych i ekologicznych procesów chemicznych, które minimalizują użycie toksycznych metali i agresywnych reagentów. Witamina B<sub>12</sub>, jako kofaktor w licznych enzymatycznych reakcjach rodnikowych, posiada potencjał do zastąpienia bardziej konwencjonalnych katalizatorów, co otwiera nowe możliwości w syntezie organicznej. Dalsze badania w tym obszarze mogą przyczynić się do odkrycia nowych, bardziej efektywnych i zrównoważonych procesów chemicznych, co jest kluczowe dla przyszłości chemii organicznej. Praca doktorska Pani Wincenciuk wyraźnie wpisuje się w aktualne i ważne kierunki badań w chemii organicznej.

Rozprawa jest napisana w formie spójnego tematycznie zbioru trzech artykułów naukowych, z czego dwa są oryginalnymi publikacjami, a trzeci artykułem przeglądowym, opublikowanymi w renomowanych czasopismach, takich jak *Synthesis* i *Journal of the American Chemical Society*. Załączone oświadczenia współautorów publikacji wskazują na Jej istotny wkład w realizację opisywanych zadań badawczych.

Rozprawa doktorska została przedstawiona na 66 stronach nie licząc artykułów naukowych będących podstawą oceny dysertacji. Opatrzona jest streszczeniem zarówno w języku polskim jak i angielskim, wprowadzeniem do tematyki, które jest w istocie motywem literaturowym dla przedstawionego dalej celu i zakresu pracy oraz omówienia wyników badań. Całość stała dopełnia podsumowanie, wykaz publikacji oraz opis działalności naukowo-badawczej. Część literaturowa pracy doktorskiej mgr Aleksandry Wincenciuk jest podzielona na cztery główne sekcje, które tworzą logiczną i spójną strukturę, pozwalającą na systematyczne zaprezentowanie wiedzy na temat witaminy B<sub>12</sub> oraz jej zastosowań w fotokatalizie. Wprowadzenie rozpoczyna się od szerokiego kontekstu ekologicznych trendów w chemii, z naciskiem na zieloną chemię i



ograniczenie szkodliwych dla środowiska metod syntetycznych, co stanowi dobrą podstawę dla zrozumienia znaczenia badań nad naturalnymi katalizatorami, takimi jak witamina B<sub>12</sub>. Dalej szczegółowo omawia budowę witaminy B<sub>12</sub> oraz jej właściwości katalityczne, skupiając się na jej formach aktywnych, takich jak Co(I) i Co(II), oraz ich znaczeniu w reakcjach rodnikowych. Przedstawione są także różne formy witaminy B<sub>12</sub> oraz ich wpływ na rozpuszczalność i aktywność katalityczną. Ta część stanowi solidne tło do zrozumienia, dlaczego witamina B<sub>12</sub> może być efektywnym katalizatorem w reakcjach fotochemicznych. Kolejny podrozdział skupia się na witaminie B<sub>12</sub> jako katalizatorze w szerokim zakresie reakcji chemicznych, takich jak addycje do wiązań nienasyconych, dehalogenowanie, dimeryzacje, reakcje przegrupowań oraz przemiany z udziałem innych katalizatorów (dual catalysis). Taki podział pozwala na uporządkowane przedstawienie zastosowań witaminy B<sub>12</sub>, ilustrując jej wszechstronność jako katalizatora. Przegląd literatury w tej części jest szczegółowy i dobrze dobrany, ukazując zarówno mechanizmy reakcji, jak i praktyczne zastosowania, co pomaga zrozumieć potencjał tej witaminy w różnorodnych kontekstach chemicznych. Ostatnia część poświęcona jest zastosowaniu witaminy B<sub>12</sub> w środowisku wodnym i micelarnym, co jest istotnym aspektem badań nad bardziej ekologicznymi metodami syntezy. Autorka przybliży wcześniejsze badania, które wykazały możliwość wykorzystania witaminy B<sub>12</sub> w takich warunkach, oraz podkreśla istniejące wyzwania związane z jej hydrofilowymi właściwościami. To podejście dobrze przygotowuje grunt pod dalsze badania własne autorki i pokazuje, jakie luki w wiedzy istnieją w tej dziedzinie.

Część poświęcona wynikom własnym doktorantki skupia się na zastosowaniu witaminy B<sub>12</sub> jako katalizatora w fotokatalitycznych reakcjach funkcjonalizacji olefin, z naciskiem na rozwój przyjaznych dla środowiska metod syntezy. Prace te odpowiadają na kilka



kluczowych pytań badawczych: Czy witamina B<sub>12</sub> może skutecznie zastąpić toksyczne metale przejściowe jako katalizator w reakcjach cyklizacji olefin? Jakie jest znaczenie środowiska micelarnego dla efektywności i selektywności reakcji fotokatalitycznych? Jakie są ograniczenia i możliwości modyfikacji układów reakcyjnych w kontekście syntezy związków o znaczeniu biologicznym i przemysłowym?

### **Podział części badawczej i jej treść:**

- 1. Zastosowanie witaminy B<sub>12</sub> w reakcji podwójnej funkcjonalizacji olefin** - Część ta szczegółowo omawia eksperymenty związane z cyklizacją bromoolefin i ich tandemową funkcjonalizacją z użyciem reakcji typu Giesego. Wyniki pokazały, że witamina B<sub>12</sub> może być skutecznym katalizatorem tych procesów, prowadząc do uzyskania pochodnych pirolidynowych i piperidynowych w sposób selektywny. Badania wykazały także, że zmieniając warunki reakcji, można kontrolować przebieg i produkty reakcji, co jest istotnym osiągnięciem z punktu widzenia projektowania selektywnych metod syntezy.
- 2. Wpływ środowiska micelarnego na fotokatalityczne reakcje witaminą B<sub>12</sub>** - Druga część badań koncentruje się na zastosowaniu wodnych roztworów micelarnych jako środowiska reakcyjnego. Badania wykazały, że micelarne środowisko może znacząco poprawiać wydajność i selektywność reakcji katalizowanych przez witaminę B<sub>12</sub>. Przeprowadzone analizy NMR oraz obliczenia teoretyczne wskazują, że umiejscowienie reagentów na granicy faz woda-micela odgrywa kluczową rolę w efektywności procesów katalitycznych. Wyniki te stanowią ważny wkład w zrozumienie, jak właściwości fizykochemiczne środowiska reakcyjnego wpływają na przebieg reakcji chemicznych.



Dobór materiału badawczego i przedstawionych wyników jest bezpośrednio związany z tematyką pracy i jasno ilustruje potencjał witaminy B<sub>12</sub> jako zielonego katalizatora. Wyniki są prezentowane w sposób przemyślany i systematyczny, co świadczy o dobrej znajomości tematu przez doktorantkę oraz jej zdolności do przeprowadzenia kompleksowej analizy wpływu różnych czynników na przebieg reakcji. Część badawcza nie tylko wprowadza nowe rozwiązania do dziedziny fotokatalizy, ale także wyraźnie zaznacza wyzwania i obszary wymagające dalszych badań, co dodaje wartości badawczej i praktycznej całej pracy. Przedstawione badania są logicznie powiązane z wcześniejszą częścią literaturową, co umożliwia płynne przejście od teorii do eksperymentów, ułatwiając czytelnikowi zrozumienie kontekstu i znaczenia omawianych badań. Z obowiązku recenzenta, oraz z powodu własnej ciekawości badawczej, lektura artykułów składających się na rozprawę nasunęła mi kilka pytań:

- Złożoność układów micelarnych - może utrudniać kontrolę i powtarzalność reakcji w większej skali i czy ewentualnie prowadzono badania w większej skali w środowisku micelarnym, jeśli tak to jak wyglądała wydajność i selektywność reakcji?
- Czy badano stabilność witaminy B<sub>12</sub> w długoterminowych eksperymentach fotochemicznych. Jakie są wyzwania związane z fotodegradacją witaminy B<sub>12</sub> w warunkach reakcji.
- Czy przeprowadzono badania nad możliwością recyklingu witaminy B<sub>12</sub> jako katalizatora w opracowanych reakcjach?

Po zapoznaniu się z pracami oryginalnymi zawartymi w rozprawie oraz ich streszczeniami, stwierdzam, że stanowią one spójną i logiczną całość pod względem



merytorycznym. Wyniki badań prezentowane w tych pracach dowodzą, że cele założone przez Doktorantkę zostały zrealizowane w pełni. Rozprawa dowodzi, że Doktorantka opanowała różnorodne techniki badawcze na wysokim poziomie, wykazuje się biegłością w projektowaniu syntez oraz umiejętnością prowadzenia samodzielnych badań naukowych. W mojej ocenie, praca doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego, a uzyskane rezultaty są na bardzo wysokim poziomie naukowym. Praca doktorska spełnia wszystkie wymagania określone dla tego typu rozpraw zgodnie z obowiązującymi przepisami, dlatego wnoszę o dopuszczenie Kandydatki do kolejnych etapów postępowania doktorskiego. Dodatkowo, biorąc pod uwagę naukowe walory pracy, jej wysoki poziom merytoryczny oraz innowacyjność prowadzonych badań, rekomenduję wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Aleksandry Wincenciuk, podkreślając jej znaczący wkład w rozwój dziedziny oraz dorobek naukowy Doktorantki.