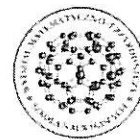




UNIwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego
w Warszawie
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy.
Szkoła Nauk Ścisłych



ul. Wóycickiego 1/3, 01-938 Warszawa, Poland, tel. / fax (48 22) 569 96 70

Prof. dr hab. Joanna Sadlej
Instytut Chemii, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy _
UKSW, Warszawa
Wydział Chemii UW, Warszawa, emeryt

Warszawa, 20.06.2017

RECENZJA

rozprawy habilitacyjnej

pt. „*Modelowanie struktur ścieżek reakcji nowych kompleksów rutenowych -
potencjalnych katalizatorów metatezy olefin*”

oraz ocena dorobku naukowego i dydaktycznego Habilitanta

I. Podstawowe dane o Habilitancie

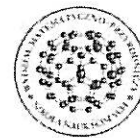
Pan dr Bartosz Trzaskowski jest obecnie adiunktem naukowym w Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego. Tempo kariery naukowej Habilitanta należy uznać za wzorcowe i wyjątkowo ciekawe. Tytuł magistra uzyskał w 2001 r. na Wydziale Chemii UW, zaś tytuł doktora nauk chemicznych w 2005 r. na podstawie rozprawy pt. „*Teoretyczny model nieenzymatycznej i enzymatycznej solwolizy wiązania CMP-NeuAc (cytydino-5'-monofosforan-kwas sialowy)*”. Następnie, staż podoktorski w latach 2005-2010 odbył w dwóch bardzo dobrych ośrodkach w USA: Department of Chemistry, California Institute of Technology, CA, pracując pod kierunkiem prof. W.A. Goddarda oraz w Department of Chemistry, University of Arizona, Tucson, AZ, współpracując z prof. L. Adamowiczem.

Habilitant jest współautorem 50 artykułów naukowych opublikowanych w czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej, nie licząc 7 publikacji, które są podstawą rozprawy habilitacyjnej. Jest także współautorem paru artykułów przeglądowych. Brał udział w wielu konferencjach międzynarodowych i krajowych, prezentując wyniki swojej pracy w postaci wystąpień ustnych i prezentacji posterów. Jest beneficjentem grantu HOMING-FNP, oraz grantów OPUS i SONATA BIS-NCN.

Opublikował wyniki swoich badań w bardzo dobrych i dobrych czasopiśmie naukowych.



UNIWERSYTET KARDYNAŁA STEFANA WYSZYŃSKIEGO
w WARSZAWIE
WYDZIAŁ MATEMATYCZNO-PRZYRODNICZY.
SZKOŁA NAUK ŚCISŁYCH



ul. Wóycickiego 1/3, 01-938 Warszawa, Poland, tel. / fax (48 22) 569 96 70

Świadczy to o aktualności poruszanych przez Habilitanta problemów badawczych, a równocześnie jest gwarancją, że wyniki jego badań były recenzowane przez wybitnych specjalistów. Do innych osiągnięć Pana Trzaskowskiego powrócę pod koniec recenzji. Po zapoznaniu się z opisem Autora o Jego udziale w powstawaniu wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej 7 publikacji stwierdzam, że *udział intelektualny i wykonawczy Habilitanta w publikacjach współautorskich, składających się na rozprawę habilitacyjną jest wiodący* i spełnia wymogi formalne stawiane przez Ustawę.

II. Ocena merytoryczna rozprawy habilitacyjnej

Oceniana przeze mnie rozprawa habilitacyjna dr Trzaskowskiego reprezentuje kolejny etap realizacji badań nad praktycznymi aspektami teorii, będących podstawą chemii kwantowej. Autor w pełni korzysta z dotychczasowych osiągnięć i doświadczeń zdobytych podczas staży podoktorskich w zespołach prof. Goddarda i prof. Adamowicza w USA, a przedstawione badania własne rozwija przede wszystkim w kierunku poznania możliwości wykorzystania metod obliczeniowych chemii kwantowej do badania nowych obszarów chemii organicznej opisujących różnorodność reakcji katalitycznych i mechanizmów reakcji chemicznych. Bardzo ważnym czynnikiem sprzyjającym rozwojowi tego typu tematyki jest możliwość praktycznego ich wykorzystywania w rozwiązywaniu wielu problemów i harmonijnej współpracy chemików-syntetyków z teoretykami. Zatem, nie ulega dla mnie wątpliwości, że temat ten jest dobrze zdefiniowany i dotyczy zagadnień związanych z problemem katalizy metatezy olefin *mieszcząc się w nurcie aktualnych naukowych tematów badawczych*. Teoretyczne badania mechanizmów reakcji ważnych układów i ważnych procesów jest bowiem istotnym etapem rozwoju chemii.

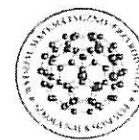
Katalizatory kontrolują i przyspieszają przebieg reakcji chemicznych. Niektóre reakcje katalizowane są proste; jednakże te, polegające na reakcji redoks pomiędzy wymagają katalizatorów wiążących w swoje miejsca aktywne jony metali przejściowych. Modelowanie i zrozumienie takich reakcji, w które zaangażowane są metale przejściowe, to obszar szczególnie atrakcyjny zarówno dla chemii teoretycznej jak i chemii organicznej.



UNIwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego

w Warszawie

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy.
Szkoła Nauk Ścisłych



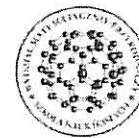
ul. Wóycickiego 1/3, 01-938 Warszawa, Poland, tel. / fax (48 22) 569 96 70

Jakimi instrumentami trzeba dysponować, aby móc badać takie problemy? Po pierwsze trzeba przyjąć model danej reakcji. Pomimo znacznego postępu w badaniach doświadczalnych, najczęściej brak jest jednoznacznego opisu mechanizmów reakcji katalitycznych jedynie na podstawie doświadczalnych danych, głównie z powodu braku informacji na temat różnych stanów przejściowych reakcji. Dlatego korzysta się z pomocy badań teoretycznych, które wymagają przyjęcia modelu. Przyjęcie określonego modelu jest bowiem nie tylko konsekwencją trudności rachunkowych, ale stanowi także konieczność metodyczną, umożliwiającą poznanie struktur bardziej złożonych poprzez informację o strukturach podstawowych. W tworzeniu modelu wyróżnić można dwie strategię: w pierwszej - wybiera się model katalizatora możliwie pełny, uwzględniając warstwy koordynacyjne metalu i taki model wykorzystuje się do obliczeń przeprowadzanych przy pomocy metodologii mieszanej kwantowo-klasycznej (QM/MM), lub drugi wybrany model, który zawiera tylko najbliższe otoczenie centrum aktywnego i wówczas dla takiego mniejszego modelu można przeprowadzać obliczenia kwantowe (QM). Ten drugi wybór, zwany powszechnie w literaturze modelem supermolekularnym, jest wyborem stosowanym w recenzowanej rozprawie habilitacyjnej. Model ten zakłada możliwość przeprowadzenia obliczeń reagującego układu wraz z dopuszczalną możliwością przyjęcia wielu możliwych ścieżek reakcji i wielu możliwych dróg inicjacji katalizatora. Jak zwykle, każdy z dwóch wyborów ma swoje wady i zalety. *Bardzo popieram w tym punkcie wybór Autora modelu supermolekularnego.*

Oprócz wyboru modelu, drugim czynnikiem, od którego zależy jakość obliczeń jest wybór metody obliczeniowej. Metoda, która obecnie uważana jest za najlepszą, czyli metoda sprzężony klasterów z uwzględnieniem wzbudzeń trypletowych może być stosowana do małych molekuł, składających się z nie więcej niż 20-30 atomów. W przypadku układów będących przedmiotem rozprawy optymalnym wyborem jest zastosowanie półempirycznej metody funkcjonałów gęstości (DFT) w sformułowaniu obecnie najbardziej popularnym i sprawdzonym, czyli z funkcjonałem B3LYP. Pewną metodologiczną słabość w tym punkcie można jednak nadrobić wybierając bardziej starannie i adekwatnie model centrum aktywnego.



UNIwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego
w Warszawie



Wydział Matematyczno-Przyrodniczy.
Szkoła Nauk Ścisłych

ul. Wóycickiego 1/3, 01-938 Warszawa, Poland, tel. / fax (48 22) 569 96 70

I tak postępował właśnie Autor: oprócz jonu metalu i ligandów z pierwszej sfery koordynacyjnej uwzględniał również bardziej odległe ugrupowania, których obecność mogła wpływać na efekty energetyczne badanych ścieżek reakcji. W tym miejscu nie można oczywiście zapomnieć o postulatcie wykorzystywania wiedzy doświadczalnej na temat badanych reakcji, jak również o postulatcie kierowania się intuicją i wiedzą chemiczną. Zastosowanie wymienionych wyżej modeli pozwoliło Autorowi na zbadanie paru prawdopodobnych scenariuszy danej reakcji i w rezultacie zaproponowanie najbardziej korzystnych ścieżek. To są ogólnie znane zalety symulowania komputerowego i tworzonej w komputerze wirtualnej rzeczywistości, która dostarcza teoretycznego opisu wszystkich etapów reakcji chemicznych, składających się na cykle katalitycznych wybranych reakcji.

Reakcja metatezy, czyli podwójnej wymiany olefin, w której tworzy się nowe wiązania C-C jest jedną z kluczowych reakcji chemii organicznej. Mechanizmy tej reakcji są badane za pomocą metod eksperymentalnych i teoretycznych. Katalizator Grubbsa III generacji zawierający skomplikowany kompleks rutenu jest jednym z najszybszych katalizatorów metatezy olefin, prowadząc do szybkości reakcji znacznie korzystniejszej niż katalizator Grubbsa II generacji.

Przedmiotem badań przedstawionym w rozprawie są katalizatory Grubbsa III i II generacji, które to badania można streścić przy pomocy następujących pytań:

- Jaki jest mechanizm inicjacji tych katalizatorów?
- W jaki sposób obecność dodatkowego liganda koordynowanego do jonu Ru^{2+} wpływa na obniżenie entalpii swobodnej aktywacji tej reakcji?
- Czy uda się zaproponować taką modyfikację katalizatora, aby uzyskać jeszcze bardziej zadawalające parametry reakcji?

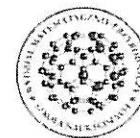
Jak rozumiem, od postawienia tych pytań i prób podania na nie odpowiedzi rozpoczęła się współpraca Habilitanta z prof. Grelą. Rozprawę stanowi zbiór 7 publikacji wieloautorskich opublikowanych w latach 2013-2017. W trzech publikacjach pierwszym autorem jest Habilitant. Komentarz dołączony jest do zbioru 7 publikacji. Czyta się go z przyjemnością. Jasno sformułowany cel rozprawy, logiczny rozwój tematyki i krytyczne, własne



UNIwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego

w Warszawie

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy.
Szkoła Nauk Ścisłych



ul. Wóycickiego 1/3, 01-938 Warszawa, Poland, tel. / fax (48 22) 569 96 70

podsumowanie zaproponowanej metody i otrzymanych wyników świadczą o naukowej rzetelności Habilitanta. W wnioskach końcowych Komentarza Autor rzetelnie podsumowuje zalety i wady opracowanych przez siebie mechanizmów reakcji, wskazując możliwości dalszego jej udoskonalenia.

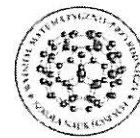
We wszystkich 7 publikacjach autorzy wyznaczyli powierzchnie energii potencjalnej wzdłuż założonej ścieżki reakcji, w tym minima i stany przejściowe, znajdując je przy pomocy metody DFT z funkcjonalem B3LYP w odpowiednich bazach funkcyjnych. Uwzględniany był także wpływ rozpuszczalnika przy pomocy modelu ośrodka ciągłego przy wyznaczeniu parametrów termodynamicznych odpowiednich reakcji. Niżej podaję subiektywne zestawienie najważniejszych osiągnięć rozprawy Habilitanta:

Publikacja pierwsza (H1) jest przykładem współpracy doświadczalno-teoretycznej, w czasie której zostały zsyntetyzowane nowe pochodne katalizatora Hoveydy-Grubbsa podstawione grupami sulfotlenkowymi, które miały przypominać kompleksy Grubbsa III generacji. Rozważane były trzy mechanizmy inicjacji katalizatora Hoveydy-Grubbsa: – mechanizm dysocjacyjny, asocjacyjny oraz mechanizm wymienny. Modelem olefiny był etylen. Najniższa wartość entalpii swobodnej aktywacji została znaleziona dla mechanizmu dysocjacyjnego. Publikacja druga (H2) kontynuuje podobne badania w przypadku typowego katalizatora Grubbsa III generacji i te wyniki na temat mechanizmu inicjacji i obliczonych wartości termodynamicznych wydają mi się szczególnie ważne, ponieważ jej mechanizm nie był znany. W kolejnej publikacji (H3) przedmiotem obliczeń był katalizator typu Grubbsa II generacji zawierający ugrupowanie acyklicznego karben. Celem było zrozumienie, dlaczego katalizatory te mają tylko jedną konformację oraz jak wpływa ona na ich reaktywność.

W następnych 4 publikacjach głównym celem były poszukiwania odpowiednich modyfikacji katalizatorów metatezy, które prowadziłyby do uzyskania bardziej wydajnych parametrów reakcji. I tak, w pracy (H4) i (H6) badane były analogów katalizatora Hoveydy-Grubbsa, w którym N-heterocykliczny karben został zamieniony na pochodne N-heterocyklicznych anionów boranowych i/lub N-heterocykliczny kationów nitreniowych, bądź standardowy N-heterocykliczny karben został zamieniony na pochodną karbenową



UNIwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego
w WARSZAWIE



WYDZIAŁ MATEMATYCZNO-PRZYRODNICZY,
SZKOŁA NAUK ŚCISŁYCH

ul. Wóycickiego 1/3, 01-938 Warszawa, Poland, tel. / fax (48 22) 569 96 70

zawierającą anion borylowy. Zgodnie z wynikami można spodziewać się, że pochodne zawierające atom boru mogą być kandydatami na bardzo szybkie i wydajne katalizatory metatezy olefin. W publikacji (H5) została dokonana zamiana grupy benzylidenu katalizatora Hoveydy- Grubbsa na pochodne benzofuranu (1-benzofuranu), a w pracy (H7) wprowadzona została nowa modyfikacja grupy benzylidenu katalizatora – tym razem na kumarynę (2H-chromen-2-on) i jej pochodne.

Moim zdaniem, wyniki badań uzyskane przez Habilitanta w sposób istotny poszerzają dotychczasową wiedzę w dziedzinie mechanizmów katalizowanych reakcji metatezy, a wysoki poziom naukowy prac świadczy o Jego dojrzałości naukowej. Dr Trzaskowski wykazał głęboką znajomość literatury przedmiotu, umiejętność racjonalnego planowania i realizowania interesujących badań oraz zdolność do formułowania wniosków. A zrozumienie wyżej omawianych mechanizmów pozwoli najpewniej w przyszłości na zaprojektowanie zmodyfikowanych, bardziej skutecznych katalizatorów w postaci syntetycznych układów.

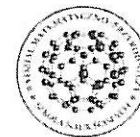
Rozprawę oceniam pozytywnie pod względem jej wartości naukowej. Wkład Autora do badań ważnych z punktu widzenia zastosowań chemii kwantowej nie budzi wątpliwości. Wyniki uzyskane przez dr Trzaskowskiego stanowią istotną nowość naukową. Rozprawa w pełni odzwierciedla walory naukowe Habilitanta jako przyszłego samodzielnego badacza. Nie ulega dla mnie wątpliwości, że *nazwisko dr Trzaskowskiego będzie związane, rozpoznawane i kojarzone w przyszłości w świecie naukowym z badaniami aplikacyjnymi metodami chemii kwantowej związków organicznych i mechanizmów reakcji.*

III. Ocena naukowej działalności Habilitanta

Po odbyciu studiów doktoranckich Habilitant w ramach studiów podoktorskich opublikował wiele prac, które w przybliżeniu można by podzielić na dwie grupy: grupa prac poświęconych badaniu układów związków wykazujących tautomerię, fullerenów czy nanorurek węgla metodami chemii kwantowej. Do drugiej grupy zaliczyłabym badania zwrócone ku związkom ważnym w biochemii, badane metodami dynamiki molekularnej, w szczególności były to oddziaływania ligandy-receptory adenozyiny z prof. W. Goddardem,



UNIwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego
w WARSZAWIE
WYDZIAŁ MATEMATYCZNO-PRZYRODNICZY.
SZKOŁA NAUK ŚCISŁYCH



ul. Wóycickiego 1/3, 01-938 Warszawa, Poland, tel. / fax (48 22) 569 96 70

oraz z receptorami białek GPCR we współpracy z prof. S. Filipkiem. Jest to bardzo poważny dorobek, świadczący o szerokiej znajomości metod badawczych oraz współczesnej problematyki chemiczno-biologicznej.

Uważam, że wydzielony od rozprawy habilitacyjnej dorobek naukowy jest poważny i bardzo dobry. Nie ulega dla mnie wątpliwości, że Habilitant ma opanowany warsztat badawczy zarówno z aplikacyjnej chemii kwantowej, jak i klasycznej dynamiki molekularnej stosowanej obecnie do badania problemów z biochemii. Dodatkowo prowadzenie naukowej współpracy naukowej z ośrodkami zagranicznymi (USA), jest wyrazem umiejętności pracy Habilitanta w zespole, jak i otwartego podejścia do badań naukowych.

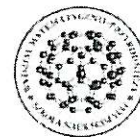
IV. Ocena działalności dydaktycznej i organizacyjnej

Dr Trzaskowski prowadził różnorodne zajęcia dydaktycznych w macierzystej Uczelni. Były to następujące zajęcia: Chemia kwantowa A, Proseminarium- Chemia Ogólna, Zaawansowana Informatyka i Laboratorium, Proseminarium, Laboratorium specjalizacyjne Zakładu Chemii Nieorganicznej i Analitycznej (ćwiczenie autorskie). Ponadto prowadził w języku angielskim na II Wydziale Lekarskim (English Division), Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego: Chemię medyczną (Medicinal Chemistry), Laboratorium i Biochemia z elementami chemii (Biochemistry with elements of chemistry). Angażował się parokrotnie jako Autor/współautor zadań do folderu z zadaniami wstępnymi oraz na I, II oraz III etap Olimpiad Chemicznych. Był także super-recenzentem zadań II i III etapu.

Uzyskanie stopnia naukowego doktora habilitowanego pozwoli z pewnością na utworzenie dynamicznego zespołu badawczego z grupą zaangażowanych doktorantów oraz przyciągnięcie do współpracy najbardziej wartościowych studentów.



UNIWERSYTET KARDYNAŁA STEFANA WYSZYŃSKIEGO
w WARSZAWIE
WYDZIAŁ MATEMATYCZNO-PRZYRODNICZY.
SZKOŁA NAUK ŚCISŁYCH



ul. Wóycickiego 1/3, 01-938 Warszawa, Poland, tel. / fax (48 22) 569 96 70

V. Ocena końcowa

Podsumowując, uważam, że dorobek naukowy dr Bartosza Trzaskowskiego jest bardzo wartościowy i stanowi istotny wkład w tematykę badania mechanizmów reakcji. Ocena ta, w połączeniu z przytoczoną wyżej pozytywną oceną rozprawy habilitacyjnej, prowadzi do wniosku, że spełnione są wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wnoszę przeto o dopuszczenie dr Trzaskowskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Joanna Sadlej