

Prof. dr hab. Stanisław Kucharski
Instytut Chemii
Uniwersytet Śląski
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice

Katowice, 21 czerwca 2017

Ocena aktywności naukowej dra Bartosza Trzaskowskiego oraz jego osiągnięcia naukowego zatytułowanego "Modelowanie struktur i ścieżek reakcji nowych kompleksów rutenowych, potencjalnych katalizatorów metatezy olefin".

w związku z postępowaniem habilitacyjnym prowadzonym przez Radę Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Sylwetka naukowa Habilitanta

Dr Bartosz Trzaskowski ukończył studia wyższe na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w roku 2001 uzyskując tytuł zawodowy magistra chemii. Cztery lata później Rada Wydziału Chemii tej samej uczelni nadała mu stopień naukowy doktora nauk chemicznych na podstawie przedłożonej rozprawy doktorskiej zatytułowanej "Teoretyczny model nieenzymatycznej i enzymatycznej solwolizy wiązania CMP-NeuAc(cytydino-5'-monofosforan-kwas sialowy)", zrealizowanej pod kierunkiem prof. dra hab. inż. Andrzeja Lesia. Od roku 2013 jest zatrudniony na stanowisku adiunkta naukowego w Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego.

Na dorobek naukowy Habilitanta składa się 71 prac (w tym 68 prac po uzyskaniu stopnia doktora), z których 57 zostało opublikowanych w czasopiśmie indeksowanych w bazie Journal Citation Report.

Zdecydowana większość publikacji została zamieszczona w dobrych czasopiśmie, o współczynniku IF większym od dwóch, ale zdarzają się też czasopisma, zwłaszcza w ostatnich latach, o IF w okolicach 3.5 - 4 lub wyższym (m.in. wszystkie prace składające się na osiągnięcie naukowe). Sumaryczny IF wszystkich publikacji osiąga wysoką wartość 196 punktów.

Habilitant bierze aktywny udział w konferencjach naukowych: wygłosił referaty naukowe na ponad dwudziestu zjazdach i sympozjach krajowych lub zagranicznych.

Dr Trzaskowski odbył dwa długoterminowe staże zagraniczne: w ramach stażu podoktorskiego przez ponad dwa lata prowadził badania w grupie prof. Ludwika Adamowicza w Uniwersytecie Arizony w Tucson (USA), a kolejny dwuletni staż odbył w znakomitym ośrodku, mianowicie w grupie prof. Williama A. Goddarda w California Institute of Technology w Pasadenie (USA).

Z uznaniem odnotowuję aktywność Habilitanta w pozyskiwaniu grantów. W roku bieżącym uzyskał grant SONATA BIS, a w latach ubiegłych kierował

grantem OPUS (2013-2015), a jeszcze wcześniej realizował grant promotor-
ski KBN. W latach 2012-2015 współkierował projektem NCBiR, był także
wykonawcą w dwóch projektach finansowanych przez agencje zagraniczne
(NSF, firma Chevron). Kierował również mniejszymi projektami, finansowa-
nymi przez MNiSW oraz jednostki Uniwersytetu Warszawskiego.

Badania prowadzone przez Habilitanta znajdują rezonans w świecie, do-
wodem na to jest rosnąca ilość cytowań, których liczba wg *Web of Science*
zbliżyła się do 800. Indeks Hirscha dra Bartosza Trzaskowskiego wynosi 12.

Zarówno dorobek publikacyjny jak i osiągnięcia bibliometryczne stanowią
solidną podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego.

Ocena wyników badań składających się na osiągnięcie naukowe

Wyniki badań, będące przedmiotem recenzji, zamieszczono w siedmiu pu-
blikacjach: czterech dwuautorowych oraz trzech wieloautorских. We wszyst-
kich pracach, z wyjątkiem jednej (H1), Habilitant jest autorem koresponden-
cyjnym. Z załączonych oświadczeń współautorów wynika, że w każdej pracy
dr Trzaskowski ma dominujący udział.

Przedmiotem badań, składających się na osiągnięcie naukowe, jest teore-
tyczne studium nowych kompleksów rutenu pod kątem ich przydatności jako
katalizatorów w reakcji metatezy olefin. Odkrycie mechanizmu tej reakcji, ze
względu na jej rolę w chemii organicznej oraz technologii chemicznej, stanowi
jeden ze znaczących sukcesów chemii w ostatnich latach, co znalazło swój wy-
raz w uhonorowaniu autorów tego osiągnięcia (Y. Chauvin, R. Schrock i R.
Grubbs) nagrodą Nobla z chemii za rok 2005. Z tego też powodu poszukiwanie
nowych katalizatorów reakcji metatezy olefin oraz badanie mechanizmu tej
reakcji stanowi atrakcyjny temat badawczy współczesnej chemii organicznej.
Habilitant włączył się w ten nurt badań wyposażony w narzędzia teoretyczne
i – co zauważam z satysfakcją – uzyskał zadowalające rezultaty. Odnotowuję
to z przyjemnością, ponieważ omawiane osiągnięcie naukowe jest przykładem
skutecznego wykorzystania metod chemii kwantowej w chemii organicznej.

Rozmiary badanych układów molekularnych nie dają możliwości wyboru
metody. Cząsteczki liczące kilkadziesiąt atomów, zawierające przy tym atomy
metali przejściowych, mogą być skutecznie badane tylko metodami wywodzą-
cymi się z teorii funkcjonałów gęstości (DFT). Spośród kilkadziesiątu obec-
nych w literaturze funkcjonałów DFT Autor wybrał warianty B3LYP oraz
M06 jako podstawowe funkcjonały do swoich obliczeń. Zastosował rozsąd-
ną strategię polegającą na tym, że w obliczeniach bardziej kosztownych (np.
optymalizacja geometrii) korzystał z mniejszych baz funkcyjnych (lacvp**
lub 6-31G**), natomiast w obliczeniach energii (single-point) po zoptymali-
zowaniu geometrii używał baz bardziej obszernych (m.in. lacv3p++**).

Mechanizm działania tzw. katalizatorów Grubbsa II generacji, w których
atom rutenu jest koordynowany przez pięć ligandów (dwa atomy chloru, pod-
stawnik benzyliidenowy, N-heterocykliczny karben oraz fosfina trójcyklohek-
sylowa) polega na wstępnej inicjacji katalizatora, podczas której, zgodnie z

modelem zaproponowanym jeszcze przez Grubbsa, następuje odejście grupy fosfinowej i natychmiastowe przyłączenie olefiny, rozpoczynające cykl metatezy. O efektywności katalizatora decyduje właśnie ów pierwszy etap, tzw. inicjacyjny. Teoretyczne badania Habilitanta koncentrują się na zmodyfikowanym katalizatorze Grubbsa II generacji, tzw. katalizatorze Hoveydy-Grubbsa, w którym ligand fosfinowy został zastąpiony grupą propoksybenzylidenu (ruten jest koordynowany przez atom tlenu). W przypadku katalizatora Hoveydy-Grubbsa etap inicjacyjny może zachodzić według trzech różnych ścieżek: a) mechanizmu dysocjacyjnego, w którym najpierw następuje rozpad wiązania Ru-O, a następnie koordynowanie olefiny b) mechanizmu asocjacyjnego, rozpoczynającego się od przyłączenia olefiny c) mechanizmu wymiennego, w którym równocześnie zachodzi dysocjacja wiązania Ru-O oraz przyłączenie olefiny. Autor wykorzystuje stosowane metody teoretyczne m.in. do rozstrzygnięcia, który z możliwych mechanizmów inicjacji katalizatora zachodzi dla badanego kompleksu.

W pracy H1 wykonano obliczenia dla dwóch nowych modyfikacji katalizatora Hoveydy-Grubbsa, w których w miejsce propoxybenzylidenu wprowadzono pochodną sulfotlenkową (atom rutenu jest koordynowany przez atom siarki). Dodatkowo, w drugim z badanych kompleksów wprowadzono szósty ligand (3-bromopirydyna) atomu centralnego. Autorzy wykazali, że dodatkowy podstawnik obniża energię dysocjacji wiązania Ru-S, co ma istotny wpływ na szybkość reakcji.

W pracy H2 wykonano obliczenia mające rozstrzygnąć o mechanizmie inicjacji katalizatora Grubbsa trzeciej generacji. Jego wyróżnikiem jest sześciokoordynacyjny atom rutenu. Obok atomów chloru, karbenu N-heterocyklicznego i podstawnika benzylidenu, rdzeń metalowy koordynuje dwie cząsteczki 3-bromopirydyny. Autorzy stwierdzili, że – w zależności od wielkości olefiny – istnieją dwa różne mechanizmy inicjacyjne. Po wstępnym oddysocjowaniu jednej cząsteczki 3-bromopirydyny (rozważano także niepodstawioną pirydynę) dla małych olefin (cząsteczka etylenu) następuje najpierw przyłączenie olefiny, a później odejście drugiej cząsteczki 3-bromopirydyny, natomiast dla większych układów olefinowych (2-trans-buten) kolejność jest odwrotna.

Kolejna praca, H3, poświęcona była obliczeniom dla katalizatora typu Hoveydy-Grubbsa, w którym N-heterocykliczny ligand karbenowy został zamieniony na karben acykliczny, z czym związana jest możliwość występowania tego ostatniego w trzech różnych konformacjach (syn, amphi i anti), a po skoordynowaniu atomu rutenu – w czterech (dodatkowo amphi-L oraz amphi-R). Obliczenia wykazały, że najkorzystniejszą jest konformacja amphi, stabilizowana przez oddziaływanie -CH₃-układ Π -elektronowy pierścienia. Autorzy wyznaczyli barierę rotacji pomiędzy konformacjami jako w przybliżeniu równą 21 kcal/mol. Ważną obserwacją autorów jest ustalenie, że entalpia swobodna bariery dla mechanizmu wymiennego oraz dysocjacyjnego jest niższa dla konformacji amphi-L, pomimo iż energie konformacji amphi-L oraz amphi-R samego katalizatora są porównywalne.

Inna grupa zmodyfikowanych katalizatorów Hoveydy-Grubbsa została zba-

dana w pracy H4. Modyfikacja polegała na zastąpieniu N-heterocyklicznego karbenu przez pochodne N-heterocyklicznych anionów boranowych oraz kationów nitreniowych. Autorzy wykrywają znacznie krótsze wiązanie ruten-bor niż ruten-azot, co – dla pochodnych boru – skutkuje rozluźnieniem wiązania ruten-tlen (z grupy propoxybenzylidenowej) i ułatwieniem rozpadu tego wiązania, a tym samym obniżeniem bariery dysocjacji w etapie inicjującym aktywność katalizatora. Ten profil badań był kontynuowany w pracy H6, przy czym N-heterocykliczny karben został wymieniony na pochodną tegoż karbenu zawierającą anion boryłowy. Spowodowało to – podobnie jak w przypadku omówionym powyżej – osłabienie wiązania ruten-tlen i w efekcie obniżenie entalpii swobodnej bariery aktywacji. Autorzy sugerują, że rozważane kompleksy mogą być wydajniejszymi katalizatorami metatezy niż standardowy kompleks Hoveydy-Grubbsa.

Zamiana grupy benzylidenowej na pochodne benzofuranu generuje szereg struktur izomerycznych. W pracy H5 autorzy wykonali obliczenia dla jedenastu struktur, w których pierścień benzenowy został zastąpiony 2,3-benzofuranem. Na tej podstawie wskazali kilka z nich, dla których obliczona energia aktywacji w mechanizmie dysocjacyjnym jest niższa niż dla katalizatora Hoveydy-Grubbsa, jako nadające się do katalizowania reakcji metatezy.

Kontynuacją tej pracy była praca H7, w której również zmodyfikowano grupę benzylidenową przez zastąpienie pierścienia benzenowego układem kumaryny. Autorzy wykonali obliczenia dla dwunastu nowych kompleksów i, podobnie jak w poprzedniej pracy, wyznaczyli entalpię swobodną dla stanu przejściowego w mechanizmie dysocjacyjnym. Cztery spośród badanych struktur charakteryzują się barierą aktywacji w okolicach 15-16 kcal/mol, co – z jednej strony – nie zagraża stabilności tych kompleksów, a z drugiej – zapewnia względnie łatwą dysocjację wiązania Ru-O.

Powyższa krótka charakterystyka siedmiu artykułów, składających się na osiągnięcie naukowe Habilitanta, dowodzi, że są to wartościowe pod względem merytorycznym prace, których użyteczność są w stanie docenić także badacze zajmujący się chemią doświadczalną. Przeanalizowano w nich metodą DFT kilkadziesiąt kompleksów rutenu pod kątem ich przydatności w charakterze katalizatora reakcji metatezy.

Metoda DFT, przy właściwym doborze funkcjonałów, stanowi niezwykle użyteczne narzędzie do opisu struktur interesujących chemików eksperymentatorów, a więc struktur rozległych, liczących kilkadziesiąt atomów. Aby twórczo to narzędzie wykorzystać, należy – z jednej strony – mieć dobrą orientację w zagadnieniach i problemach aktualnie ważnych dla chemii jako takiej, a z drugiej – być ekspertem w stosowaniu – ogólnie mówiąc – metod chemii kwantowej do badania układów molekularnych. Jestem przekonany, że Habilitant znakomicie łączy te dwie kompetencje i dzięki temu był w stanie wskazać interesujące obiekty badań i uzyskać dla nich wartościowe charakterystyki.

Ocena działalności badawczej Habilitanta nie włączonej do osiągnięcia naukowego

Dość obszerny liczbowo dorobek naukowy Habilitanta dowodzi, iż prowadzi on aktywną działalność publikacyjną: po doktoracie średnio 5-6 prac rocznie. Znacząca część z nich poświęcona jest zastosowaniom metod chemii kwantowej do badań strukturalnych i mechanistycznych. Dość wysoką cytowalnością cieszą się prace poświęcone badaniom nad receptorami komórkowymi sprzężonymi z białkami G. Jest ich kilkanaście. Większość z nich Habilitant opublikował wspólnie m.in. z W.A. Goddardem z California Institute of Technology. Tematyka innej grupy prac, w których współautorem jest L. Adamowicz, związana jest m.in. z własnościami pochodnych fullerenów. Ogólnie biorąc charakterystyczną cechą prac Habilitanta jest ich zogniskowanie na atrakcyjnych i aktualnych tematach badawczych. Znacząca część jego badań została zrealizowana w ramach współpracy z ośrodkami zagranicznymi, co dobrze świadczy o otwartości Habilitanta na kontakty zagraniczne oraz o umiejętności prowadzenia wspólnych badań.

Ocena działalności organizacyjnej, dydaktycznej i popularyzatorskiej

Habilitant prowadził różnorodne zajęcia dydaktyczne na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, w większości zogniskowane tematycznie wokół chemii kwantowej oraz informatyki, ale był także odpowiedzialny za ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej i ogólnej oraz zajęcia z podstaw obliczeń chemicznych. Powierzono mu także prowadzenie zajęć w języku angielskim na Wydziale Lekarskim Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego, gdzie prowadził ćwiczenia laboratoryjne z chemii medycznej i biochemii. W roku 2017 był opiekunem pracy magisterskiej zrealizowanej na Wydziale Chemii UW.

Na uznanie zasługuje aktywne zaangażowanie się Habilitanta w organizację Olimpiady Chemicznej. Przez ostatnie pięć lat tj. od roku 2012 do chwili obecnej, jest osobą odpowiedzialną za przygotowanie zadań na poszczególnych etapach rywalizacji młodych chemików (wstępnym oraz etapach I, II i III). W tym czasie pełnił również funkcję superrecenzenta na dwóch ostatnich etapach Olimpiady.

Podsumowanie

W podsumowaniu stwierdzam, że dr Bartosz Trzaskowski jest wysokiej klasy specjalistą w stosowaniu metod obliczeniowych, głównie metody DFT, w badaniach struktur chemicznych. Ma bardzo dobre rozeznanie w aktualnych i ważnych zagadnieniach współczesnej chemii, co umożliwia mu formułowanie interesujących tematów badawczych. Liczne kontakty naukowe z zagranicą oraz fakt, że wiele prac dra Trzaskowskiego powstało w ramach

współpracy zagranicznej, świadczy o jego uznanej pozycji w międzynarodowym środowisku chemików. W sposób istotny (ponad 60 prac) powiększył swój dorobek publikacyjny po uzyskaniu stopnia doktora.

Uważam, że wyniki uzyskane przez dra Bartosza Trzaskowskiego w badaniach, będących podstawą postępowania habilitacyjnego, stanowią oryginalny i twórczy wkład do chemii obliczeniowej oraz reprezentują nowatorskie podejście do badania grupy związków chemicznych o potencjalnym zastosowaniu jako wydajne katalizatory reakcji metatezy. Biorąc to pod uwagę oraz całość dorobku naukowego i dydaktycznego stwierdzam, iż dr Bartosz Trzaskowski spełnia bez zastrzeżeń wymagania wynikające z *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2003 r wraz z późniejszymi zmianami, odnoszące się do prac habilitacyjnych, i w związku z tym wnoszę o dopuszczenie dra Bartosza Trzaskowskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.



Stanisław Kucharski