



Wrocław, 2017-07-18

dr hab. Jolanta Ejfler
Wydział Chemii
Uniwersytet Wrocławski

Recenzja dorobku naukowego i rozprawy w postępowaniu habilitacyjnym dr. inż. Pawła Horeglada na temat: „Kompleksy dialkiloalkoksygalowe – nowe katalizatory do kontrolowanej i stereoselektywnej polimeryzacji rac-laktydu”

Dane ogólne

Dr P. Horeglad ukończył w 2001 roku studia magisterskie na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, podczas których realizował indywidualny tok nauczania pod opieką przyszłego promotora zarówno pracy magisterskiej jak i doktorskiej prof. Janusza Lewińskiego. Jednocześnie ukończył studia magisterskie w Szwecji (Royal Institute of Technology) i obronił pracę magisterką pt. „*Deammonification – a new process for treatment of ammonium rich wastewater*”. Zainteresowania chemią glinu kontynuował podczas studiów doktoranckich na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, co ma niewątpliwy wpływ na uprawianą obecnie tematykę badawczą. Pracę doktorską pt. „*Modelowanie centrów alkoksyglinowych w reakcjach polimeryzacji estrów cyklicznych i tlenków olefin*”, której promotorem był prof. J. Lewiński obronił w 2006 roku. Po uzyskaniu stopnia doktora podjął pracę na stanowisku adiunkta w Zakładzie Katalizy i Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemicznego PW, gdzie dalej kontynuował badania dotyczące syntezy i charakterystyki kompleksów alkoksyglinowych. Odmienną tematykę realizował na stażu podoktorskim (lata 2007-2009) w Commissariat à l'Energie Atomique (CEA Grenoble) w grupie dr Marinelli Mazzanti, gdzie zajmował się syntezą kompleksów uranylowych i w ramach tego stażu powstały najlepsze prace Habilitanta opublikowane w prestiżowych czasopismach jak *J. Am. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* W 2009 roku został zatrudniony, w ramach stażu podoktorskiego, w grupie prof. K. Greli i wówczas powrócił do wcześniejszych badań nad kompleksami galu, które stanowią podstawę rozprawy habilitacyjnej. Od 2013 roku jest kierownikiem Laboratorium Chemii Metaloorganicznej w Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego.



Ocena całości dorobku naukowego

Na całkowity dorobek naukowy dr. P. Horeglada, obejmujący okres od 2001 do 2017 roku, składają się 23 publikacje oraz dwa zgłoszenia patentowe, z czego 22 to oryginalne prace naukowe opublikowane w czasopiśmie objętych listą JCR. Z tej liczby, 7 artykułów zostało opublikowanych przed doktoratem, natomiast 6 zostało wybranych jako cykl stanowiący osiągnięcie naukowe przedstawione do postępowania habilitacyjnego. Najlepsze prace pochodzą ze stażu odbytego po doktoracie w grupie dr M. Mazzanti, są to publikacje w *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Chem. Commun.*, całkowita liczba cytowań tych prac to 312, co stanowi znaczny wkład w całkowitą liczbę cytowań. Pozostałe dane bibliometryczne wg. (WoS): h-indeks: 14, całkowita liczba cytowań 693 (niezależnych 632). Prace stanowiące osiągnięcie naukowe były cytowane 125-krotnie.

Habilitant jest aktywny w upowszechnianiu wyników badań o czym świadczy udział w 28 konferencjach naukowych, na których prezentował 12 referatów i 16 posterów.

Chociaż lista publikacji nie jest obszerna należy podkreślić wysoką liczbę cytowań, co potwierdza wysoki poziom badań i ich istotny wkład w rozwój prezentowanej tematyki.

Główne zainteresowania naukowe Kandydata oscylują wokół syntezy, badań strukturalnych pierwiastków grupy 13 oraz ich właściwości katalitycznych. Ta tematyka została zapoczątkowana w zespole prof. J. Lewińskiego podczas studiów magisterskich oraz dalej ugruntowana w trakcie realizacji doktoratu. Podczas stażu podoktorskiego Habilitant realizował zupełnie inną tematykę, odległą od uprawianej wówczas chemii metaloorganicznej glinu. Zaowocowało to powstaniem doskonałych prac, oraz ten fakt wskazuje, że Kandydat w krótkim czasie potrafi osiągnąć wysoki poziom naukowy w nowym obszarze. Dlatego szkoda, że Habilitant nie zmienił tematyki badawczej, ale powrócił do tej rozwijanej podczas doktoratu. Ponadto, jak wynika z przedstawionej dokumentacji, nie planuje również większych zmian w zainteresowaniach naukowych. Plany naukowe są w zasadzie dość skromne i sugerują uzupełnienie i kontynuację dotychczasowych działań. Mam nadzieję, że te plany są wyłącznie krótkoterminowe.

Przedstawiony do opinii dorobek naukowy spełnia oczekiwania formalne i merytoryczne stawiane kandydatom do habilitacji. Habilitant jest dobrym specjalistą i dojrzałym, samodzielnym badaczem w zakresie chemii metaloorganicznej, jego dorobek w tej dziedzinie można uznać za znaczący.

W ocenie osiągnięć Habilitanta należy podkreślić aktywne staranie się o fundusze na badania. Dr P. Horeglad był głównym wykonawcą w grantie promotorskim, następnie po uzyskaniu stopnia doktora był kierownikiem 3 grantów: IUVENTUS PLUS finansowanym przez MNiSW, SONATA BIS 2 finansowanym przez NCN, te projekty związane były z syntezą i badaniem kompleksów alkoksylglinowych i alkoksylglinowych w reakcjach polimeryzacji cyklicznych estrów. Ostatni



z grantów to projekt realizowany w ramach konkursu IMPULS finansowanego z FNP, który również dotyczy tematyki polilaktydów otrzymywanych z udziałem kompleksów glinu i galu.

Natomiast o dostrzeżeniu kompetencji naukowych dr. P. Horeglada na arenie międzynarodowej świadczą zlecane recenzje artykułów naukowych również z renomowanych czasopism np. *Inorg. Chem.*, *Organomet.*, *Dalton. Trans.*, *ACS Catalysis*.

Ocena cyklu 6 wybranych publikacji "Kompleksy dialkoloalkoksygalowe – nowe katalizatory do kontrolowanej i stereoselektywnej polimeryzacji rac-laktydu" przedstawionych jako osiągnięcie naukowe

Osiągnięcie naukowe, które jest podstawą habilitacji stanowi zbiór sześciu powiązanych tematycznie publikacji opatrzonych 20-stronicowym komentarzem zawartym w autoreferacie. Prace powstały w latach 2010-2016 i zostały opublikowane w następujących czasopismach: trzy w *Organometallics* (IF₂₀₁₅ = 4,186), po jednej w *Chem. Commun.* (IF₂₀₁₂ = 6,378), *App. Organomet. Chem.* (IF₂₀₁₃ = 2,017), *Polym. Chem.* (IF₂₀₁₅ = 5,683). Sumaryczny IF dla wszystkich prac wchodzących w skład rozprawy wynosi 26,636. Wszystkie publikacje są wieloautorские, zawierają od 3 do 8 współautorów, we wszystkich pracach Habilitant jest pierwszym i korespondencyjnym autorem. Z przedstawionej dokumentacji oraz oświadczeń współautorów wynika, że Kandydat jest twórcą koncepcji, planu badań, w większości prac wykonawcą niektórych badań eksperymentalnych oraz prac związanych z edycją i korektą manuskryptu. Udział własny kandydata w poszczególnych pracach został przez niego określony na 60-90%.

Polimery biodegradowalne, w tym poliestry alifatyczne jak polilaktyd (PLA) są od szeregu lat rozważane jako potencjalna ekologiczna alternatywa dla tzw. petropolimerów. W ostatniej dekadzie zainteresowanie wydajną i kontrolowaną syntezą zielonych poliestrów otrzymywanych z cyklicznych monomerów (laktyd, glikolid, kaprolakton) oraz ich kopolimerów lawinowo wzrasta ze względu na ich olbrzymi potencjał aplikacyjny, m. in w medycynie, farmacji, nanomateriałach. Najbardziej efektywną metodą otrzymywania poliestrów jest polimeryzacja z otwarciem pierścienia (ROP) cyklicznych estrów katalizowana kompleksami metali. Wiodące w tym aspekcie są tzw. inicjatory „single-site”, czyli heteroleptyczne kompleksy metali o budowie L_n-M-OR. W kontekście zastosowań w medycynie poszukiwane są kompleksy biometali np. cynku, magnezu, wapnia, stabilizowane głównie ligandami trispirazylohydroboranowymi, β-diketoiminowymi, zasadami Schiffa, amino/iminofenolanami. W przypadku chiralnego monomeru jak laktyd istotne są katalizatory zapewniające stereoselektywny proces ROP, ponieważ rodzaj i stopień taktyczności łańcucha polimeru istotnie wpływa na właściwości termiczne, mechaniczne i profil degradacji PLA.



Stereoselektywną polimeryzację ROP cyklicznych estrów można ogólnie podzielić na dwa typy: diastereoselektywną i enancjoselektywną, którym odpowiadają odmienne mechanizmy ściśle powiązane z budową katalizatora/inicjatora. Diastereoselektywna polimeryzacja ROP najczęściej jest obserwowana dla katalizatorów w postaci kompleksów cynku, magnezu, hafnu i cyrkonu, w obecności których można otrzymać syndiotaktyczny PLA z *meso*-laktydu lub heterotaktyczny PLA z *rac*-laktydu. W kontekście enancjoselektywnej polimeryzacji ROP największą bazę stanowią kompleksy glinu. Przez ostatnie lata ta tematyka była intensywnie eksplorowana w zakresie poszukiwania nowych kompleksów umożliwiających kontrolowany i stereoselektywny proces ROP.

Kompleksy galu i indu są biokompatybilne, potencjalnie mogą osiągać lepsze rezultaty w kontrolowanej i stereoselektywnej polimeryzacji cyklicznych estrów niż ich dobrze zdefiniowane analogi glinowe. W 2008 Merhodavandi zaprezentowała po raz pierwszy kompleks indu z funkcjonalizowanym ligandem aminofenolanowym jako katalizator polimeryzacji ROP laktydu, co spowodowało lawinowe zainteresowanie związkami galu i indu w reakcjach polimeryzacji.

Recenzowana rozprawa habilitacyjna dr. inż. Pawła Horeglada zawiera się w tym nurcie badawczym i głównie dotyczy problemów związanych ze stereoselektywną polimeryzacją ROP laktydu katalizowaną związkami galu. Poszukiwanie nowych chiralnych kompleksów, analiza ich struktury i modyfikacji w trakcie procesu polimeryzacji *rac*-laktydu w celu kontroli mikrostruktury PLA, to wiodące trendy badań światowych w tej tematyce. Kompleksy glinu są w tym kontekście badane od szeregu lat, ale dopiero w ostatnich latach pojawiły się porównawcze prace dla galu i indu. Dlatego wybór tematyki badawczej Habilitanta, poświęcony syntezie i charakterystyce związków galu stosowanych do otrzymywania polilaktydów o ściśle zaprojektowanej taktyczności jest w pełni uzasadniony, szczególnie uwzględniając jego wcześniejsze doświadczenia w zakresie chemii metaloorganicznej glinu. Ponadto uważam, że rozwój tej tematyki jest istotny zarówno w aspekcie chemii metaloorganicznej galu jak również potencjału aplikacyjnego tych związków szczególnie w medycynie i farmacji.

Pierwsza praca Habilitanta H1 (P. Horeglad, P. Kruk, J. Pécaut, *Organometallics* 2010, 29, 3729–3734) nie wpisuje się idealnie w główny nurt, czyli syntezę kompleksów galu o budowie inicjatorów „single-site”, prezentuje natomiast prosty układ katalityczny generowany *in situ* przez reakcję γ -pikoliny ze związkami dialkiloalkoksygalowymi. Ten unikalny układ katalityczny nie wymagał ligandów stabilizujących, a grupą inicjującą był po prostu mleczan metylu. W tamtych latach badania katalizatorów ROP koncentrowały się głównie na kompleksach tzw. biometali. W tym aspekcie w grupie 13 poszukiwane były kompleksy galu i indu, dlatego też zwiadowcza, pierwsza praca Merhodavandi (2008) wzbudziła tak szerokie wówczas zainteresowanie. W tym kontekście każda



nowa praca na temat związków galu, czy indu aktywnych w ROP laktydów była nowatorska. Natomiast badania wpływu zasad jak pirydyna, pikolina na reaktywność związków metaloorganicznych grup głównych były mocno zaawansowane. Opublikowano szereg prac dotyczących m.in. reaktywności związków metaloorganicznych magnezu i cynku z mleczanami w obecności pirydyny i jej pochodnych oraz zastosowań tych układów katalitycznych w stereoselektywnej polimeryzacji laktydów. Habilitant podobnie bada swoje układy katalityczne oparte na metaloorganicznych związkach galu i indu w obecności szeregu amin oraz stara się znaleźć kluczowe czynniki wpływające na diastereoselektywną polimeryzację ROP laktydów. Prezentuje szereg nowatorskich rozwiązań, które obszernie dyskutuje w ostatniej pracy cyklu. Przedstawione tam dowody są przekonujące i wskazują na podobieństwo proponowanego mechanizmu diastereoselektywnej polimeryzacji do indukcji asymetrycznej. Te badania mają ciągle innowacyjny charakter, rozwinięcie tej tematyki mogą stanowić badania wzajemnej reaktywności homo- oraz heterodimerów z chiralnymi ligandami, w tym również chiralnymi monomerami.

Do bardziej interesujących wyników, o wyraźniej zaznaczonym charakterze nowości naukowej, można zaliczyć wprowadzenie N-heterocyklicznych karbenów (NHC) lub zasad jak np. DBU do modyfikowania bazowych związków dialkiloalkoksygalowych. Te badania doprowadziły do otrzymania interesujących monomerycznych związków galu, które przypominają inicjatory typu „single-site”, gdzie ligandy NHC stabilizują centrum metaliczne. Wyniki aktywności tych katalizatorów w ROP laktydów nie są ekscytujące, ale otrzymane polilaktydy są izotaktyczne co jest niezwykle wartościowym rezultatem. Dopełnieniem tych prac byłaby szczegółowa analiza dynamiki w roztworze tych związków, poparta optymalizacją potencjalnych struktur wygenerowanych za pomocą DFT. Takie badania pomogłyby określić strukturę najaktywniejszego w ROP związku galu oraz zweryfikować gradację czynników wpływających na stereoselektywność tych układów. Ciekawsze od pozostałych są również badania kompleksów galu z funkcjonalizowanymi asymetrycznymi ligandami NHC. Modyfikowane hemilabilne ramię ligandów NHC z dodatkowym donorem w postaci grup alkokso/arylokso umożliwiło syntezę monomerycznych kompleksów o zróżnicowanych właściwościach koordynacyjnych co może stanowić nową klasę katalizatorów ROP cyklicznych estrów. Stereokontrolowana polimeryzacja ROP laktydu jest ważna, szczególnie gdy priorytetem syntetycznym są polimery o założonej mikrostrukturze. Habilitant opracował dwa interesujące układy katalityczne pozwalające na syntezę hetero- lub izotaktycznego PLA i zresztą zastosował je do otrzymania blokowego PLA. Wykazał, że można generować in situ nowy katalizator modyfikując sferę koordynacyjną centrum metalicznego z żyjącym łańcuchem polimeru, co umożliwia budowanie następnego segmentu o nowej taktyczności.



Przedstawiony cykl prac zawiera spójną tematykę, co uzasadnia prezentowanie ich jako monotematycznego zbioru stanowiącego osiągnięcie naukowe. Przedstawione w publikacjach badania stanowią wartościowy wkład w chemię metaloorganiczną galu oraz przedstawiają aplikacyjny aspekt dwóch układów katalitycznych zawierających związki galu i indu co znacząco rozwija tematykę stereoselektywnej polimeryzacji laktydu.

Cele naukowe sformułowane przez Habilitanta w autōreferacie zostały w większości osiągnięte. Dotyczyły głównie badania korelacji pomiędzy strukturą a aktywnością katalizatorów galowych w polimeryzacji ROP laktydów. Efekty tych badań mogą być przesłankami do racjonalnego projektowania nowych katalizatorów umożliwiających syntezę PLA o planowanej mikrostrukturze.

Podsumowując uzyskane wyniki można stwierdzić, że Habilitant przeprowadził bardzo rzetelną charakterystykę i funkcjonalizację dialkiloalkoksy związków galu oraz ocenił ich potencjał jako katalizatorów w polimeryzacji ROP laktydów. Habilitant w autoreferacie przedstawił najważniejsze osiągnięcia w formie dość rozbudowanej rozważając często mniej istotne szczegōły, które burzą obraz najważniejszych dokonań.

Przeglądając wyniki opisane w cyklu prac można wskazać, że do najważniejszych osiągnięć należą:

- ✓ opracowanie metod syntezy dwóch typów selektywnych katalizatorów galowych: (i) układ katalityczny generowany in situ w reakcjach związków dialkiloalkoksygalu i odpowiednich amin, (ii) kompleksy galu z funkcjonalizowanymi N-heterocyklicznymi karbenami,
- ✓ optymalizacja reakcji polimeryzacji ROP laktydów wobec otrzymanych katalizatorów galowych i na tej podstawie opracowanie sekwencyjnej polimeryzacji laktydu umożliwiającej otrzymanie blokowego PLA,
- ✓ opracowanie metody zmiany układu katalitycznego generowanego in situ w podczas sekwencyjnej reakcji polimeryzacji,
- ✓ charakterystyka homo- oraz heterodimerów dialkilogalowych z mostkiem mleczanowym oraz zastosowanie ich w stereoselektywnej polimeryzacji laktydów.

Wyniki zawarte w ocenianym osiągnięciu uzyskały 125 cytowań, co wskazuje, iż prace Habilitanta są dostrzegane przez międzynarodową społeczność naukową.

Ocena dorobku dydaktycznego i organizacyjnego

Dorobek dydaktyczny jest skromny i obejmuje prowadzenie zajęć laboratoryjnych z podstaw technologii chemicznej, projektowania technologicznego i zaawansowanej chemii nieorganicznej, które Habilitant prowadził podczas studiów doktoranckich i jako adiunkt zatrudniony na PW. W tym czasie był również opiekunem trzech prac magisterskich.



Natomiast w ostatnich latach podczas pracy na Wydziale Chemii UW był opiekunem 3 prac licencjackich i 2 magisterskich oraz prowadził 4-dniowe warsztaty dla uczniów szkół średnich. Obecnie jest promotorem pomocniczym w przewodzie doktorskim. Jest aktywny w popularyzacji nauki, w ramach zaproszeń kół naukowych wygłosił 3 wykłady.

Działalność organizacyjna jest również skromna i obejmuje pracę jako członka zarządu Warszawskiego Oddziału PTCh oraz aktywne uczestnictwo w organizacji Warszawskiego Seminarium Doktorantów Chemików: ChemSession[®] w latach 2015/16.

Wniosek końcowy

Analiza dorobku naukowego pozwala stwierdzić, że dr P. Horegląd prowadzi samodzielne badania na wysokim poziomie, które wnoszą istotny wkład w rozwój nauki i mają potencjał aplikacyjny. Należy podkreślić skuteczność w pozyskiwaniu środków finansowych na badania naukowe, co wskazuje na samodzielność w planowaniu i prowadzeniu badań. Jedynie pewien niepokój budzi mała kreatywność w rozwijaniu nowej tematyki badawczej.

Przedstawione osiągnięcie naukowe ma charakter nowatorski i spełnia kryterium nowości naukowej wymagane w procedurze habilitacyjnej. Stanowi oryginalny wkład w metodykę syntezy i charakterystykę galowych katalizatorów polimeryzacji laktydów.

Habilitant przedstawił osiągnięcie, które stanowi cykl jednotematycznych publikacji w czasopismach objętych listą JCR, wykazując swój dominujący wkład w autorstwo każdej z prac. Jest współautorem 23 publikacji o sumarycznym współczynniku wpływu 101,773, wg. WoS cytowania tych prac wynoszą 693. Posiada wystarczające osiągnięcia dydaktyczne i organizacyjne.

Na podstawie przedstawionych materiałów rozprawy habilitacyjnej dokumentujących całokształt dokonań naukowych, dydaktycznych i organizacyjnych stwierdzam, że dr P. Horegląd spełnia warunki i kryteria określone w *art. 16, 18a ust. z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65, poz. 595, Dz. U. z 2005 r., nr 164 poz. 1365, Dz. U z 2011 r., nr 84, poz. 455) oraz rozporządzenia MNiSW z dnia 22 września 2011 do nadania stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych.*

W związku z powyższym wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o przyjęcie wniosku dr. P. Horegląda o nadanie stopnia doktora habilitowanego.

dr hab. Jolanta Ejfler