



## Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Adriana Sytniczuka

pt. Zastosowanie pochodnych estrowych kwasu oleinowego i 9-dekenowego w wybranych reakcjach metatezy.

Oceniana rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w ramach Projektu POIG „Innowacyjna technologia otrzymywania kwasu 9-dekenowego oraz 1-dekenu z biomasy z wykorzystaniem nowej generacji katalizatorów metatezy”. Promotorem rozprawy był prof. dr hab. Karol Grela.

Metateza należy do mocnych narzędzi syntetycznych, które mogą być użyte do przetwarzania olefin, zarówno prostych jak i funkcjonalizowanych. Ważność i znaczenie tej dziedziny dobrze ilustruje fakt uhonorowania trzech uczonych, prof. Y. Chauvin, prof. R. Schrocka i prof. R. Grubbsa, Nagrodą Nobla za prace, które przyczyniły się do lepszego poznania mechanizmu metatezy i poszerzyły obszar jej stosowalności. Prof. K. Grela jest uznanym na forum międzynarodowym autorytetem w obszarze metatezy i z sukcesem rozwija, wraz ze swoim zespołem, badania nad nowymi katalizatorami i ich praktycznymi zastosowaniami. Jednym z aspektów tych prac, podjętym przez mgr A. Sytniczuka, jest użycie metatezy jako metody otrzymania wartościowych produktów z biomasy. Temat jest bardzo aktualny i ważny zarówno za względu na dużą dostępność taniej biomasy jak i fakt, że w odróżnieniu od surowców naftowych czy węglowych zawiera ona liczne związki wysoko funkcjonalizowane, które są atrakcyjnymi substratami do dalszego przetwarzania.

W przypadku tej pracy doktorskiej wysiłki zostały skierowane w stronę otrzymania 2-metylundek-2-enu i 2-metylundek-9-enianu w reakcji metatezy oleinianu metylu z 2-metylo-2-butenem. Drugie zadanie polegało na otrzymaniu związków zapachowych typu makrocyclicznych laktonów w reakcjach z udziałem estrów kwasów oleinowego i 9-dekenowego. Jest to zatem przypadek, kiedy zaawansowana wiedza z zakresu katalizy miała być użyta do realizacji zadań o znaczeniu praktycznym. Taką konstrukcję pracy oceniam bardzo pozytywnie, doceniając równocześnie wyzwanie jakim jest przeniesienie wyników badań laboratoryjnych do technologii chemicznej. Oczywiście nie należy oczekiwać, że wszystkie badania prowadzone w obszarze katalizy muszą mieć wyraźny aspekt praktyczny, jednak jego obecność podnosi w mojej ocenie wartość rozprawy.

Zadania, które realizował mgr A. Sytniczuk w swojej rozprawie były ambitne z kilku powodów. Substraty użyte do badań, pochodne kwasu oleinowego, są dość dużymi cząsteczkami, które w wybranych warunkach mogą ulegać różnym reakcjom, przez co obniża się selektywność procesu i pojawiają się trudności techniczne i analityczne związane z oznaczaniem produktów i ich rozdzieleniem. Ponadto, otrzymanie pożądanego produktu wymagało trafnego wyboru metodologii, czyli katalizatora, typu reakcji i warunków jej prowadzenia. Mgr A. Sytniczuk użył w pierwszym etapie swoich badań 24 katalizatory rutenowe typu Hoveydy-Grubbsa, które przetestował w reakcji metatezy oleinianu z 2-metylo-2-butenem. Co ciekawe, uzyskane wyniki dość znacznie różniły się między sobą, co wskazywało na zależność aktywności i selektywności reakcji od struktury katalizatora. Takiej



zależności zwykle oczekujemy, jednak w tym przypadku wyniki nie były łatwe do analizy nie tylko ze względu na duży zbiór zgromadzonych danych, ale także ze względu na specyficzne działanie katalizatorów. Dobrze ilustrują to wykresy zamieszczone w rozprawie, na których równocześnie pokazana jest konwersja oraz skład produktów otrzymanych w każdej reakcji. Ponieważ produktów było nawet sześć i powstawały w różnych proporcjach, czytelne przedstawienie wyników nie było łatwe. Format graficzny wybrany przez mgr A. Sytniczuka wydaje się optymalny, a w każdym razie jest skuteczny i pozwala odczytać potrzebne informacje.

Analiza wyników przedstawiona w tej części rozprawy polegała na utworzeniu grup podobnych strukturalnie katalizatorów i próbie powiązania ich aktywności z właściwościami elektronowymi i sterycznymi ligandów.

Drugą grupą badanych kompleksów były katalizatory typu indenylidenu i katalizatory Grubbsa, których wspólną cechą była obecność ligandów fosforowych, najczęściej  $PCy_3$ . Okazało się, że niektóre z tych kompleksów w ogóle nie promują powstawania oczekiwanego produktu. W pozostałych przypadkach konwersje także nie były zbyt wysokie, najkorzystniej wyróżnił się Ind II, który pozwolił na uzyskanie 86% konwersji z dominującym udziałem w produktach związków 232 i 233. Komentując obserwowane różnice aktywności przebadanych katalizatorów przy różnych stężeniach mgr A. Sytniczuk zasugerował, że mogą one być związane z niestabilnością formy aktywnej. Myślę, że ten ciekawy wątek ten mógłby być nieco szerzej omówiony.

Druga część rozprawy dotyczy syntezy związków zapachowych o strukturze makrocyclicznych laktonów. Ciekawie zaprojektowaną syntezę złożoną z etapów organicznych i katalitycznych (Schemat 64), mgr A. Sytniczuk zrealizował dla dziewięciu estrów kwasu oleinowego i nienasyconych alkoholi. Katalizatorem kluczowego etapu zamknięcia pierścienia był kompleks Ru-4, który został wytypowany na podstawie bardzo dobrych wyników otrzymanych w I etapie badań. Doktorant zauważył korzystny wpływ obecności grupy nitrowej w ligandzie karbenowym na przebieg reakcji, ale szkoda, że nie zaproponował jego wyjaśnienia.

Przypuszczam, że dobór optymalnych warunków syntezy laktonu 241 wymagał sporego nakładu pracy, a także dobrych podstaw teoretycznych i znajomości tematu. Dlatego z satysfakcją zauważam, że mgr A. Sytniczuk wywiązał się z tego zadania bardzo dobrze. Otrzymane wyniki pozwoliły na wyciągnięcie wniosków dotyczących zależności między budową estru a efektywnością jego cyklizacji, które bardzo zgrabnie przedstawiono na Schemacie 69. Należy przy tym zwrócić uwagę na skuteczność opracowanej syntezy, ponieważ produkty, cykliczne laktony zapachowe, zostały otrzymane z wysokimi wydajnościami. Bardzo interesującym rozwinięciem badań nad syntezą cyklicznych laktonów była próba połączenia cyklizacji z izomeryzacją w celu dalszego zwiększenia wydajności produktu o bardziej interesującym zapachu. Podstawą tych działań była wcześniejsza obserwacja, że wydajność cyklizacji jest większa dla substratów z wewnętrznym wiązaniem podwójnym. W efekcie, dzięki wprowadzeniu etapu izomeryzacji, produkty cykliczne rzeczywiście otrzymano z większą wydajnością.

Ostatni etap badań nad reakcją syntezy cyklicznych laktonów polegał na dalszej optymalizacji procesu tak, aby zwiększyć jego potencjał aplikacyjny. Do ulepszenia były przede wszystkim warunki stężeniowe, czyli pokonanie trudności związanych z koniecznością stosowania niskich stężeń substratów w celu ograniczenia ubocznych reakcji, które obniżają selektywność. Jednak duże rozcieńczenia oznaczają nadmierne zużycie rozpuszczalników, co jest oczywiście niekorzystne. Muszę przyznać, że opis kolejnych prób polegających na zmianach katalizatorów, stężeń reagentów, zastosowaniu próżniowego usuwania laktonu i wprowadzaniu różnych rozpuszczalników dowodzi, że mgr A. Sytniczuk opanował w stopniu bardzo dobrym różne techniki doświadczalne stosowane w

katalizie i syntezie organicznej i potrafi je skutecznie zastosować. Widzę tutaj bardzo dobre połączenie wiedzy teoretycznej z umiejętnościami praktycznymi, które zaowocowało opracowaniem nowego sposobu syntezy cyklicznych laktonów. Doceniam ogromny nakład pracy włożony w te badania, umiejętny dobór substratów do kolejnych testów, a także warunków prowadzenia reakcji, w tym użycie wysokiej próżni. Mam wrażenie, że realizacja tego obszernego programu badawczego dostarczyła także satysfakcji Doktorantowi, który w podsumowaniu napisał że „niemożliwe stało się możliwe”.

Strona formalna ocenianej rozprawy doktorskiej nie budzi zastrzeżeń. Wstęp literaturowy jest obszerny (str. 19-71) i bardzo dobrze wprowadza w tematykę pracy. Mgr A. Sytniczuk omówił najważniejsze rodzaje transformacji olefin oparte na procesach metatezy, przeanalizował aspekty mechanizmu reakcji i scharakteryzował najważniejsze katalizatory. To monograficzne opracowanie świadczy o bardzo dobrej znajomości różnych aspektów tej złożonej tematyki, co na pewno było pomocne w planowaniu eksperymentu i realizacji prac doświadczalnych. Wyniki badań zostały zrelacjonowane rzeczowo, w sposób zrozumiały i odpowiednio zilustrowane. Część eksperymentalna jest stosunkowo krótka, ale zawiera większość niezbędnych informacji. Nie podano jedynie pochodzenia katalizatorów, z których chyba nie wszystkie są komercyjnie dostępne. Myślę, że można było także zamieścić trochę więcej szczegółów dotyczących sposobu analizy produktów reakcji.

Rozprawę mgr A. Sytniczuka oceniam jako wyróżniającą ze względu na wysoki poziom naukowy wykonanych badań potwierdzony publikacjami w prestiżowych czasopismach, w których mgr A. Sytniczuk jest pierwszym autorem. Doktorant zrealizował ambitny i innowacyjny program badań wykazując się przy tym kreatywnością i pomysłowością, a także wysokimi kompetencjami w zakresie metatezy. Oceniana rozprawa jest przygotowana bardzo starannie, a ilustracje w sposób właściwy korespondują z przedstawioną treścią.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr A. Sytniczuka spełnia wymagania określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. z późniejszymi zmianami i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Stawiam także wniosek o wyróżnienie rozprawy.

