



Poznań, dnia 15 czerwca 2018 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. Krzysztofa Grudnia

pt. „*Nowe kompleksy rutenu, palladu, miedzi i niklu z N-heterocyklicznymi karbenami. Synteza, struktura, reaktywność i zastosowania*”

przygotowanej pod kierunkiem naukowym Promotora Prof. dr hab. Inż. Karola Greli

Podstawą wydania opinii o rozprawie doktorskiej Pana mgr. Krzysztofa Grudnia jest pismo prof. dr hab. Zbigniewa Czarnockiego, Przewodniczącego Komisji d.s. przewodu doktorskiego z dnia 9 kwietnia 2018 roku (WCh.531-20/2017).

Poszukiwanie nowych, efektywnych i selektywnych katalizatorów reakcji chemicznych opartych na kompleksach metali przejściowych jest obecnie jednym z priorytetowych kierunków badań w katalizie homogenicznej. W tym kontekście szczególnego znaczenia nabierają badania nad syntezą i zastosowaniem pochodnych N-heterocyklicznych karbenów (NHC) - grupy ligandów, która ze względu na specyficzne właściwości elektronowe oraz wszechstronne możliwości modyfikacji strukturalnych, posiada znaczny potencjał aplikacyjny w katalizie metaloorganicznej. W ten nowatorski i przyszłościowy nurt badawczy wpisuje się tematyka pracy doktorskiej Pana mgr. Krzysztofa Grudnia, pt.: „*Nowe kompleksy rutenu, palladu, miedzi i niklu z N-heterocyklicznymi karbenami. Synteza, struktura, reaktywność i zastosowania*”, wykonana pod kierunkiem naukowym Promotora prof. dr hab. inż. Karola Greli – jednego z najwybitniejszych ekspertów w dziedzinie katalizy i niekwestionowanego lidera tej tematyki badawczej w Polsce.

Ambitnym celem pracy sformułowanym przez Doktoranta była synteza nowych niesymetrycznie podstawionych ligandów NHC oraz zbadanie wpływu modyfikacji strukturalnych tychże ligandów na aktywność katalityczną metaloorganicznych kompleksów rutenu, palladu i miedzi w reakcjach metatezy olefin i procesach sprzęgania wiązań węgiel-węgiel oraz węgiel-azot, w oparciu o analizę ich właściwości stereo-elektronowych i potencjalnego oddziaływania chelatującego.

Recenzowana praca została przedstawiona w formie rozprawy składającej się z sześciu zasadniczych części obejmujących wprowadzenie oraz cztery rozdziały poświęcone badaniom własnym, zwieńczone prezentacją procedur syntetycznych i analiz spektroskopowych. Całość uzupełnia bogata bibliografia (240 pozycji). Struktura każdego z rozdziałów pracy poświęconych badaniom własnym opiera się na krótkim wstępie



prezentującym doniesienia literaturowe, sformułowaniu szczegółowych celów pracy, gruntownej dyskusji uzyskanych wyników oraz zwięzłym podsumowaniu.

Części literaturowe zawarte w poszczególnych rozdziałach pracy oceniam bardzo pozytywnie. Prezentują one aktualny stan wiedzy w dziedzinach leżących w sferze zainteresowań Doktoranta i stanowią krytyczną analizę dostępnych doniesień literaturowych, nie ograniczając się wyłącznie do przedstawienia zebranych faktów, a talent narracyjny i wiedza Autora czynią z tych kilkunastu opisów swoiste mini-eseje, niepozbawione interesujących dygresji i barwnych porównań. Doceniając bogaty język, erudycję i swobodę Doktoranta w posługiwaniu się terminologią chemiczną chciałbym przedstawić w tym miejscu kilka moich wątpliwości, mając nadzieję na ich rozwianie podczas publicznej obrony pracy doktorskiej. Już od pierwszych stron rozprawy Doktorant używa wymiennie i dość swobodnie określić: „oksydacyjna addycja” i „oksydacyjna insercja” do opisu tego samego procesu elementarnego w chemii metaloorganicznej. Intryguje mnie przywiązanie Autora do rzadko spotykanej w literaturze formy „oksydacyjna insercja”. Czy aby na pewno sformułowanie: „oksydacyjna insercja partnera elektrofilowego” (str. 49, 58, 59), lub „oksydacyjna insercja halogenku” (str. 54) są terminologicznie poprawne w kontekście opisywanych przemian? Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku nazewnictwa reakcji podstawienia atomu halogenu atomem wodoru; raz jest to „hydrodehalogenacja” (str. 56), gdy innym razem pojawia się w tekście termin „hydrydodehalogenacja” (str. 51). Którą z tych form Doktorant uważa za właściwą? Moje wątpliwości budzi również nazwanie historycznej reakcji sprzęgania Wurtza „homodimeryzacją *n*-jodobutanu w obecności metalicznego sodu” (str. 47). Liczę również na komentarz Doktoranta na temat „bardzo wysokiej ekonomii atomowej” jako wyróżnika reakcji sprzęgania krzyżowego (str. 47). Czy ta ogólna teza dotyczy również takich procesów jak sprzęganie Suzuki-Miyaura lub innych sprzęgań z udziałem reagentów metaloorganicznych? Z obowiązku recenzenta muszę także zwrócić uwagę na niepoprawne przypisanie nazwy imiennej reakcji sprzęgania związków boroorganicznych z (pseudo)halogenkami organicznymi (str. 49) oraz błędnie podany produkt reakcji sprzęgania związków Grignarda z bromobenzenem w obecności CoCl_2 na Schemacie 31. Chciałbym jednak jednoznacznie podkreślić, iż powyższe uwagi nie mają żadnego wpływu na moją bardzo wysoką ocenę pracy Pana mgr. Krzysztofa Grudnia.

W pierwszej części badań własnych Doktorant przedstawia wyniki badań poświęconych syntezie i badaniu aktywności katalitycznej nowych kompleksów rutenu typu Hoveydy-Grubbsa z niesymetrycznymi ligandami NHC zawierającymi układ *N*-fenylopirolowy w ramieniu bocznym. Na uwagę zasługują badania stabilności otrzymanych kompleksów oraz próby wyjaśnienia ich dekompozycji na drodze C-H aktywacji poparte oryginalnym



konceptem syntezy perbromowanego analogu (dla którego udało się rozwiązać strukturę krystaliczną). Badania aktywności katalitycznej wybranych prekatalizatorów w modelowych reakcjach metatezy (reakcja metatezy z zamknięciem pierścienia 2,2-diallilomalonianu dietylu i metatezy krzyżowej allilobenzenu z *cis*-diacetoksy-2-butenem) wykazały niższe konwersje substratów przy obniżonej selektywności (dla metatezy krzyżowej) w porównaniu z komercyjnym prekatalizatorem Hoveydy-Grubbsa.

Druga część pracy poświęcona jest syntezie i badaniu aktywności katalitycznej nowych monokarbenowych kompleksów palladu(II) z niesymetrycznymi ligandami NHC zawierającymi labilne układy benzytowe lub *N*-fenyloindolowe w ramieniu bocznym oraz podstawione ligandy pirydynowe, klasyfikowanych jako prekatalizatory typu PEPPSI. W toku prowadzonych badań Doktorant zaobserwował brak aktywności katalitycznej otrzymanych prekatalizatorów w reakcjach aminowania Buchwalda-Hartwiga oraz ich zaskakująco wysoką aktywność w reakcji sprzęgania Hecka-Mizoroki. Obserwacje te potwierdzono optymalizując warunki chemoselektywnej olefinacji 4-winyloaniliny. W tym miejscu warto nadmienić, iż monokarbenowe kompleksy palladu typu PEPPSI nie były jak dotąd szeroko stosowane jako prekatalizatory reakcji sprzęgania Hecka-Mizoroki. Na podstawie testów katalitycznych przeprowadzonych w zmiennych warunkach reakcji, prób rtęciowych oraz rozważań mechanistycznych Autor zaproponował spójny model różnorodnej reaktywności kompleksów palladu z niesymetrycznie podstawionymi ligandami NHC w katalizie reakcji sprzęgania Hecka-Mizoroki.

Dalsze części pracy koncentrują się na syntezie nowych kompleksów miedzi(I) zawierających zmodyfikowane ligandy NHC z podstawnikami *N*-fenyloindolowymi i pirydylometyłowymi oraz badaniu ich aktywności w modelowych reakcjach sprzęgania Ullmanna-Goldberg. Co ciekawe, w tym wypadku otrzymane prekatalizatory zawierające bardziej labilne ligandy NHC wykazywały wyższą aktywność katalityczną od układów zawierających symetryczny, komercyjnie dostępny ligand 1,3-bis(2,6-diizopropylfenylo)-imidazolidyn-2-ylidenowy. Ostatni rozdział badań własnych jest poświęcony syntezie nowego, dwukleszczowego chiralnego liganda NHC bazującego na strukturze L-proliny. Optymalizacja czteroetapowej syntezy, dobór reagentów i technik izolacji są efektem solidnej pracy laboratoryjnej Doktoranta, a zastosowany warsztat badawczy dowodzi dużej biegłości doświadczalnej i znajomości chemii organicznej. W przeglądzie literatury Autor opisał zastosowanie kompleksów niklu z chiralnymi ligandami NHC, natomiast opis wyników badań przynosi jedynie krótką wzmiankę o potencjalnym zastosowaniu otrzymanego liganda w syntezie kompleksów niklu.

W części eksperymentalnej pracy Autor zamieścił szczegółową metodykę badań: dokładnie opisał warunki prowadzonych eksperymentów i przedstawił charakterystykę



otrzymanych prekursorów ligandów i kompleksów. Wszystkie wyizolowane związki scharakteryzowano przy pomocy podstawowych metod, takich jak: IR, (^1H , ^{13}C) NMR, spektrometria mas etc. W uzasadnionych przypadkach wykonano także analizy elementarne i pomiary temperatur topnienia syntezowanych związków.

Oceniając formę przedstawionej rozprawy mogę jednoznacznie stwierdzić, że praca doktorska Pana mgr. Krzysztofa Grudnia jest napisana przejrzysto i bardzo starannie. Zarówno części literaturowe jak i opisy wyników badań Doktorant „ubrał” w niezwykle czytelną szatę graficzną, wzbogaconą starannie wykonanymi rysunkami i schematami, dzięki czemu zawarty w niej materiał czytelnik pochłania z niesłabnącym zainteresowaniem. Opis badań cechuje trafna interpretacja uzyskanych wyników oraz wnikliwa i głęboka dyskusja. Rozprawa świadczy o doskonałym opanowaniu przez Doktoranta różnorodnych technik badawczych, biegłości w projektowaniu syntez i umiejętności prowadzenia samodzielnej pracy badawczej. W mojej opinii Doktorant wykazał dojrzałość rzadko spotykaną na tak wczesnym etapie pracy naukowej. Prezentowane wyniki badań są doskonale udokumentowane, a poziom dyskusji jasno wskazuje na fakt, iż Doktorant wywodzi się ze znakomitej szkoły naukowej Promotora – prof. dr hab. Karola Greli.

Reasumując, rozprawa Pana mgr. Krzysztofa Grudnia utrzymana jest we wzorcowym schemacie badań: od syntezy, poprzez charakterystykę do badania reaktywności chemicznej. Praca zawiera wiele elementów nowości naukowej, a jej wyniki mogą stanowić inspirację dla innych naukowców. Uzyskane wyniki są niewątpliwie na najwyższym poziomie, czego odzwierciedleniem jest publikacja w renomowanym czasopiśmie o cyrkulacji międzynarodowej - *Dalton Transactions*. Jestem przekonany, że liczne, dotychczas niepublikowane wyniki zamieszczone w pracy doktorskiej będą częścią następnych publikacji w bardzo dobrych czasopismach naukowych. W tym miejscu warto podkreślić, iż Pan mgr. Krzysztof Grudzień jest dotychczas współautorem aż 9 publikacji naukowych, opublikowanych w wiodących czasopismach z dziedziny chemii metaloorganicznej i organicznej.

Przedstawiona mi do oceny praca doktorska spełnia bez zastrzeżeń wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez *Ustawę o stopniach naukowych i tytułach naukowych oraz o stopniach i tytułach w zakresie sztuki z 14 marca 2003 r.* (tekst jednolity Dz. U. z 2017 r. poz. 1789), wobec czego przedkładam wniosek o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Równocześnie biorąc pod uwagę przedstawione w recenzji walory pracy, pragnę złożyć wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr. Krzysztofa Grudnia podkreślając jej wysoki poziom merytoryczny, szeroki zakres i aplikacyjny charakter wykonanych badań oraz wyróżniający dorobek naukowy Doktoranta.

Piotr Pawluć