



Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
Zakład Chemii Fizycznej
ul. S. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

dr hab. inż. Sergiusz Luliński

Warszawa, 25.05.2018 r.

e-mail: sergiusz.lulinski@pw.edu.pl

tel: (4822)2347575

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Krzysztofa Grudnia
pt. „*Nowe kompleksy rutenu, palladu, miedzi i niklu z N-
heterocyklicznymi karbenami. Synteza, reaktywność i zastosowania.*”

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Karola Greli. Temat rozprawy wpisuje się bezpośrednio w obszar badań prowadzonych od kilkunastu lat w zespole prof. Greli, dotyczących opracowania nowych kompleksów metali przejściowych jako wydajnych katalizatorów homogenicznych ważnych reakcji związków organicznych. Należy tutaj wskazać przede wszystkim różne warianty reakcji metatezy alkenów. Są to procesy o dużym znaczeniu zarówno w klasycznej syntezie organicznej (synteza *fine-chemicals*) jak i innych dziedzinach, np. w chemii polimerów, o czym świadczy przyznanie Nagrody Nobla w 2005 r. dla Grubbsa, Chauvina i Schrocka. Kolejnym potwierdzeniem roli katalizy homogenicznej (zwłaszcza z wykorzystaniem kompleksów palladu) we współczesnej chemii było przyznanie Nagrody Nobla w 2010 r. dla Hecka, Negishi, Suzuki za wkład w rozwój reakcji sprzęgania krzyżowego. Należy podkreślić, że mimo intensywnego rozwoju dziedzina ta w dalszym ciągu stanowi przedmiot zaangażowania wielu grup badawczych, co niewątpliwie jest bezpośrednio stymulowane przez duże zainteresowanie ze strony przemysłu.

Recenzowana rozprawa doktorska została zredagowana na 135 stronach maszynopisu. Układ pracy nie jest standardowy, ponieważ nie występuje podział na jednolity przegląd literatury, po którym następuje rozdział zawierający dyskusję

wszystkich przeprowadzonych badań własnych. Zamiast tego Autor w pierwszej części pracy przedstawia w zwięzły sposób (10 stron) charakterystykę karbenów *N*-heterocyklicznych. W kolejnych 4 częściach Autor omawia oddzielnie kompleksy rutenu (w reakcjach metatezy olefin), palladu w wybranych reakcjach sprzęgania krzyżowego (reakcje Buchwalda-Hartwiga, Mizoroki-Hecka, Suzuki-Miyaura), miedzi (reakcja Ullmanna-Goldberga). Taki podział jest dobrze uzasadniony ze względu na specyfikę chemii każdego z omawianych metali, a także odpowiednich reakcji katalitycznych. Można też przyznać rację Autorowi, że tak zaproponowany podział przedstawionych treści ułatwia czytanie pracy, ponieważ każda ze wspomnianych 4 części cechuje się znaczną odrębnością, a wspólnym mianownikiem było określenie wpływu modyfikacji ligandu *N*-heterocyklicznego na stabilność i aktywność otrzymywanych kompleksów metali przejściowych. Uważam, że dobór treści w przeglądzie literatury jest właściwy, ponieważ nawiązuje w przeważającym stopniu do tematyki badań własnych. Ponadto należy podkreślić aktualność cytowań, gdyż w bibliografii są wymienione także najnowsze doniesienia. Niewątpliwie widać bardzo dobrą orientację Doktoranta w przedmiotowej dziedzinie.

Praca napisana jest dobrym stylem, dzięki czemu czyta się ją z dużym zainteresowaniem. Autor zajmująco opisał mechanistyczne aspekty badanych reakcji. Sposób przedstawienia tych zagadnień wskazuje na Jego bardzo dobrą orientację w tym obszarze. Dużą zaletą pracy jest także ciekawy opis badanych reakcji w ujęciu historycznym. Dyskusja mechanizmów reakcji jest sformułowana w logiczny sposób i wskazuje na dobre zrozumienie złożonej problematyki, z którą Autor musiał się zmierzyć zarówno w trakcie analizy danych literaturowych jak i podczas prowadzenia badań własnych. Za jeden z ważniejszych wyników uważam opracowanie serii kompleksów Ru(II) typu Hoveydy-Grubbsa z niesymetrycznym ligandem NHC, w którym jedno z ramion było oparte na fragmencie *N*-fenylopirolowym i *N*-fenyloindolowym, a drugie było często stosowaną grupą 2,6-diizopropylfenylową (Dipp). Niestety otrzymane układy okazały się mniej skuteczne w modelowej reakcji RCM niż komercyjny katalizator HG-SIPr (zawierający 2 grupy *N*-Dipp). Doktorant stwierdził, że przyczyną mniejszej aktywności była nietrwałość otrzymanych kompleksów wynikająca z reaktywności „bogatego w elektrony” pierścienia pirolowego. Interesującym wynikiem jest wykazanie chemoselektywności reakcji arylowania 4-winyloaniliny bromobenzenem w zależności od rodzaju użytego prekatalizatora. Doktorant pokazał, że w obecności zaprojektowanego przez Niego kompleksu palladu **PEPSI-N18**, przebiega reakcja Mizoroki-Hecka prowadząca do powstania 4-aminostilbenu. Zastosowanie znanego

prekatalizatora **PEPPSI-SIPr** daje natomiast wyłącznie 4-winylo-(*N*-fenylo)anilinę, czyli produkt reakcji sprzęgania Buchwalda-Hartwiga. Z kolei badając reakcję Ullmanna-Goldberga, Autor pokazał przewagę kompleksów Cu(I) z badanymi przez siebie ligandami nad analogicznymi kompleksami z ligandem SIPr. Wyjaśnienie tego efektu powiązał z większą labilnością takich niesymetrycznych ligandów, co zgodnie z pewnymi danymi literaturowymi sprzyja reakcji Ullmanna. Ponadto zaobserwował efekt synergii w przypadku użycia mieszanego układu katalitycznego złożonego z kationowego i anionowego kompleksu Cu(I), tj. odpowiednio (SIPr)₂CuPF₆ i TBACuCl₂. W tym przypadku byłbym jednak ostrożny z formułowaniem jednoznacznych wniosków, ponieważ zaobserwowany efekt jest niezbyt duży. Nasuwa się więc pytanie, czy Autor sprawdził powtarzalność zaprezentowanych danych katalitycznych. W ostatnim rozdziale dotyczącym przedstawienia wyników badań własnych, Autor opisał szczegółowo i fachowo problemy, które napotkał podczas syntezy soli imidazoliowej z bocznym chiralnym fragmentem opartym na pierścieniu pirolidynowym. Związek ten może być wykorzystany jako prekursor chiralnego ligandu NHC, choć w tekście rozprawy brak wzmianki o podjęciu takiej próby. Być może Autor planował otrzymanie kompleksów metali z tym ligandem, np. niklu – co może sugerować tytuł rozprawy. Uważam, że brak tego typu wyników (czy choćby wzmianki na temat prób ich uzyskania) wymaga wyjaśnienia. Niewątpliwie badania w tym kierunku powinny być kontynuowane z uwagi na możliwość ciekawych zastosowań związków kompleksowych metali z chiralnym ligandem NHC w syntezie enancjoselektywnej.

W rozdziale „Część eksperymentalna” (29 stron) zamieszczono na początku ogólne informacje na temat stosowanych odczynników i technik wykorzystywanych standardowo do potwierdzania struktury i czystości związków organicznych. Następnie opisane są syntezy oraz dane analityczne otrzymanych produktów obejmujące opis widm NMR, IR, spektrometrię mas i analizę elementarną. Procedury syntetyczne są jasne i wystarczająco szczegółowe, natomiast zauważyłem pewne usterki w opisie widm NMR. W kilku przypadkach liczba sygnałów w widmach ¹³C NMR nie zgadza się z przedstawioną strukturą. Przykładowo, na str. 113 Autor podaje 5 sygnałów w widmie związku **PEPPSI-N13**, które można przypisać atomom węgla grup bocznych grup izopropylowych w podstawniku Dipp ligandu NHC. Dodatkowo podane są jako odrębne sygnały wartości δ¹³C poszczególnych linii trypletu pochodzącego od rozpuszczalnika (CDCl₃). To samo uchybienie pojawia się na stronach 116, 117 i 119 (odpowiednio dla związków **CuCl-SIPr**, **CuCl-N18** i (IPrH)CuCl₂). Ponadto na str. 120 w przypadku związku TBACuCl₂ występują nieprawidłowe liczby protonów w opisie widma ¹H NMR, natomiast opis widma ¹³C

NMR zawiera sygnał rozpuszczalnika (CDCl_3 – tym razem tylko w formie jednej wartości liczbowej), a wartość $\delta^{13}\text{C}$ atomu węgla α grupy TBA (59.0 ppm) jest podana trzykrotnie. Ostatnia moja uwaga dotyczy opisu widma ^{19}F NMR soli $(\text{N}_2\text{6H}_2)(\text{PF}_6)_2$. Podane są w nim 2 wartości $\delta^{19}\text{F}$ (-71,58 i -71,42 ppm), co budzi spore wątpliwości – oczekiwałbym dubletu ze stałą sprzężenia $^1J_{\text{PF}}$ rzędu 700 Hz.

Kończący rozprawę obszerny wykaz cytowanej literatury zawiera 240 pozycji, które w większości przypadków zostały opublikowane w ciągu ostatnich kilku lub kilkunastu lat, co oczywiście wynika z aktualności i perspektyw dalszego intensywnego rozwoju podjętej przez Doktoranta tematyki badawczej. Zauważyłem kilka usterek dotyczących błędnej numeracji woluminów. Ponadto Autor podaje niekiedy pełne nazwy czasopism zamiast powszechnie przyjętych wersji skróconych.

W podsumowaniu tego komentarza chciałbym podkreślić, że rozprawa jest zredagowana starannie, co w znacznym stopniu ułatwia jej lekturę i przyswojenie osiągnięć naukowych Doktoranta. Niewątpliwie dużą zaletą jest także bogata szata graficzna. Liczne, w tym często barwne, rysunki i schematy zdecydowanie ułatwiają przyswojenie informacji zawartych w tekście. Autor nie ustrzegł się błędów językowych, przede wszystkim klasycznych „literówek”, ale są one stosunkowo nieliczne. Z obowiązku recenzenta muszę natomiast wymienić pewne uchybienia merytoryczne, nieprecyzyjne lub żargonowe określenia:

Str. 22: schemat 11 zawiera szczególnie liczne usterki literowe, np. „a,b-nienasycone aldehydy”, „w równowadze z forma enolowa”, „grupa opuszczająca”, itd..

Str. 47: na schemacie 31 w p. f) i h) jest podana niepoprawna struktura produktu (eteru difenyłowego), najprawdopodobniej skopiowana z p. e).

Str. 49, p. 3.1.2: klasyczna reakcja sprzęgania z udziałem związków boru to reakcja Suzuki-Miyaura, a nie Sonogashira.

Str. 77 i 78: „tetraskoordynowany” – sugerowałbym termin „czterokoordynacyjny”

Str. 79: na schemacie 56b struktura jednego z produktów zawiera „nadmiarowy” atom wodoru przy atomie azotu. Kompleks Cu(III) na schemacie 56c ma charakter kationowy, co nie zostało zaznaczone.

Str. 80: „acetylenek fenyłu” – stosuje się nazwę „fenyloacetylen”, anilidynowy kompleks” – sugerowałbym nazwę „anilidkowy kompleks”.

Na zakończenie chciałbym odnieść się do kwestii przedstawienia uzyskanych wyników. Zostały one już częściowo opublikowane w formie 1 artykułu w *Dalton Transactions*, chociaż brak go w wykazie cytowanej literatury, co budzi pewne zdziwienie. Warto jednak odnotować, że Autor ma także w dorobku 8 publikacji (zgodnie ze stanem z maja br.) niezwiązanych bezpośrednio z tematyką doktoratu, choć część z nich dotyczy zbliżonych zagadnień z dziedziny katalizy

homogenicznej, przede wszystkim w odniesieniu do metatezy alkenów. Są to publikacje w renomowanych czasopismach, takich jak m.in. *Chemistry A European Journal*, *Organometallics* i *Organic Letters*. Nie jestem w stanie ocenić innych elementów dorobku takich jak wystąpienia konferencyjne i udział w stażach i projektach naukowych. Trochę szkoda, że Autor nie przedstawił takiego zestawienia w formie aneksu do rozprawy doktorskiej. Oczywiście całkowity dorobek nie jest przedmiotem recenzji, jednak uważam, że przedstawienie szerszej informacji na temat aktywności naukowej jest dobrym pomysłem.

W podsumowaniu powyższej analizy rozprawy doktorskiej mgr Krzysztofa Grudnia, stwierdzam, że przedstawione wyżej drobne zastrzeżenia nie wpływają na ogólną pozytywną ocenę rozprawy. Na podkreślenie zasługuje szeroki, wieloaspektowy charakter pracy oraz bogactwo uzyskanych wyników. Autor wykazał się umiejętnością prowadzenia wieloetapowych syntez organicznych i reakcji katalitycznych. Niewątpliwie przyswoił także szeroki zakres wiedzy koniecznej do ich projektowania oraz interpretacji wyników uzyskanych za pomocą zastosowanych technik pomiarowych. Uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr Krzysztofa Grudnia spełnia całkowicie wymagania stawiane pracom doktorskim przez obowiązującą Ustawę o Stopniach i Tytule Naukowym. Zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego z wnioskiem o dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

