



ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław

Dr hab. inż. Wojciech Bury

adiunkt

Tel. +48 71 375 71 21

Email: wojciech.bury@chem.uni.wroc.pl

Wrocław, 5 sierpnia 2020 roku

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr. inż. Mariusza Milewskiego

pt. „Szkielety metalo-organiczne jako nowatorskie nośniki dla katalizatorów metatezy olefin:
Zastosowania w reakcjach metatezy krzyżowej i z zamknięciem pierścienia”

Praca doktorska Pana mgr. inż. Mariusza Milewskiego zatytułowana „Szkielety metalo-organiczne jako nowatorskie nośniki dla katalizatorów metatezy olefin: Zastosowania w reakcjach metatezy krzyżowej i z zamknięciem pierścienia” została wykonana w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego w Laboratorium Syntezy Metaloorganicznej pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Karola Greli oraz dr inż. Anny Kajetanowicz. Opisane w rozprawie badania wpisują się w tematykę badawczą prowadzoną przez prof. K. Grełę, którego dorobek w obszarze chemii metaloorganicznej i katalizy jest ogromny. Obszar metatezy nieustannie stawia nowe wyzwania swoim badaczom, a grupa prof. Greli nieustrudzenie podejmuje kolejne z nich i oferuje błyskotliwe rozwiązania problemów fundamentalnych, jak i praktycznych. W efekcie uzyskujemy lepsze zrozumienie procesu metatezy od strony molekularnej, jak również rozwijane są nowe technologie syntezy bardzo efektywnych katalizatorów. W tym kontekście przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr. M. Milewskiego wpisuje się w ten nurt badań, łączących aspekty fundamentalne z praktycznymi, co jest świetnie widoczne przy analizie dorobku naukowego Doktoranta. Widać więc wyraźnie, że prowadzone badania w grupie promotora mają wyraźny aspekt aplikacyjny, ale co warto dodać, opisane badania mają także istotną wartość w kontekście badań podstawowych.

Przedstawiona mi do oceny rozprawa autorstwa mgr. M. Milewskiego napisana jest w tradycyjnej formie i została wydana w formie książkowej. Rozprawa doktorska napisana jest w układzie klasycznym: wstęp, opracowanie literaturowe, wyniki badań własnych i ich dyskusja, opis procedur eksperymentalnych i podsumowanie. Każda z tych części podzielona jest na podrozdziały, które w sposób bardziej szczegółowy kategoryzują opisywany przez Doktoranta materiał. Praca nie jest bardzo obszerna i liczy 121 stron, dzięki czemu uwaga

skupiona jest na meritum problemu naukowego, którym zajmował się Autor. Na początku chciałbym zwrócić uwagę, że tytuł pracy zawiera sformułowanie „szkielety metalo-organiczne”, i przyznać muszę, że takie określenie jest w polskiej nomenklaturze chemicznej dosyć niefortunne, a nawet kontrowersyjne, i może prowadzić do niepotrzebnych nieporozumień. Nazwa związki metaloorganiczne (w domyśle również wszelkiego typu ich odmiany) jest już wykorzystywana do określania związków posiadających połączenie metal-węgiel. W podręczniku „Podstawy i perspektywy chemii koordynacyjnej tom II” pod redakcją Z. Stasickiej i G. Stochel wprowadzono bardziej jednoznaczne określenie tej grupy polimerów koordynacyjnych jako sieci metaliczno-organiczne, z którym osobiście bardziej się utożsamiam i zawsze polecam jego stosowanie. Oczywiście recenzent zdaje sobie sprawę, że to nie Autor rozprawy wprowadził określenie „szkielety metalo-organiczne” do polskiej literatury chemicznej, ale zasugerował się wcześniejszymi propozycjami kiełkującymi w naszym ojczystym środowisku.

We wstępie Autor przedstawia krótko założenia pracy oraz precyzuje cele, które zamierza osiągnąć. Z dużą przyjemnością czyta się przegląd literatury liczący 40 stron i zawierający 133 odnośniki (w sumie praca zawiera blisko 151 odnośników łącznie z odniesieniami w części dotyczącej wyników własnych). Rozdział ten wprowadza czytelnika w bogaty obszar metatezy, przedstawiając kluczowe osiągnięcia w tej dziedzinie katalizy. W pierwszej części przedstawiono krótki rys historyczny związany z metatezą olefin, jak i zagadnienia mechanistyczne, oraz dokonano skrótego omówienia stosowanych w metatezie olefin typów katalizatorów, zróżnicowanych ze względu na charakter centrum metalicznego. Możemy się tu zapoznać z kolejnymi generacjami katalizatorów rutenowych, tj. katalizatory typu Grubbsa I i II generacji, katalizatory Hoveydy-Grubbsa i ich modyfikacje, które znalazły szczególne miejsce w pracach badawczych zespołu macierzystego. Niewątpliwie dokonana analiza literatury świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu merytorycznym Doktoranta do realizacji zamierzonej tematyki. Wstęp literaturowy zawiera materiał dobrze wyselekcjonowany i pozwala szybko zorientować się w najnowszych osiągnięciach światowych na tym polu, ponadto jest ciekawie przedstawiony i stanowi wartościowy element rozprawy.

W ramach pierwszej części badań własnych Autor podjął się badania reakcji metatetycznej makrocyklizacji dek-9-enianu heks-5-en-1-ylu do 15-członowego laktonu. Taki wybór substratu reakcji katalitycznej wynika z jego istotnej wartości w przemyśle perfumeryjnym. Tworzenie związków makrocyklicznych zawierających wiązania nienasycone jest ważnym wyzwaniem praktycznym, a związki makrocykliczne typu cywetonu i muskonu charakteryzują się poszukiwanymi od wieków nutami zapachowymi piżma i stały się podstawą wielu kompozycji perfumeryjnych. Pozyskiwanie tych substancji ze źródeł naturalnych budzi jednak ogromne kontrowersje etyczne stąd też poszukiwane są ich naturalne lub syntetyczne zamienniki. Ciekawym uzupełnieniem i rozwinięciem treści zawartych w części literaturowej

rozprawy jest praca przeglądowa współautorstwa Doktoranta opublikowana w *Russ. Chem. Rev.* w roku 2020. Z tej perspektywy widać doskonale jak duży potencjał tkwi w reakcjach i katalizatorach metatezy w syntezie związków makrocyklicznych oraz jakie problemy syntetyczne związane są z powiększaniem skali takich syntez. Okazuje się, że katalizatory homogeniczne prowadzą proces nieselektywnie w wyniku czego, obok pożądaných produktów makrocyklicznych, uzyskiwane są niepożądane produkty oligomeryczne. Standardowo w celu uzyskania produktów makrocyklicznych reakcje prowadzone są w dużych rozcieńczeniach, natomiast zwiększenie stężenia reagentów skutkuje nasileniem procesów oligomeryzacji. Autor stawia zatem tezę, że zastosowanie materiału porowatego typu MOF (ang. *Metal-Organic Frameworks*) powinno pozwolić na uzyskanie makrocykli z lepszą selektywnością. To pytanie badawcze zostało przez Autora zgrabnie zilustrowane w postaci Rysunku 18, który jest przy okazji znakomitym testem na spostrzegawczość czytelnika. Ponieważ Recenzentowi szczególnie przypadają do gustu pomysłowe reprezentacje graficzne, stąd też nie miał on większych problemów z odczytaniem idei Autora. Pragnę jednak zwrócić uwagę, że w panelu (d) Rysunku 18 został zaburzony bilans materiałowy reagentów w stosunku do paneli (a)-(c).

Następnie Autor podejmuje się wyboru odpowiedniej sieci typu MOF do sprawdzenia swojej tezy badawczej. Dzięki merytorycznej współpracy z grupą dr. Michała Chmielewskiego wybór został dokonany bardzo trafnie. Autor wykorzystuje jeden z najbardziej stabilnych materiałów typu MOF o ogromnej powierzchni właściwej i objętości porów – (Al)MIL-101-NH₃Cl, zawierający węzły glinowe oraz łączniki w postaci anionów kwasu 2-aminotereftalowego. Nośnik ten jest w stanie inkorporować w strukturze porowatej, wg Autora, średnio 3 cząsteczki katalizatora na 4 klatki MOFa. Do swoich badań Autor wykorzystał dwa modelowe katalizatory rutenowe, w tym jeden katalizator Hoveydy-Grubbsa II generacji oraz sfunkcjonalizowany czwartorzędową solą amoniową katalizator o handlowej nazwie *FixCat* (szczególnie odporny na niekorzystne działanie etylenu). Następnie Autor zbadał cyklizację dek-9-enianu heks-5-en-1-ylu w różnych rozpuszczalnikach, w dwóch temperaturach oraz w obecności zarówno katalizatorów homogenicznych jak i katalizatora *FixCat* osadzonego na sieci MOF (*FixCat@MOF*). Badania te potwierdziły wysoką aktywność, a co warte szczególnego podkreślenia, wysoką selektywność układu *FixCat@MOF* w reakcji makrocyklizacji dienu. Ważnym odkryciem jest zaobserwowanie szczególnej odporności termicznej układu *FixCat@MOF* w porównaniu do katalizatorów homogenicznych, które w temperaturze powyżej 100 °C ulegają szybkiej degradacji. Dodatkowo Autor odkrył, że poprawa selektywności o 25% jest możliwa poprzez 5-krotne zmniejszenie ilości katalizatora *FixCat@MOF* w układzie reakcyjnym. Eksperymenty związane ze zwiększaniem stężenia reagentów wykazały natomiast spadek selektywności układu katalitycznego. Wyniki te nasuwają pewne pytania co do lokalizacji przebiegu procesu katalitycznego, a mianowicie czy reakcja przebiega na powierzchni

stałego nośnika czy wewnątrz porów? Ten aspekt mógłby być szerzej rozwinięty i przedyskutowany w kontekście uzyskanych wyników.

W drugiej części badań własnych Autor podjął się zbadania reakcji metatezy krzyżowej terminalnych olefin w obecności katalizatora na nośniku typu MOF. Substratem modelowym w tych badaniach był 1-okten, a oczekiwanymi produktami odpowiednie tetradekeny. Już wstępne badania układu katalitycznego opartego o sieć MOF wskazywały na wyższą selektywność (99%) tego układu wobec katalizatorów homogenicznych. Dalsze badania skupione były na zmniejszeniu ilości używanego katalizatora *FixCat@MOF*. W wyniku tej optymalizacji Autor odkrył najbardziej korzystne warunki, w których zastosowanie 100 ppm katalizatora pozwoliło uzyskać 97% konwersji przy 97%-owej selektywności w czasie 24 h. Co zaskakujące, Doktorant przeprowadził testy katalityczne dla 10 ppm *FixCat@MOF* uzyskując konwersję 59% i selektywność 97%, co daje liczbę TON równą 59000. Jest to niewątpliwie imponujący wynik. Tak wysokie parametry katalityczne zachęciły Autora do sprawdzenia działania katalizatora w układzie ekstrakcyjno-przepływowym. Badania te ponownie wykazały wysoką aktywność i bardzo dobrą selektywność w metatezie krzyżowej krótszych olefin (1-buten, 1-heksen) przy zastosowaniu 10 ppm katalizatora.

Ciekawym uzupełnieniem powyższych prac są badania z wykorzystaniem innych nośników typu MOF, gdzie wykorzystano sieci metaliczno-organiczne zawierające jony Al^{3+} , Ti^{4+} i Zr^{4+} . Najlepsze wyniki reakcji katalitycznej uzyskano jednak dla układu *FixCat* opartego na (Al)MIL-101- NH_3Cl . W tym miejscu chciałbym zwrócić uwagę na pewien błąd edytorski, który wkraść się na Rysunku 22, gdyż struktura NU-1000 jest przedstawiona w panelu (D) a nie (A). W tej części pracy zabrakło mi szerszej charakterystyki wykorzystanych materiałów typu MOF oraz przybliżenia idei wykorzystania każdego z tych materiałów porowatych. Sposób związania katalizatora rutenowego z każdym z tych nośników wymagałby głębszej analizy, która jednak nie została tam zawarta. Prosiłbym Autora o komentarz w tej kwestii.

Metodologia zastosowana w pracy skupiona jest głównie na katalitycznej stronie projektu. W swoich badaniach Autor stosuje metody chromatograficzne do analizy i interpretacji wyników badań. Jest to podstawowe narzędzie stosowane w katalizie, gdzie celem jest zbadanie przebiegu reakcji na podstawie analizy powstałych produktów. Substraty do reakcji katalitycznych zostały odpowiednio przygotowane (komercyjnie dostępne) lub otrzymane przez Doktoranta. Czystość reagentów została potwierdzona metodami spektralnymi, jednak oryginalne widma nie zostały zamieszczone w pracy. Wszystkie procedury katalityczne opisane są szczegółowo i wyczerpująco.

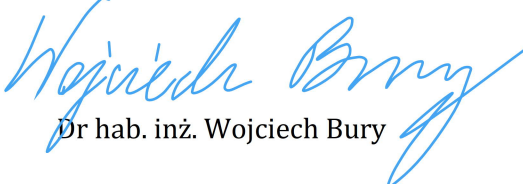
Od strony technicznej rozprawa jest napisana zrozumiałą polszczyzną i nie sprawia czytającemu problemów w czasie analizy treści. Przyznam, że styl stosowany w pracy nosi silne cechy beletrystyczne. Czytelnik jest tu zarazem uczestnikiem i obserwatorem zdarzeń, a narrator zręcznie przeprowadza nas przez kolejne przemyślenia i zagadki, na które napotyka

w trakcie swoich prac. W mojej opinii rozprawa nie zawiera istotnych błędów językowych, możemy jednak napotkać pewną liczbę sformułowań kolokwialnych lub niefortunnych, których nie będę tu przytaczał. Część graficzna rozprawy jest wykonana na dobrym poziomie, rysunki i schematy są klarowne i czytelne - pomagają czytelnikowi zrozumieć sens omawianych treści.

Na dorobek naukowy Doktoranta, który stał się podstawą rozprawy doktorskiej, przypadają 2 publikacje w renomowanych czasopismach międzynarodowych, w tym artykuł w *J. Am. Chem. Soc.* z 2018 roku oraz praca przeglądowa *Russ. Chem. Rev.* z roku 2020, która znakomicie uzupełnia i rozszerza treści zawarte w części literaturowej rozprawy. Ponadto Autor wykazał się aktywnością na polu aplikacyjnym o czym świadczą 3 zgłoszenia patentowe (2 polskie i 1 międzynarodowe) związane z rozprawą, w których jest współautorem. Wyniki prac ujętych w rozprawie były prezentowane przez Autora na 7 konferencjach o charakterze międzynarodowym.

Podsumowując, w świetle powyższych faktów stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny praca mgr. Mariusza Milewskiego spełnia wymagania, jakie pracom doktorskim stawia ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym. W związku z tym wnioskuję o jej przyjęcie i dopuszczenie mgr. Mariusza Milewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,



Dr hab. inż. Wojciech Bury