POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
tel.: 22 234 7507, 22 234 5758, fax 22 628 27 41,
e-mail dziekan@ch.pw.edu.pl

Warszawa 20.08.2020

Prof. dr hab. inż. Wanda Ziemkowska

Recenzja pracy 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

Promotor: Prof. dr hab. inż. Karol Grela

Promotor pomocniczy: Dr inż. Anna Kajetanowicz

Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego, Laboratorium Syntezy Metaloorganicznej

Metateza olefin jest jednym z tych kamieni milowych w chemii, które trwale zmieniły nowoczesną syntezę organiczną. Jej znaczenie docenił Komitet Noblowski przyznając nagrodę Nobla trzem uczonym: Chauvin, Schrock i Grubbs w 2005 roku. Przyznanie tej prestiżowej nagrody spowodowało ogromny wzrost zainteresowania świata naukowego tym typem reakcji, a jako że metateza olefin jest reakcją katalityczną to w ciągu ostatnich piętnastu lat opracowano szereg nowoczesnych katalizatorów. Pomimo niewątpliwie ogromnego postępu w zastosowaniu metatezy olefin w syntezach laboratoryjnych przed chemikami technologami wciąż stoi wyzwanie opracowania wydajnych technologii na skalę przemysłową. Z drugiej strony obserwujemy gwałtowny rozwój nanotechnologii, którą uważa się za jedną z tych nowoczesnych technologii, oprócz technologii informatycznymi i biotechnologii, mających wpływ na zrównoważony rozwój przyszłej gospodarki światowej. Przedstawiona mi do recenzji praca mgr. inż. Mariusza Milewskiego wpisuje się w nurt badań nad metatezą olefin a także nad porowatymi nanomateriałami jakimi są MOFy. Celem pracy Doktoranta było zbadanie katalitycznej aktywności komercyjnie dostępnych katalizatorów

metatezy olefin osadzonych na szkieletach MOFów spełniających rolę nośników. Temat wybrano mając na uwadze nie tylko ciekawą chemię ale także możliwości aplikacyjne badanych układów katalitycznych do przetwarzania olefin.

Pracę doktorską wykonano w Laboratorium Syntezy Metaloorganicznej w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. Karola Greli i dr inż. Anny Kajetanowicz. Zespół Pana Profesora ma na swoim koncie wybitne osiągnięcia związane z badaniem metatezy olefin a także immobilizacją katalizatorów tej metatezy za pomocą nanomateriałów. Praca została napisana w układzie tradycyjnym i zawiera następujące części: *Wprowadzenie i cel pracy, Przegląd literatury, Badania własne, Opis procedur eksperymentalnych* i *Bibliografia.* Dodatkowo na początku pracy dołączono listę dorobku naukowego w czasie studiów doktoranckich, która zawiera dane dotyczące: 3 prezentacji ustnych na konferencjach, 4 plakatów, 1 publikacji w *Journal of the American Chemical Society*, 1 artykułu przeglądowego, 2 zgłoszeń patentowych i 1 patentu. Do tego dorobku należy dołączyć jeszcze jeden artykuł, który ukazał się w lipcu 2020 roku w *Journal of Organometallic Chemisty* (DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121276).

W przeglądzie literatury po krótkim rysie historycznym o pochodzeniu terminu „metateza" i po przedstawieniu kilku mechanizmów reakcji metatezy olefin Doktorant umieścił rozdział poświęcony katalizatorom metatezy olefin zaczynając od opisu syntezy pierwszego rutenowego kompleksu alkilidenowego. Kompleks ten został poddany licznym modyfikacjom poprzez wprowadzenie nowych ligandów do centrum koordynacyjnego rutenu. Na podstawie dostępnej literatury Doktorant wykazał, że celem tych modyfikacji było zwiększenie stabilności katalizatorów wobec tlenu, wilgoci i funkcyjnych ligandów, synteza katalizatorów do metatezy olefin w polarnych protycznych rozpuszczalnikach takich jak woda, zwiększenie aktywności katalizatorów a także możliwość kontroli geometrii utworzonego wiązania podwójnego. Ten wstępny rozdział dotyczył ogólnie charakteryzacji katalizatorów metatezy olefin, natomiast pojawiają się one w pozostałych rozdziałach przeglądu literaturowego na temat różnych rodzajów metatezy olefin, izomeryzacji wiązania podwójnego oraz immobilizacji.

Jak dotąd reakcję metatezy olefin zastosowano w wielu procesach takich jak: acykliczna metateza dienów ADMET, metateza z otwarciem pierścienia ROM, polimeryzacja z metatetycznym otwarciem pierścienia ROMP, czy metateza enynowa EN. Z listy metatez olefin Doktorant wybrał dwie: metatezę z zamknięciem pierścienia RCM i metatezę krzyżową CM, i im poświęcił więcej uwagi. Szczegółowe omówienie wielu reakcji metatezy przekraczałoby ramy pracy doktorskiej, natomiast tymi dwiema reakcjami Doktorant

zajmował się w trakcie swoich badań. Zebrane dane literaturowe pokazują trudności jakie napotyka eksperymentator badając metatezę krzyżową. Wynik reakcji zależy zarówno od budowy substratów jak i rodzaju centrum katalitycznego. Aby przekształcić jeden substrat w pożądany produkt, zwykle należy użyć drugiego substratu w nadmiarze. Dobre wyniki daje zastosowanie olefin terminalnych, ponieważ wtedy jednym z produktów jest łatwy do usunięcia etylen. Następnym problemem jest izomeryzacja wiązania podwójnego, która sprawia, że najczęściej otrzymuje się mieszaninę izomerów (*E*) i (*Z*). Tutaj rozwiązaniem jest zastosowanie odpowiednio zmodyfikowanych katalizatorów. Trzeba też wspomnieć o niskiej aktywności katalitycznej wielu kompleksów. Z tymi problemami zmagał się Doktorant badając reakcję metatezy krzyżowej modelowej olefiny 1-oktenu na katalizatorach immobilizowanych różnymi nośnikami typu MOF. Uważam, że Doktorant wykazał się dobrą znajomością literatury dotyczącą tego tematu co niewątpliwie ułatwiło mu jego własne prace doświadczalne.

Następną reakcją opisaną przez Doktoranta jest metateza z zamknięciem pierścienia RCM. Jest to niezwykle interesująca reakcja, w której wykorzystuje się dieny do otrzymania cyklicznych związków. Niestety, aby otrzymać pierścienie należy stosować wysokie rozcieńczenia aby wyeliminować konkurencyjny proces oligomeryzacji. Można też stosować sterycznie zatłoczone substraty o konfiguracji sprzyjającej reakcjom wewnątrzcząsteczkowym i poszukiwać odpowiednich katalizatorów oraz metod ich immobilizowania. Niewątpliwie znajomość trudności związanych z metatezą z zamknięciem pierścienia wcześniej opisanych w literaturze przydała się Doktorantowi w jego pracach eksperymentalnych dotyczących syntezy wielkopierścieniowych związków.

Związki rutenu używane jako katalizatory metatezy olefin niestety często są nietrwałe i w czasie reakcji rozpadają się do innych form, które dalej są aktywne i mogą powodować izomeryzację wyjściowych olefin. Skutkiem tego jest powstawanie wielu produktów metatezy i brak kontroli nad reakcją. Zjawisko rozpadu katalizatorów rutenowych i migracja wiązania podwójnego w olefinach są poważnymi problemami w metatezie olefin. Nie ma więc nic dziwnego w tym, że Doktorant poświęcił izomeryzacji wiązania podwójnego sporo miejsca w przeglądzie literatury. Stwierdził on, że chociaż ukazały się liczne prace na temat rozpadu związków rutenu i ich dalszej aktywności to wciąż nie wiadomo, które produkty rozpadu katalizatorów są odpowiedzialne za izomeryzację olefin. Przeglądając literaturę Doktorant znalazł i zacytował prace na temat sposobów zredukowania ilości produktów izomeryzacji wiązania podwójnego takich jak stosowanie różnego rodzaju dodatków oraz wprowadzenie

do kompleksów rutenu ligandów polepszających trwałość katalizatorów. Stopień izomeryzacji olefin w czasie metatezy można kontrolować dobierając olefiny o określonej budowie.
W swoich badaniach Doktorant stosował kompleksy rutenu umieszczone na MOFach jako nośnikach. Pomysł przytwierdzenia katalizatorów do jakiegoś podłoża pojawił się ponad dekadę temu. Korzystając z danych literaturowych Doktorant przeanalizował sposoby łączenia katalizatora z podłożem i rodzaje wiązań między cząsteczką katalizatora i nośnikiem. Jeśli chodzi o rodzaje nośników to literatura na ten temat jest bogata. Stosowano krzemionkę, krzemionkę o uporządkowanej strukturze SBA-15, żel krzemionkowy, zeolity, tlenek glinu, tlenek grafenu, różnego rodzaju nanocząstki a nawet tak nietypowe nośniki jak pierścienie Raschiga. Zaletą zakotwiczenia katalizatora na nośniku jest możliwość łatwiejszego oddzielenia tego katalizatora od produktów reakcji w porównaniu z homogenicznym kompleksem rutenu. Badacze liczą też na zwiększenie trwałości zakotwiczonych kompleksów.

Jak dotąd, w literaturze jest niewiele przykładów zastosowania MOFów jako nośników katalizatora w reakcjach metatezy olefin. Doktorant słusznie zauważył, że trudności w syntezie MOFów i wysoki koszt ich wytwarzania stanowią barierę w ich stosowaniu na większą skalę niż laboratoryjna. Z drugiej strony takie cechy jak uporządkowana struktura krystaliczna, porowatość, duża powierzchnia właściwa i obecność organicznych linkerów posiadających różne grupy funkcyjne zdolne do przyłączenia kompleksów rutenu mogą być korzystne w zastosowaniu ich w metatezie olefin. Biorąc pod uwagę ostatnie osiągnięcia zespołów badawczych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w zakresie wykorzystania MOFa (Al)MIL-101-NH_2 do immobilizacji komercyjnych katalizatorów (pozycje 145 i 146 w Bibliografii), uważam za zasadne podjęcie przez Doktoranta badań MOFów jako nośników katalizatorów do metatezy olefin.

Umieszczenie w Przeglądzie literatury rozdziału pod tytułem „Metateza olefin w ujęciu przemysłu chemicznego" świadczy o tym, że ostatecznym celem badań Doktoranta była ich komercjalizacja co zmaterializowało się pod postacią udziału w dwóch zgłoszeniach patentowych i jednym patencie. Podsumowując, zacytowanie 151 pozycji literaturowych świadczy o dobrej znajomości literatury w tym temacie. Materiał zaprezentowany w Przeglądzie literatury jest ściśle powiązany z badaniami własnymi Doktoranta. Z trudnego zadania wybrania właściwych publikacji z tak obszernego materiału jakim jest metateza olefin i immobilizacja katalizatorów Doktorant wywiązał się bardzo dobrze, opisując zagadnienia w sposób przedstawiający celowość podjętych badań.
Badania własne składają się z dwóch części:

1) zbadanie selektywności reakcji makrocyklizacji dienu z użyciem dwóch wybranych komercyjnych katalizatorów immobilizowanych komercyjnym MOFem (Al)MIL-101-NH_3Cl w zależności od temperatury, rodzaju rozpuszczalnika i stężenia mieszaniny reakcyjnej i porównanie tej selektywności z selektywnością katalizatorów nie osadzonych na nośniku.
2) Zbadanie możliwości zastosowania katalizatora zakotwiczonego na MOFie i odpornego na izomeryzację wiązania podwójnego w olefinie w reakcjach metatezy 1-oktenu jako modelowego związku a także innych olefin z różnymi grupami funkcyjnymi.

Pierwsza część pracy powstała jako wynik współpracy Doktoranta z zespołem dr. hab. Michała Chmielewskiego mającego znaczne osiągnięcia w chemii szkieletów metalo-organicznych. W macierzystym zespole Doktoranta stosuje się metatezę z zamknięciem pierścienia do otrzymania makrocykli o rozmiarach trzynastu i więcej atomów, które są cennymi produktami w przemyśle perfumeryjnym. Zastosowanie metatezy olefin w syntezie tych związków daje korzyści w postaci skrócenia ścieżki syntetycznej ale niesie ze sobą inne problemy jak konieczność prowadzenia reakcji w wysokich rozcieńczeniach aby zapobiec oligomeryzacji dienów. Z analizy danych literaturowych wynika, że metateza olefin jest reakcją równowagową, co oznacza że produkty cyklizacji i oligomeryzacji istnieją ze sobą w równowadze a ta zależy od warunków prowadzenia reakcji. Aby zmniejszyć stężenie substratu bez zwiększania rozcieńczenia i stosowania dużych ilości rozpuszczalników Doktorant postanowił umieścić katalizator w porach MOFa tak aby tylko jedna cząsteczka dienu w danej chwili miała do niego dostęp. Takie rozwiązanie powinno spowodować, że cząsteczki dienu będą ulegać tylko pożądanej reakcji cyklizacji. Jednak aby sprawdzić koncepcję czy zastosowanie katalizatora osadzonego na MOFie rzeczywiście pozwoli na użycie mniejszych ilości rozpuszczalnika i zwiększenie selektywności reakcji należało wykonać szereg eksperymentów z użyciem katalizatora immobilizowanego MOFem i porównawczych reakcji metatezy z użyciem katalizatorów bez nośnika stosując różne stężenia mieszaniny reakcyjnej, różne temperatury i rozpuszczalniki.

Doktorant wybrał dwa bardzo aktywne komercyjne katalizatory: FixCat nierozpuszczalny w warunkach reakcji i rozpuszczalny katalizator typu Hoveydy-Grabbsa II generacji oraz komercyjny MOF (Al)MIL-101-NH_3Cl, którego szkielet składa się z mniejszych i większych klatek. Modelowym substratem był zsyntezowany w kilkuetapowej reakcji dien o nazwie dek-9-enian heks-5-en-1-ylu, natomiast pożądanym produktem był trudny do otrzymania 15-członowy lakton. Ze względu na nieliczne doniesienia literaturowe dotyczące syntezy 15-członowego laktonu (2 artykuły pochodzące z 2018 roku) Doktorant musiał sam dobrać

odpowiednie warunki wszystkich reakcji metatezy dienu do 15-członowego laktonu prowadząc reakcje metatezy modelowego dienu w czterech rozpuszczalnikach w temperaturach 80 i 110 °C. Wyniki testowych reakcji wykazały, że katalityczny układ z MOFem nie izomeryzuje wiązania podwójnego w makrocyklu, co można uznać za cenną właściwość. Przy bardzo małym stężeniu katalizatora zaobserwowano spadek konwersji ale wydajność tworzenia makrocykli wciąż była wysoka i nie zachodziła izomeryzacja. Podczas prowadzenia reakcji w zatężonych mieszaninach reakcyjnych konwersja wzrosła przy ciągle zahamowanej izomeryzacji wiązania podwójnego ale niestety doszło do niepożądanego gwałtownego spadku stosunku makrocykl/oligomer w produktach.

Podsumowując tę część pracy, sukcesem okazało się otrzymanie układu katalizatora osadzonego na MOFie hamującego proces izomeryzacji wiązania podwójnego, co może oznaczać że utrudniony jest proces degradacji kompleksu spowodowany odseparowaniem cząsteczek kompleksu. Według Doktoranta drugą przyczyną może być obecność centrów kwasowych w MOFie opartym na związkach glinu, które natychmiast rozkładają produkty rozpadu kompleksu odpowiedzialne za izomeryzację. Doktorantowi udało się z sukcesem przeprowadzić reakcję makrocyklizacji z dość wysoką wydajnością i bardzo dobrą selektywnością przy zastosowaniu pięciokrotnie mniejszej ilości katalizatora (Tabela 6). Jednak duże zatężanie mieszaniny reakcyjnej (w zakresie od 4 do 16 razy) wpłynęło niekorzystnie na selektywność przy jednocześnie bardzo dobrej konwersji (Tabela 7). Pomimo, że nie wszystkie wyniki doświadczalne potwierdziły wcześniejsze założenia, tematyka zastosowania MOFów jako nośników jest nowatorska i rozpoznana w niewielkim stopniu. Dlatego uważam tę część badań własnych za bardzo ważną.

W drugiej części zastosowano te same układy katalityczne, z tym że zmieniono cel badań. W trakcie badań reakcji makrocyklizacji dienu Doktorant stwierdził, że chociaż katalizatory osadzone na MOFie spełniły tylko częściowo pokładane w nich nadziei odnośnie tworzenia cykli to jednak posiadają unikalną właściwość zahamowania izomeryzacji wiązania podwójnego w olefinach w reakcjach metatezy olefin. Przeprowadzone badania miały odpowiedzieć na pytanie, czy wprowadzenie MOFów jako nośników katalizatorów będzie mieć korzystny wpływ na selektywność reakcji metatezy olefin. Doktorant przeprowadził szereg reakcji testowych zaczynając od reakcji metatezy modelowej olefiny 1-oktenu i stosując te same katalizatory jak w pierwszej części badań. Przemiany były prowadzone bez rozpuszczalnika i w różnych temperaturach. Już pierwsze doświadczenia wykazały, że katalizator osadzony na MOFie jest znacznie bardziej selektywny od katalizatorów referencyjnych bez nośnika przy podobnym stopniu konwersji. To co jest szczególnie ważne

to fakt, że przedłużenie czasu reakcji z dwóch do dwudziestu czterech godzin z zastosowaniem katalizatora na MOFie powoduje wzrost stopnia konwersji bez obniżenia bardzo wysokiej selektywności (Tabela 10). Pozwoliło to na zmniejszenie ilości katalizatora aż do 10 ppm. Przy tak małej ilości katalizatora po 24 godzinach reakcji konwersja wyniosła 59%, natomiast selektywność była bardzo wysoka 97% (Tabela 11). Zastosowanie bardzo wysokiej temperatury 120 °C i czasu 24 godzin polepszyło konwersję i zupełnie nie zaszkodziło bardzo wysokiej selektywności reakcji, podczas gdy selektywność katalizatorów bez nośnika drastycznie spada(Tabela 12).

Wyniki powyższych eksperymentów świadczą o otrzymaniu bardzo stabilnego układu katalitycznego na MOFie o bardzo wysokiej aktywności i selektywności. Obserwacja, że umieszczenie kompleksu rutenu w porach MOFa dramatycznie polepsza jego właściwości skłoniła Doktoranta do przetestowania pięciu innych MOFów jako nośników katalizatora w zoptymalizowanych warunkach reakcji metatezy 1-oktenu. Okazało się, że zastosowanie jakiegokolwiek MOFa nie jest kluczem do uzyskania układu katalitycznego zapewniającego wysoką konwersję i selektywność. Niektóre układy pozwalają na uzyskanie wysokiej konwersji przy zachowaniu umiarkowanej selektywności i na odwrót. Jedynie układ katalityczny FixCat@(Al)MIL-101-NH_3Cl stworzony przez Doktoranta zapewniał wysoką konwersję i selektywność i dlatego dobrym pomysłem było przebadanie dalej w reakcjach metatezy wielu sfunkcjonalizowanych olefin. Wyniki doświadczeń wskazały, że reakcji metatezy krzyżowej najlepiej ulegają proste niepodstawione olefiny i olefiny bogate w ugrupowania o niskiej polarności.

Uważam opracowanie heterogenicznego układu katalitycznego FixCat@(Al)MIL-101-NH_3Cl, w którym katalizator jest osadzony na MOFie za najważniejsze osiągnięcie Doktoranta. Układ jest stabilny, odporny na temperaturę, pozwala na otrzymanie wysokiej konwersji jednocześnie z wysoką selektywnością i łatwo go usunąć z mieszaniny poreakcyjnej. Reakcje metatezy olefin mogą być prowadzone bez rozpuszczalnika. Układ może być stosowany w metatezie wielu olefin z grupami funkcyjnymi.

Ponadto pragnę podkreślić, że Doktorant posiadł umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz interpretacji uzyskanych wyników. Zrealizował on zaplanowane badania, a przedstawione w części eksperymentalnej wyniki potwierdziły umiejętności Doktoranta w zakresie prowadzenia trudnych eksperymentów. Uzyskane wyniki przyczyniły się do lepszego poznania reakcji metatezy olefin z użyciem katalizatorów na nośnikach.

Praca została przygotowana starannie i czyta się ją przyjemnie. Mam tylko kilka uwag, które w żaden sposób nie wpływają na moją wysoką ocenę tej pracy:

1. Na stronie 75 Autor napisał „Zwiększenie stężenia reakcji makrocyklizacja dek-9-enianu heks-5-en-1-ylu przy zmniejszonej ilości katalizatora". Myślę, że chodzi raczej o „Zwiększenie stężenia mieszaniny reakcyjnej makrocyklizacji dek-9-enianu heks-5-en-1-ylu przy zmniejszonej ilości katalizatora".
2. Chociaż w części doświadczalnej Doktorant opisał dokładnie syntezy związków, to brak jest wyników analiz. Często procedury te są modyfikacją już opisanych w literaturze i prawdopodobnie otrzymano żądane produkty ale dołączenie np. widm NMR w postaci tabeli z przesunięciami chemicznymi lub kopii widma usunęłoby wszelkie wątpliwości co do struktury i czystości związków. Co prawda Autor na stronie 108 (katalizator Ru37) i 111 (produkt 69) stwierdził, że uzyskane widma NMR były zgodne z danymi literaturowymi ale lepiej byłoby te wyniki pokazać.
3. Pozycje literaturowe w Bibliografii 16, 86 i 88 mają niepełne adresy.

Podsumowując, oceniana rozprawa doktorska stanowi oryginalny i twórczy dorobek naukowy. Nie mam żadnych wątpliwości, że spełnia ona wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym i wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Mariusza Milewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Mariusza Milewskiego a uzasadnienie podaję w oddzielnym dokumencie.

Wanda Ziemkowska

Wanda Ziemkowska

POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
tel.: 22 234 7507, 22 234 5758, fax 22 628 27 41,
e-mail dziekan@ch.pw.edu.pl

Warszawa, dn. 20.08.2020

Prof. dr hab. inż. Wanda Ziemkowska

Uzasadnienie wyróżnienia pracy doktorskiej dr. inż. Mariusza Milewskiego „**Szkielety metalo-organiczne jako nowatorskie nośniki dla katalizatorów metatezy olefin: Zastosowania w reakcjach metatezy krzyżowej i z zamknięciem pierścienia**".

1. Rozprawa doktorska jest wybitna, o czym świadczy jej bardzo wysoki poziom naukowy.
2. Badania przeprowadzone przez Doktoranta są nowatorskie i wiele wnoszą do obszaru badań nad metatezą dienów i olefin katalizowaną kompleksami metali osadzonymi na szkieletach metalo-organicznych (MOFach).
3. Zgromadzony materiał doświadczalny jest ogromny. Doktorant wykazał się ponadprzeciętnymi zdolnościami eksperymentatorskimi wykonując trudne syntezy i pomiary i ulepszając znane już procedury tak aby znacznie zwiększyć wydajności produktów.
4. Doktorant jako pierwszy na świecie przeprowadził trudną syntezę 15-członowego laktonu na drodze metatezy odpowiedniego dienu przy zastosowaniu zwiększonych stężeń mieszanin reakcyjnych i minimalnych stężeń katalizatora.
5. Doktorant opracował bardzo stabilny i wydajny układ katalityczny do metatezy olefin, który nie powoduje izomeryzacji końcowych produktów. Takie układy są cenne, ponieważ izomeryzacja jest niechcianym procesem i dużym utrudnieniem w syntezie związków o żądanej strukturze.
6. Badania własne Doktoranta dotyczące makrocyklizacji dienów zostały wysoko ocenione przez innych recenzentów i stanowią część artykułu w prestiżowym czasopiśmie *Journal of the American Chemical Society*. Ponadto Doktorant jest współautorem artykułu przeglądowego w *Russian Chemical Reviews* (2020r) i artykułu w *Journal of Organometallic Chemistry* (2020r). Wyniki badań były prezentowane przez Doktoranta na trzech międzynarodowych konferencjach w postaci ustnych prezentacji.
7. Wyniki badań Doktoranta weszły w skład dwóch zgłoszeń patentowych i jednego patentu.

Wanda Ziemkowska