

Prof. dr hab. Artur Michalak
Zakład Chemii Teoretycznej
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
tel. +48-12-686-2381
fax. +48-12-686-2750
e-mail: michalak@chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków, 21 lipca 2021

Wydział Chemii

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Katarzyny Młodzikowskiej-Pieńko
zatytułowanej

„*Computational studies of the structures and reactivity of ruthenium catalysts in olefin metathesis and hydrogenation reactions*”

Rozprawa doktorska mgr Katarzyny Młodzikowskiej-Pieńko przygotowana została w Laboratorium Symulacji Systemów Chemicznych i Biologicznych, w Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego pod promotorską opieką dr hab. Bartosza Trzaskowskiego. Badania prowadzone w ramach doktoratu były częściowo finansowane w ramach grantów Narodowego Centrum Nauki: kierowanego przez Doktorantkę projektu *Preludium 16* oraz projektów *Sonata Bis 6* i *Opus 3*, kierowanych przez Promotora.

Badania Doktorantki przeprowadzone w ramach przewodu doktorskiego dotyczą bardzo aktualnej tematyki badawczej związanej z teoretyczną analizą własności katalizatorów do metatezy olefin oraz uwodornienia olefin, związków pomiędzy strukturą i aktywnością oraz modelowaniem reakcji elementarnych występujących w molekularnych mechanizmach tych procesów. Badania mgr Katarzyny Młodzikowskiej-Pieńko stanowiące podstawę jej rozprawy doktorskiej dotyczyły w znacznej mierze stabilności wybranych katalizatorów oraz możliwych mechanizmów ich rozkładu, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu struktury substratów oraz modyfikacji strukturalnych katalizatora na jego stabilność. Wielkie znaczenie reakcji metatezy w nowoczesnej syntezie organicznej jest bezsprzeczne, co podkreślone zostało nagrodą Nobla w 2005 r., której laureatami zostali Richard Schrock, Robert Grubbs

ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
tel. +48 12 686 26 00
fax +48 12 686 27 50
sekretar@chemia.uj.edu.pl
www.chemia.uj.edu.pl

oraz Yves Chauven. O ile szczegóły mechanizmów samej reakcji metatezy są stosunkowo dobrze poznane i szczegółowo scharakteryzowane dla wielu kompleksów metali przejściowych, o tyle mechanizmy dekompozycji katalizatorów oraz relacje pomiędzy strukturą a stabilnością katalizatora stanowią bardzo istotny obecnie kierunek badań. W tym kontekście wybór tematyki doktoratu jest bardzo trafny.

Rozprawa doktorska mgr Katarzyny Młodzikowskiej-Pieńko została przygotowana w formie spójnego tematycznie zbioru 4 artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych (*Organometallics*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *Journal of Physical Chemistry A*; łączna wartość współczynnika oddziaływania, $IF > 12$), opatrzonych komentarzem Autorki, z załączonymi oświadczeniami Doktorantki i współautorów dotyczących określenia ich wkładu w poszczególne publikacje. Trzy prace dotyczą reakcji metatezy olefin, ostatnia – reakcji uwodornienia olefin. Cykl prac można jednak uznać za spójny tematycznie; elementem łączącym są katalizatory oparte na kompleksach rutenu z ligandami NHC.

Cztery prace stanowiące podstawę rozprawy zostały już opublikowane (w r. 2020), przeszły zatem proces recenzji i spełniły wysokie wymagania stawiane w renomowanych czasopismach międzynarodowych, zarówno co do poziomu merytorycznego, jak i językowego oraz edytorskiego. Poziom wszystkie czterech publikacji jest zatem, oczywiście, bez zarzutu. Prace te, pomimo faktu, że ukazały się w ubiegłym roku są już cytowane (łącznie 16 cytowań w momencie przygotowywania niniejszej recenzji, w tym 8 cytowań pracy opublikowanej w *Organometallics*.)

Dodatkowo należy podkreślić, że doktorantka jest współautorką dwóch innych, opublikowanych już prac (*Eur. J. Medicinal Chem.*, *New. J. Chem.*) oraz jednej wysłanej do druku (*Organometallics*). Łączna liczba cytowań wszystkich prac opublikowanych wynosi 30 (indeks Hirscha, $h = 4$). Na etapie kończenia doktoratu jest to dorobek wyróżniający.

Pierwsza spośród prac stanowiących podstawę doktoratu mgr Katarzyny Młodzikowskiej-Pieńko („Molecular Modeling of Mechanisms of Decomposition of Ruthenium Metathesis Catalysts by Acrylonitrile”, *Organometallics*, 2020) przedstawia wyniki szczegółowych badań mechanistycznych mających na celu wytłumaczenie niskiej stabilności katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji w obecności akrylonitrylu oraz zwiększonej stabilności kompleksów zawierających w swojej strukturze cykliczne alkilamino karbeny. W pracy bardzo szczegółowo, dla czterech kompleksów rutenu, porównane są alternatywne ścieżki metatezy oraz dekompozycji katalizatora, z uwzględnieniem dwóch możliwych mechanizmów: eliminacji β -wodorków oraz sprzężenia bimolekularnego. Wyniki pracy dostarczają bardzo szczegółowego obrazu mechanizmu badanego procesu.

Kolejna publikacja („Impact of Olefin Structure on the Catalytic Cycle and Decomposition Rates of Hoveyda-Grubbs Metathesis Catalysts”, *PCCP*, 2020) dotyczy wpływu struktury olefiny na szybkość dekompozycji katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji. W pracy tej uwzględniono sześć struktur pochodnych chlorkowych i metoksyloowych w bardzo szczegółowej analizie możliwych ścieżek metatezy oraz dekompozycji katalizatora. Ważne wyniki tej pracy przewidują znaczne różnice w stabilności katalizatora w przypadku reakcji z mono- lub dwu-podstawionymi olefinami. Wyniki pracy sugerują także możliwość zastosowania badanego katalizatora do konwersji izomer *cis* 1,2-dichloroetylenu w izomer *trans*.

Trzecia z kolei praca (“Impact of the Carbene Derivative Charge on the Decomposition Rates of Hoveyda-Grubbs-like Metathesis Catalysts”, *J. Phys. Chem. A*, 2020) dotyczy wpływu modyfikacji strukturalnych katalizatora na szybkość reakcji jego dekompozycji; w pracy rozważono układy z kationowym i anionowym ligandem NHC. Wyniki badania Doktorantki wskazują na zwiększoną stabilność układów z anionowym ligandem NHC. **Warto podkreślić, że wyniki te stanowią przewidywania na podstawie badań teoretycznych, ponieważ katalizatory z anionowymi ligandami NHC nie były do tej pory badane eksperymentalnie. Należy życzyć Autorce szybkiego potwierdzenia doświadczalnego tych potencjalnie bardzo ważnych wniosków.**

Ostatnia publikacja („Rate-Limiting Steps in the Intramolecular C-H activation of Ruthenium N-Heterocyclic Carbene Complexes”, *J. Phys. Chem. A*, 2020) przedstawia wyniki badań Doktorantki nad wpływem modyfikacji struktury katalizatora na mechanizm molekularny uwodornienia etylenu z jednoczesną aktywacją wiązania C-H; rozważonych zostało pięć kompleksów rutenu z ligandami NHC różniącymi się podstawnikami. **Praca ta częściowo wypełnia istniejącą lukę literaturową dotyczącą relacji pomiędzy strukturą a aktywnością kompleksów z ligandami NHC w reakcjach uwodornienia olefin, określając czynniki wpływające na kinetykę procesu, wskazując potencjalne kierunki modyfikacji struktury katalizatorów.**

Cechą wszystkich czterech prac stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Młodzikowskiej-Pieńko jest bardzo szczegółowe potraktowanie badanych problemów, a co za tym idzie - imponujący zakres przeprowadzonych obliczeń.

Publikacje stanowiące podstawę doktoratu mgr Katarzyny Młodzikowskiej-Pieńko są pracami wieloautorskimi: jedynie w ostatniej pracy lista autorów obejmuje tylko Doktorantkę i Promotora. W trzech pracach dotyczących metatezy pojawia się nazwisko Dr Magdaleny Jawiczuk jako pierwszego autora. Z jej oświadczeń wynika, że przeprowadziła ona istotną część obliczeń DFT, których niektóre wyniki w komentarzu do rozprawy przedstawione są jako wyniki Doktorantki. Na podstawie oświadczeń obu

Autorek można co prawda rozdzielić materiał publikacji i określić konkretne reakcje elementarne lub katalizatory, dla których obliczenia wykonywała albo mgr Katarzyna Młodzikowska-Pieńko, albo dr Magdalena Jawiczuk, ale wobec tego nie stanowią one bezpośrednio i w pełnym stopniu osiągnięcia Doktorantki. **Uważam, że zakres badań przeprowadzonych osobiście przez Doktorantkę, wynikający jednoznacznie z oświadczeń obu Autorów, jest wystarczający jako podstawa do uzyskania stopnia naukowego doktora. Jednak, w świetle oświadczeń dr Magdaleny Jawiczuk, odnoszę wrażenie, że pani mgr Katarzyna Młodzikowska-Pieńko nieco przeceniła swój wkład w tekście komentarza oraz w streszczeniu.** Podam tutaj tylko przykład dotyczący badań prezentowanych w pierwszej publikacji (*Organometallics*). Z oświadczeń wynika, że mgr Katarzyna Młodzikowska-Pieńko jest autorką badań dla katalizatora Hoveydy-Grubbsa, a dr Magdalena Jawiczuk – dla katalizatora CAAC. Tymczasem w streszczeniu rozprawy można przeczytać:

„I used DFT mechanistic approach to explain the low stability of the 2nd generation Hoveyda-Grubbs catalysts in acrylonitrile. Additionally, I demonstrated how structural modifications of the cyclic (alkyl)(amino)carbenes (CAACs) catalysts are responsible for their improved stability of the demanding substances” (podkr. moje – AM).

Podobne wątpliwości pojawiają się w przypadku pozostałych dwóch publikacji. Uważam, że powinny one zostać jednoznacznie wyjaśnione i oczekuje od Doktorantki szczegółowego ustosunkowania się do mojej uwagi na obronie pracy doktorskiej.

Przejdę teraz do omówienia tekstu komentarza przedłożonego przez Doktorantkę. Całość obejmuje 30 stron tekstu w języku angielskim (nie licząc spisu treści oraz streszczenia w języku polskim i angielskim). **Całość jest napisana poprawnym tekstem, w sposób zwarty i przejrzysty; przedstawiony komentarz czyta się z przyjemnością.** W rozdziale wstępnym (*Introduction*, 26 stron) Autorka dokonuje przeglądu literaturowego dotyczącego (i) reakcji metatezy olefin, katalizatorów oraz proponowanych mechanizmów reakcji ich dekompozycji, (ii) katalizatorów dla procesów uwodornienia olefin oraz mechanizmów aktywacji wiązań C-H, (iii) zastosowania metod teoretycznych w modelowaniu procesów katalizy homogenicznej, ze szczególnym uwzględnieniem kwestii doboru właściwej metodologii / protokołów obliczeniowych w odniesieniu do procesów z udziałem kompleksów rutenu. W rozdziale podsumowującym rozprawę (*Conclusion and future outlook*, 4 strony) podsumowane są główne wyniki badań Doktorantki oraz najważniejsze wnioski, z zaznaczonymi kierunkami dalszych badań. Całość kończy lista bibliograficzna obejmująca 202 pozycje, głównie prace oryginalne. **Dobór cytowanej literatury świadczy o doskonałej orientacji Autorki w reprezentowanej dziedzinie wiedzy.**

Podsumowując, **moja ocena badań naukowych przeprowadzonych w ramach przewodu doktorskiego mgr Katarzyny Młodzikowskiej-Pieńko, przedstawionych w czterech publikacjach stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej jest zdecydowanie pozytywna.** Doktorantka podjęła bardzo aktualną tematykę badawczą, wykazała kompetencję w prowadzeniu zaawansowanych obliczeń teoretycznych dla złożonych procesów, z uwzględnieniem występowania wielu alternatywnych struktur i ścieżek reakcji. **Wyniki pracy uważam za bardzo wartościowe, ciekawe i wnoszące wkład do nauki.**

Przedstawiony w publikacjach materiał badawczy spełnia przyjęte wymagania stawiane zwyczajowo pracom doktorskim, jak i wymagania ustawowe. Dlatego, wnioskuję o dopuszczenie pani mgr Katarzyny Młodzikowskiej-Pieńko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny oraz szeroki zakres przeprowadzonych badań (zakładając rozwianie przez Doktorantkę na obronie pracy doktorskiej podniesionych przeze mnie wątpliwości), skłaniam się do wniosku o wyróżnienie pracy.



Prof. dr hab. Artur Michalak

**Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Młodzikowskiej-Pieńko
zatytułowanej
„*Computational studies of the structures and reactivity of ruthenium catalysts in olefin
metathesis and hydrogenation reactions*”**

Niniejszym wnioskuję o wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Młodzikowskiej-Pieńko, biorąc pod uwagę następujące przesłanki:

- 1) bardzo aktualna tematyka badawcza rozprawy oraz znaczenie uzyskanych wyników dla dalszego rozwoju dziedziny;
- 2) bardzo szeroki zakres przeprowadzonych badań i ich wysoki poziom merytoryczny;
- 3) podstawę rozprawy stanowią 4 publikacje w renomowanych czasopismach (*Organometallics*, *PCCP*, *J. Phys. Chem. A*; IF > 12); łączny dorobek obejmuje dodatkowo dwie prace opublikowane (*Eur. J. Medicinal Chem.*, *New. J. Chem.*) oraz jedną wysłaną do druku (*Organometallics*), łączna liczba cytowań 30 – dorobek wyróżniający na etapie doktoratu.



Kraków, 21 lipca 2021

Prof. dr hab. Artur Michalak