

prof. dr hab. Mariusz Makowski
Katedra Chemii Bionieorganicznej
Kierownik

Gdańsk, 19.08.2021 r.

Pan
Prof. dr hab. Paweł Kulesza
Przewodniczący Rady Naukowej
Dyscypliny Nauki Chemiczne
Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii
ul. Ludwika Pasteura 1
02-093 Warszawa

Szanowny Panie Profesorze,

przesyłam moją recenzję rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Młodzikowskiej-Pieńko, pt. „Badanie struktury i reaktywności katalizatorów rutenowych w reakcjach metatezy olefin i uwodornienia metodami obliczeniowymi”.

Z poważaniem,

KIEROWNIK
Katedra Chemii Bionieorganicznej
Mariusz Makowski
prof. dr hab. Mariusz Makowski

prof. dr hab. Mariusz Makowski
Katedra Chemii Bionieorganicznej
Kierownik

Gdańsk, 19.08.2021 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Młodzikowskiej-Pieńko, zatytułowanej *“Badanie struktury i reaktywności katalizatorów rutenowych w reakcjach metatezy olefin i uwodornienia metodami obliczeniowymi”* (ang. *„Computational studies of the structure and reactivity of ruthenium catalysts in olefin metathesis and hydrogenation reaction”*).

Rozprawa doktorska mgr Katarzyny Młodzikowskiej-Pieńko dotyczy bardzo ważnego i ciągle rozwijanego problemu chemii organicznej związanego z zastosowaniem katalizatorów reakcji metatezy olefin i uwodornienia. W tym przypadku do zbadania zagadnienia zostały zastosowane metody obliczeniowe. Praca została wykonana pod kierunkiem dr. hab. Bartosza Trzaskowskiego w Laboratorium Symulacji Systemów Chemicznych i Biologicznych Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego.

Opracowanie zostało przygotowane w języku angielskim jako tzw. „spinka” tematycznych publikacji, współautorstwa doktorantki. Dysertacja zawiera wszystkie elementy wymagane odpowiednimi przepisami w momencie wszczęcia przewodu. Pracę doktorską stanowią cztery, wybrane z dorobku mgr Katarzyny Młodzikowskiej-Pieńko, prace opublikowane w 2020 roku w bardzo dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Przeszły one już proces fachowej oceny, co znacząco ułatwia recenzowanie otrzymanego materiału. Podejście zaproponowane przez doktorantkę do prowadzonych badań jest bez wątplenia bardzo aktualne, o czym świadczy chociażby fakt, iż prace jej współautorstwa zostały już zauważone i zacytowane przez innych badaczy.

Wyżej wspomniany materiał został uzupełniony o dodatkowe części, które stanowią oceniany materiał. Najpierw znajdujemy *Streszczenie* (jego dwie wersje w językach polskim i angielskim – spełniony wymóg formalny przepisów ustawy), w którym autorka rozprawy wyjaśnia dlaczego zajęła się zbadaniem reaktywności katalizatorów na bazie jonów rutenu(II) stosowanych w metatezie olefin i reakcji uwodornienia, przy użyciu metod obliczeniowych DFT. Następnie krótko wyjaśnia cel swoich badań oraz w kilku zdaniach przybliży ich przedmiot zawarty w czterech pracach cyklu, a następnie uzupełnia wszystko krótkim podsumowaniem.

Cele i przegląd pracy dyplomowej (ang. *Objectives and overview of the thesis*) stanowią próbę uzasadnienia dlaczego mgr Katarzyna Młodzikowska-Pieńko zajęła się w swojej pracy tematyką katalizy homogenicznej reakcji metatezy olefin oraz uwodornienia. Doktorantka zaproponowała zbadanie zastosowania katalizatorów drugiej generacji Hoveydy-Grubbsa i ich pochodnych zawierających głównie jony rutenu(II). Jednym z powodów tej decyzji jest problem ponownego wykorzystania chemicznych odpadów, tak aby zminimalizować ich szkodliwy wpływ na nasze środowisko. Wykorzystanie procesu katalizy w recyklingu odpadów i pozostałości poreakcyjnych pozostaje w zgodności z *12 Zasadami Zielonej Chemii* opublikowanymi przez Paula Anastasa i Johna Warnera. Wykorzystywane przez doktorantkę metody obliczeniowe pozwalają na tanie projektowanie indywidualnych chemicznych oraz proponowanie i badanie przemian, które mogą być następnie realizowane w tradycyjnych warunkach laboratoryjnych. Takie podejście jest przyjazne środowisku i bardzo efektywne od strony finansowej.

Reakcje metatezy oraz reakcje uwodornienia olefin należą do najważniejszych reakcji w chemii organicznej. Odkryta 90 lat temu reakcja metatezy polega w uproszczeniu na katalizowanej wymianie wiązania podwójnego pomiędzy atomami węgla w wysokiej temperaturze. Z tego powodu nie była początkowo popularna. Dopiero późniejsze badania

i zastosowanie różnych katalizatorów, zawierających jony metali, w tym Ru(II), oraz ich modyfikacji zaproponowanych przez m.in. prof. Roberta Grubbsa, prof. Amira Hoveyde, czy później polską grupę pod kierunkiem prof. Karola Greli pozwoliło na znaczne „złagodzenie” wspomnianych warunków reakcji, podniesienie jej wydajności i użyteczności. Metateza jest reakcją podwójnej wymiany, lecz sam jej mechanizm jest bardziej złożony i może przebiegać na kilka różnych sposobów. Warto jednak w tym miejscu podkreślić, że nie ma uniwersalnego katalizatora, który znalazłby zastosowanie we wszystkich reakcjach metatezy i uwodornienia. Oparte o połączenia kompleksowe jonów metali katalizatory posiadają liczne ograniczenia, np. nie są trwałe, mało wydajne, niestereoselektywne, zbyt mało aktywne lub niechiralne. Stąd też ciągle poszukiwania i prace w wielu grupach badawczych nad znalezieniem nowych połączeń i ich modyfikacji.

Wprowadzenie (Introduction) zawiera 26-stronicowy, syntetyczny opis zagadnień będących przedmiotem badań doktorantki oraz metod *in silico* stosowanych w badaniu katalizy homogenicznej reakcji metatezy olefin i uwodornienia. W tej części czytelnik może znaleźć, m.in. informacje na temat rysu historycznego reakcji metatezy, rozwoju prac nad katalizatorami metatezy oraz rodzajów stosowanych katalizatorów, katalizatorów zawierających w swojej budowie Ru(II) oraz N-heterocykliczne ligandy (NHC) lub cykliczny alkilo-aminowy karben (CAAC), omówienie wpływu najważniejszych poznanych dotąd czynników na trwałość (rozpad) katalizatorów zawierających jony Ru(II). Dalej znajdują się informacje na temat reakcji uwodornienia olefin, problemów jakie można w tym przypadku napotkać i sugestie jak je minimalizować. Ponadto zostały opisane stosowane w tym procesie katalizatory, także te zawierające w swojej budowie jony Ru(II). Ostatnia część *Wprowadzenia* to krótki opis zastosowania przez innych badaczy metod DFT w badaniach mechanizmów reakcji chemicznych, ze szczególnym uwzględnieniem tych, w których stosowane są jony metali. W ostatnim akapicie mgr K. Młodzikowska-Pieńko podaje krótką informację

o szczegółach metodologicznych, opierając się o wiedzę zaczerpniętą z literatury. Przedstawiona do oceny praca doktorska nie ma na celu, w opinii recenzenta, rozwijania metod obliczeniowych, a tylko ich zastosowania do rozwiązywania konkretnych problemów. We fragmencie poświęconym metodom obliczeniowym jest całkiem sporo niewyjaśnionych dla osoby nie zajmującej się obliczeniami skrótów, które mogą zrażać do lektury tej części opracowania grono dociekliwych osób zajmujących się tradycyjnym eksperymentem. Zacytuję tu zdanie ze strony 26: „*Application of ECP significantly reduces the computational cost and also may in some cases increase the accuracy through the reduction of basis set superposition error (BSSE).*”¹⁹⁴ Obydwa skróty ECP i BSSE są wprowadzone wyjaśnione, ale można byłoby pokusić się o rozwinięcie tych zagadnień. Ta część pracy mogłaby zyskać jeszcze więcej, gdyby autorka poświęciła kilka dodatkowych stron na opisanie na czym polegają zastosowane przybliżenia, metody, itp.. Wiele innych kwestii tej części *Wprowadzenia* zostało potraktowanych podobnie, hasłowo. Oczywiście można o tym wszystkim przeczytać, m.in. w nieocenionych *Ideach chemii kwantowej* autorstwa profesora Lucjana Pieli. W tym rozdziale zacytowano 199 z całkowitej liczby 202 pozycji piśmienniczych, zawartych w *Bibliography*, w dużej części nie starszych niż 10 lat.

Wyniki uzyskane w toku realizowanej pracy doktorskiej zostały przedstawione w postaci czterech publikacji. Jak już wcześniej wspomniano w tej recenzji, materiał ten został wielokrotnie zrecenzowany przez grono fachowców w dziedzinie. Stąd też chciałbym zwrócić uwagę na najważniejsze moim zdaniem wyniki. Przedstawione wyniki mają bardzo dużą wartość poznawczą. Zawierają liczne profile energetyczne badanych procesów przemian oraz dodatkowych informacji, uzyskanych z obliczeń. W pracy pierwszej, stanowiącej podstawę pracy doktorskiej mgr Katarzyny Młodzikowskiej-Pieńko, przebadano rozpad trzech katalizatorów w przypadku metatezy akrylonitrylu. W oparciu o uzyskane wyniki obliczeń zauważono, że katalizator typu Hoveya-Grubbsa zawierający w swojej budowie grupę

mezytylową wykazuje dużą większą skłonność do degradacji na drodze rozkładu van Rensburga oraz ekspansji pierścienia Buchnera, niż dwa nowo zaproponowane katalizatory, zawierające w pierścieniu alkilo-aminowym karbenu odpowiednio grupę metylową lub fenyłową. W drugiej pracy badano trwałość katalizatora Hoveydy-Grubbsa podczas reakcji metatezy dichloroetenu, metoksyetenu, E i Z 1,2-dimetoksyetenu oraz E i Z 1,2-dimetoksyetenu. Autorzy tej pracy zaobserwowali, że już niewielkie zmiany strukturalne olefin wpływają na cykl katalityczny oraz szybkość rozkładu katalizatora. Co ważne w przypadku 1,2-dichloroetenu stosowany katalizator może być użyty do konwersji izomeru E w Z ze względu na wysoką barierę stanu przejściowego. Kolejna praca to studia nad ścieżkami rozpadu modelowego katalizatora Hoveydy-Grubbsa o ładunku formalnym 0 i jego modyfikacji w obrębie części karbenowej posiadającej formalny ładunek +1 lub -1. Celem tych badań było uzyskanie wiadomości na temat zależności struktura-aktywność. Wykazano tu, że ładunek dodatni nie wpływa znacząco na bariery szlaku rozpadu olefin, wg. szlaku zaproponowanego przez van Rensburga. Jednak co ciekawe tworzenie produktu przejściowego z dwurutenem czyni ten mechanizm wysoce nieprawdopodobnym, w przeciwieństwie do nadmiaru ładunku ujemnego, który ma duży wpływ na cały układ katalityczny czyniąc go bardziej stabilnym. W ostatniej publikacji z cyklu zostały przedstawione wyniki badań nad reakcją uwodornienia etylenu z wykorzystaniem czterech nowych katalizatorów, zawierających jony rutenu(II) i N-heterocykliczny pierścień (NHC) z wybranymi podstawnikami o różnym charakterze donoro-akceptorowym oraz sterycznym. Z badań wynika, że dysocjacja grupy fosfinowej z prekatalizatora może być etapem ograniczającym szybkość całego procesu. Wyniki pokazały, że reakcja ta faworyzuje katalizatory zawierające NHC z alifatycznymi i aromatycznymi grupami bocznymi. Analiza poszczególnych składowych energii stanowiących sumaryczną wartość całkowitej energii swobodnej Gibbsa pokazała, że przy projektowaniu nowych katalizatorów należy również brać pod uwagę specyficzne oddziaływania kowalencyjne,

pomimo ich niewielkiego wkładu. Te stosunkowo niewielkie zmiany energii mogą mieć wpływ na bariery energetyczne w poszczególnych etapach przejściowych.

W rozdziale *Conclusion and future outlook* zostały podsumowane wyniki prowadzonych w pracy doktorskiej badań przez mgr Katarzynę Młodzikowską-Pieńko oraz zebrano najważniejsze wnioski z prac wchodzących do cyklu. Interesujące wydają się być też w tym miejscu plany doktorantki na przyszłość. Zamierza ona w ramach kierowanego przez siebie projektu PRELUDIUM 16 kontynuować badania nad trwałością katalizatorów będących połączeniami kompleksowymi na bazie jonów rutenu(II), wpływie czynników zewnętrznych i wewnętrznych w tym elementów strukturalnych w reakcji metatezy olefin. Dodatkowo, interesujące wydają się być tutaj przyszłe plany badawcze pod kątem zastosowania. W tej części pracy zacytowane zostały również pozostałe trzy pozycje literatury z bibliografii.

Zawarte w pracy doktorskiej mgr Katarzyny Młodzikowskiej-Pieńko *Supporting Information* jest uzupełnieniem uzyskanych i opublikowanych wyników badań, które pozwalają na dokonanie ich głębszej analizy. Pojawiają się też w tej części pracy m.in. szczegóły protokołu przeprowadzonych obliczeń DFT, stosowania różnego rodzaju przybliżeń, wartości liczbowych poszczególnych wkładów komponentów energii na całkowitą wartość energii swobodnej Gibbsa, profili zmian energii wybranych reakcji w obecności katalizatorów.

Cała dysertacja została napisana bardzo spójnie, a na dużą pochwałę zasługuje jej przejrzystość i dbałość o szatę graficzną. Pojawiają się w niej bardzo nieliczne, nie mające wpływu na całość i wartość merytoryczną, błędy o charakterze raczej edytorskim. Podaję tu dla przykładu porównanie dwóch fragmentów zdania *Streszczenia* w języku angielskim: „*I used DFT mechanistic (...) of the 2nd generation Hoveyda-Grubbs (...)*” i w języku polskim: „*Podczas badań zastosowałam (...) typu Hoveydy II generacji (...)*”. Umknęło gdzieś nazwisko **Grubbs**. Na rysunku (Figure 1.17, strona 20) jest: „*alkene hydrognation*” i „*alcohol dehydrognation*”. Dodatkowo, pragnę zauważyć, iż konsekwentnie pojawiają się nieliczne stwierdzenia

żargonowe, tj. „kompleksy rutenowe” i różne jego odmiany. Nie jest to oczywiście duże uchybienie, ale dla osoby nie znającej tematu badań mogą pojawić się pytania, czy mamy do czynienia z metalicznymi połączeniami rutenu, czy raczej jonami rutenu(II) lub na innych stopniach utlenienia. Jony rutenu(II) są trwałe przy niskich wartościach pH, ale przy nieznacznie podwyższonej jego wartości stosunkowo łatwo przechodzą na +III stopień utlenienia.

Mgr Katarzyna Młodzikowska-Pieńko jest współautorką w sumie siedmiu oryginalnych publikacji, w tym jednej w recenzji w dniu złożenia pracy. Przedstawione badania zostały sfinansowane z trzech grantów na badania przyznanych przez Narodowe Centrum Nauki w ramach programów OPUS 3, SONATA-Bis 6 oraz Preludium 16. Kierownikiem tego ostatniego jest autorka ocenianej dysertacji. Jest to bez wątpienia bardzo dobry dorobek jak na ten etap rozwoju naukowego. Wybrane do dysertacji cztery oryginalne publikacje są wieloautorskie, ale maksymalna liczba współautorów nie przekracza czterech. W jednej dwuautorskiej pracy mgr K. Młodzikowska-Pieńko jest pierwszym autorem, w dwóch drugim a w jednej trzecim. Biorąc pod uwagę oświadczenia wszystkich autorów artykułów nie ma wątpliwości co do wkładu, charakteru i udziału doktorantki w powstaniu tych prac. Jej wkład to wykonywanie części obliczeń, interpretacja i opis uzyskanych wyników oraz udział w edycji i pisaniu manuskryptów.

Przedłożona mi do oceny rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie postawionego problemu i spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. 2018 poz. 1668). W związku z tym, wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie mgr Katarzyny Młodzikowskiej-Pieńko do dalszych etapów postępowania o nadanie jej stopnia doktora nauk chemicznych w dyscyplinie chemia.

