



Warszawa 24 sierpnia 2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anny Marii Dąbrowskiej

z tytułu pracy „Budowa krystaliczna i właściwości katalityczne kompleksów dialkiloalkoksy- i dialkiloaryloksygalowych z asymetrycznymi N-heterocyklicznymi karbenami”

przedstawionej Radzie Dyscypliny Naukowej Nauki Chemicznych Politechniki Warszawskiej celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

Praca doktorska Pani Anny Marii Dąbrowskiej wykonana została w Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu w Laboratorium Chemii Metaloorganicznej oraz na Katedrze Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii Politechniki Warszawskiej. Badania prowadzone były pod promotorską opieką dr hab. Inż. Izabeli D. Madury, prof. PW i dr hab. Inż. Pawła Horeglada. Profesor Madura specjalizuje się w chemii strukturalnej. Z kolei zainteresowania naukowe dr hab. Horeglada koncentrują się wokół chemii koordynacyjnej i metaloorganicznej, w szczególności kompleksów metali grupy 13. Doświadczenie i zainteresowania naukowe promotorów doskonale licują z tematyką badań podjętą przez Doktorantkę, obejmującą syntezę nowych kompleksów galu z N-heterocyklicznymi ligandami karbonowymi (NHC), badanie ich struktury molekularnej w cieple stałym, w tym nakierowanych na możliwość tworzenia struktur porowatych. Dopełnieniem tych badań było zastosowanie uzyskanych kompleksów jako katalizatorów polimerizacji *rac*-laktydu z otwarciem pierścienia.

Przedstawiona do recenzji rozprawa przygotowana została w formie klasycznej i liczyła 233 strony. Jej główne części stanowiły: krótki, przegląd literatury (jedynie 23 strony), jednostronicowy zarys celu pracy, opis i dyskusja uzyskanych wyników wraz z podsumowaniem i wnioskami (133 strony) oraz część eksperymentalna (31 stron). Całość dopełniają streszczenia w języku polskim i angielskim, wprowadzenie, wykaz skrótów, bibliografia (105 pozycji) oraz spisy rysunków, tabel, schematów i załączników.

Dysertacja zredagowana została w postaci poręcznej książki w formacie B5. Pod względem redakcyjnym w dużej części praca przygotowana jest starannie i nie dopatryłem się istotnych błędów i niedociągnięć w tym obszarze. Istotnym wyjątkiem w tym aspekcie jest brak konsekwencji, a wręcz frywolność, w podejściu do formatowania wzorów cząsteczek np. na rysunku L11 (str. 23) pierścienie benzenowe występują w co najmniej trzech różnych wielkościach, na rysunku 1 (str 39) ligandy NHC są różnej wielkości, a na schemacie 1 można dopatrzeć się różnych wielkości czcionki w oznaczeniach atomów lub grup w cząsteczkach. W tym ostatnim przypadku niezrozumiałe jest również dla mnie oznaczenie grup na atomach azotu jako R² i R³ w części a schematu oraz jako R¹ i R² w części b. Praca napisana jest poprawnym językiem, zasadniczo wolnym od zwrotów żargonowych. Do nielicznych błędów językowych lub redakcyjnych, których się dopatrzyłem należą:



- na stronie 41 użyta jest mniej poprawna forma „deprotonacja”, zamiast deprotonowanie, *nota bene* konsekwentnie używane w innych miejscach (np. na str. 44 i 46).
- wydzielany *in situ* karben (str. 40) brzmi trochę nielogicznie
- przez mnie (str. 43)
- określenie centra chiralne (str. 24), choć często występujące nawet w podręcznikach, nie jest poprawne. Chiralność odnosi się do całego obiektu (np. cząsteczki), powinno być centrum stereogeniczne.
- na str. 19 Autorka pisze o reakcji hydroaluminacji, powinno być hydroglinowania.

Część literaturowa stanowi zestawienie zagadnień stanowiących wstęp i tło dla prezentowanych w kolejnym rozdziale badań Doktorantki. Rozdział ten zawiera wprowadzenie dotyczące chemii N-heterocyklicznych karbenów (NHC), w szczególności ich roli jako ligandów zdolnych do tworzenia kompleksów z metalami, zarówno przejściowymi jak i grupy głównej. W tym kontekście poruszone są też kwestie właściwości donorowych i sterycznych ligandów NHC. Następnie wspomniane są zastosowanie kompleksów metali z ligandami NHC jako katalizatorów, w tym zdolnych do promowania reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia *rac*-laktydu. Część literaturową kończy przegląd struktur krystalicznych kompleksów metali grupy 13 z NHC i dyskusja słabych oddziaływań istotnych z punktu widzenia inżynierii krystalicznej. Wszystkie poruszane w tym rozdziale zagadnienia wydają się istotne w kontekście prezentowanych wyników własnych badań, a ich dyskusja zasadna dla wprowadzenia czytelnika w aktualną wiedzę niezbędną do świadomej i krytycznej lektury dalszej części niniejszej dysertacji. Jak już napomniałem, rozdział ten liczy jedynie 23 strony, co odbiega od typowych objętości przeglądów literaturowych w pracach doktorskich. Choć dobrze oceniam wybór zagadnień prezentowanych w części literaturowej, w wielu miejscach ich dyskusja wydaje mi się zbyt powierzchowna. Na przykład w części poświęconej polimeryzacji *rac*-laktydu zabrakło krótkiego przeglądu i porównania efektywności (aktywności i selektywności) różnych układów katalitycznych (nie tylko opartych o kompleksy z ligandem NHC). W szczególności wartościowe byłoby omówienie najbardziej selektywnych protokołów pozwalających na otrzymanie materiałów *izo*- lub *heterotaktycznych*. Pozwoliłoby to łatwiejsze odniesienie omawianych dalej wyników polimeryzacji uzyskanych przez Doktorantkę do najlepszych znanych metod.

Poniżej przedstawiam inne uwagi dotyczące części literaturowej:

- część literaturowa zaczyna się bardzo niefortunne zdania: „Karbeny są to neutralne związki cykliczne, w których atom węgla posiada wolną parę elektronową.” Karbeny niekoniecznie są cykliczne. Co więcej, znane są karbeny tripletowi, dla których trudno uznać, że zawierają wolną parę elektronową (raczej należy je traktować jak geminalne di rodniki). Wbrew temu co można wywieść z kolejnego zdania, nie zawsze karbeny singletowe są bardziej trwałe (termodynamicznie).
- zabrakło wzmianki o słabych właściwościach π -akceptorowych ligandów NHC i wyjaśnienia przyczyny takiego stanu rzeczy.
- w kontekście dyskusji efektów sterycznych ligandów, z pobudek historycznych warto byłoby wspomnieć o kącie stożkowym, jako wprowadzonej przez Tolmana miarę zawady sterycznej ligandów. Z kolei bardzo wysoko oceniam krytyczną dyskusję ograniczeń wprowadzonego przez Nolana parametru $\%V_{bur}$. Na tym tle mapy steryczne dyskutowane



następnie przez Doktorantkę jawią się jako rozwiązanie niemal idealne. Intuicja podpowiada mi, że mapy steryczne powinny dzielić niektóre z niepokodnień związanych z wyznaczaniem $\%V_{bur}$, np. zależność o jakości danych pomiarowych, długości wiązania C-M, czy geometrii kompleksu.

- na str. 26 dyskutowany jest efekt chelatowy i jego wpływ na proces polimeryzacji. Adekwatny rysunek pozwoliłby na łatwiejsze zrozumienie dyskutowanego efektu.

- na stronie 5 Doktorantka pisze: „Spektakularnym osiągnięciem w tej tematyce było przyznanie w 2005 r. nagrody Nobla w dziedzinie chemii za katalizatory rutenowe Grubbsa-Hoveydy drugiej generacji do metatezy olefin.” Takie postawienie sprawy jest zbyt wąskim zawężeniem obszaru za który przyznana była nagroda Nobla z chemii w 2005 - za szeroko pojęte badanie reakcji metatezy olefin. Współlaureatami byli wszakże Yves Chauvin i Richard Schrock, skupiający się w swych badaniach na zupełnie innych układach katalitycznych.

W rozdziale Cel pracy przedstawione zostały najważniejsze hipotezy badawcze w sposób klarowny i niebudzący wątpliwości co do zakresu planowanych prac. Wszystkie postawione cele zostały zrealizowane i szczegółowo opisane w kolejnym rozdziale.

Część poświęcona zreferowaniu i dyskusji otrzymanych wyników składa się z trzech głównych części poświęconych syntezie i charakteryzacji wybranych kompleksów galu z ligandami NHC, badaniu ich aktywności i selektywności w reakcji polimeryzacji *rac*-laktydu oraz wnikliwej analizie ich struktury molekularnej w cieple stałym. Uzyskane przez Doktorantkę wyniki opisane zostały wyczerpująco i odpowiednio przedyskutowane.

W części poświęconej syntezie planowanych kompleksów napisana jest w sposób systematyczny i bardzo szczegółowy. W przypadku kompleksów, których synteza się nie powiodła mgr Dąbrowska analizuje przyczyni niepowodzenia oraz podejmuje racjonalne, dobrze umotywowane próby zaradzenia napotkanym trudnością. Wnikliwa analiza uzyskanych wyników z wieloma krytycznymi odniesieniami do literatury świadczą o wysokich kompetencjach Doktorantki zarówno w kontekście opanowania warsztatu pracy laboratoryjnej, jaki i dobrej znajomości literatury przedmiotu.

W dalszej części pracy dyskutowany jest wpływ budowy użytych ligandów NHC na strukturę uzyskanych kompleksów, w szczególności na moc wiązania Ga-C_{NHC} i położenie liganda NHC względem Ga-OR. Dyskusja w tej części pracy wydaje mi się szczególnie ciekawa, a wyciągane wnioski potencjalnie wartościowe. Na stronie 118 doktorantka pisze: „Długość wiązania Ga-C_{NHC} w cieple stałym korelowała ze zmianami zatłoczenia sterycznego użytych karbenów.” Na potwierdzenie tych słów przydałby się w tym miejscu wykres pokazujący korelację długości wiązania Ga-C_{NHC} z jakimś parametrem opisującym wymagania steryczne liganda, np. $\%V_{bur}$. Z analizowanych danych wydaje się, że ligandy istotnie różniące się wymaganiami sterycznymi SIMes oraz SI(Me-Mes) tworzą kompleksy o zbliżonej długości wiązania Ga-C_{NHC}. W jaki sposób można wyjaśnić taką obserwację. Intryguje mnie, dlaczego w dyskusji i analizie danych strukturalnych w tej części dysertacji Doktorantka odwołuje się do parametru $\%V_{bur}$, którego wady, szczególnie w odniesieniu do opisu niesymetrycznych ligandów NHC, trafnie wypunktowała w części literaturowej. Wydaje mi się, że warto byłoby pokusić się o analizę uzyskanych wyników wykorzystując mapy steryczne. W tej części zabrakło mi też odniesienia się do kompleksów z symetrycznym ligandem SI(Dipp) oraz I(Dipp).



W dalszej części rozprawy zaprezentowane zostały wyniki prac poświęconych polimeryzacji *rac*-laktydu z użyciem otrzymanych kompleksów galu jako katalizatorów. W części tej Autorka porusza kilka ciekawych kwestii. Po pierwsze udało się znaleźć kompleksy zdolne do katalizowania reakcji selektywnie w kierunku otrzymania polimerów izo- oraz hetero taktycznych. Ponadto Doktorantka zaobserwowała istotne różnice w reaktywności pomiędzy kompleksami z symetrycznymi ligandami NHC (SIMes lub IMes) a ich niesymetrycznymi, mniej zatłoczonymi analogami, np. I(Me, Mes). Z obliczonych ścieżek reakcji zaprezentowanych na rysunku 80 wynika, że sterycznie mniej zatłoczony kompleks powinien reagować szybciej, co też wymaga stosownego komentarza.

Reasumując, w przedstawionej mi do oceny rozprawie mgr Anna Maria Dąbrowska podejmuje ważną i atrakcyjną tematykę. Zrealizowane przez Doktorantkę i opisane w dysertacji badania wymagały szerokich i zróżnicowanych kompetencji, obejmujących biegłość w syntetycznej chemii nieorganicznej oraz chemii polimerów. Ponadto wnikliwe badania strukturalne nakierowane na identyfikację kluczowych słabych oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych w ciele stałym pokazały zręczność w posługiwaniu się narzędziami inżynierii krystalicznej, w tym opartymi o nowoczesne algorytmy. Szczególnie interesujące wydało mi się wprowadzenie parametru nazwanego stopniem symetryzacji i próby powiązania go z właściwościami reaktywności badanych kompleksów. Mimo mojej nieco krytycznej oceny lakoniczności i powierzchowności części literaturowej, lektura wnikliwych dyskusji z trafnymi odniesieniami do doniesień literaturowych w dalszej części rozprawy niezabiegła pokazała dobre zaznajomienie Autorki z literaturą przedmiotu. Stwierdzam zatem, że recenzowana dysertacja spełnia wymogi właściwej ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym i wnoszę o dopuszczenie mgr Anny Marii Dąbrowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wojciech Chaładaj