



Instytut Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk

Prof. Jacek Młynarski
Zastępca dyrektora ds. naukowych

tel.: +48 22 343 23 22, fax: +48 22 632 66 81
jacek.mlynarski@icho.edu.pl
Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa
www.icho.edu.pl

Warszawa, 11 lipca 2020

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Andrzeja Jana Tracza

Optymalizacja reakcji metatezy olefin katalizowanej związkami kompleksowymi rutenu dla zastosowań przemysłowych

Praca wykonana w Apeiron Synthesis S.A.

Promotor: prof. dr hab. inż. Paweł Kafarski

Przedstawiona do recenzji rozprawa powstała w ramach koncepcji „doktoratu wdrożeniowego”, a jej zawartość merytoryczną stanowią cztery prace naukowe opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Zastosowane przed doktoranta rozwiązanie ma zaletę – ułatwia ocenę zawartości naukowej rozprawy, bowiem większość wyników opublikowały tak znamienite czasopisma jak *Green Chemistry* (Publikacja I, *Green Chemistry*, **2014**, 16, 1125) i *ACS Catalysis* (Publikacja III, *ACS Catalysis*, **2017**, 7, 5443), gdzie manuskrypty przeszły szczegółową ocenę recenzencką i spotkały się z szerokim zainteresowaniem środowiskową – wymienione dwie prace cytowane były odpowiednio 55 i 30 razy. Z drugiej jednak strony, wybrana metoda przygotowania rozprawy, będąca połączeniem wieloautorskich prac, niesie ryzyko utraty możliwości indywidualnego opisu wykonanych badań naukowych. Dołączony przez Doktoranta około czterdziestostronicowy referat wprowadza czytelnika w zagadnienia metatezy olefin i wymienia główne tematy, którymi się zajmował: 1/ syntezy nowych katalizatorów, 2/ zastosowanie rozpuszczalników o jakości technicznej oraz przyjaznych dla środowiska, 3/ usuwanie rutenu z mieszaniny poreakcyjnej. Jak pisze mgr Tracz: „zadaniem badań była odpowiedź na wymogi stawiane przez procesy przemysłowe reakcji metatezy olefin, takie jak: użycie rozpuszczalników łagodnych dla środowiska, obecność gazowych produktów ubocznych w mieszaninie reakcyjnej, wydajne usuwanie pozostałości rutenu, lub wymogi reakcji z trudnymi substratami np. makrocyclizacje”. Podobne cele stawiają sobie obecnie liczne laboratoria zajmujące się poszukiwaniem nowych katalizatorów i warunków prowadzenia reakcji metatezy. Chociaż uważam ten zbiór tematów za ważny i interesujący, to zebrany w jedną

rozprawę doktorską mógł wydawać się nieco niespójny, bo każda publikacja stanowić może odrębną, tematyczną całość. Dzięki właściwej narracji Autora dostrzegamy elementy wspólne badań, a sama rozprawa bezsprzecznie stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, równocześnie ważnego dla zastosowań praktycznych opracowanej metodologii.

Przechodząc do oceny naukowej zawartości rozprawy, muszę zacząć od wyjaśnienia, że Doktorant w opisie nie używa zwrotów w 1. osobie, a stosuje wyrażenia takie jak badania pozwoliły”, „poszukiwania były skoncentrowane” itp., co w połączeniu z nieprecyzyjnymi nieraz oświadczeniami współautorów, powoduje trudność w ocenie indywidualnego wkładu Autora. Wynika to jednak wyłącznie z zastosowanej formy rozprawy i używanych fraz. Wszystkie moje wątpliwości zostały wyjaśnione w rozmowie z doktorantem, która też upewniła mnie o świetnym przygotowaniu merytorycznym mgr. Tracza, jego wiedzy i obyciu w zawiłościach badanych reakcji.

Zawartość merytoryczna rozprawy jest bardzo bogata. Wysoko oceniam poszukiwania przyjaznych dla środowiska rozpuszczalników (Publikacja 1). Tabele 1 i 2 zawarte w tej publikacji mogą stanowić przewodnik dla wielu laboratoriów na świecie, a wyniki makrocyclizacji zaprezentowane w Tabeli 3 są istotne zarówno w syntezie produktów naturalnych jak i w przemysłowych syntezach związków bioaktywnych. Podobnie zresztą jak studia różnych wariantów reakcji cyklizacji zawarte w Publikacji 2. Autor przedstawił w niej badania serii nowych kompleksów jodkowych i wykazał, że dwa diiodkowe kompleksy charakteryzują się wyższą reaktywnością w stosunku do chlorkowych analogów. O ile bardzo popularne obecnie badania optymalizacji reakcji RCM z zastosowaniem „zielonych” rozpuszczalników mogą uważać za ciekawe z punktu widzenia przemysłowej optymalizacji procesów, to przedstawione szerokie badania reakcji cyklizacji makrocyclizacji i makrolaktonizacji mają potężną wartość naukową. Jestem przekonany, że będą wykorzystywane przez liczne laboratoria naukowe.

Opisane w niniejszej rozprawie badania stały się nie tylko przedmiotem czterech, bardzo wartościowych publikacji, ale zostały również skomercjalizowane. Cztery nowe rutenowe kompleksy, których struktury Doktorant przedstawił w Podsumowaniu rozprawy (Rys. 38, str. 49), zostały skomercjalizowane i wprowadzone na rynek przez firmę Apeiron. Dwa związki to kompleksy diiodkowe, będące modyfikacjami katalizatora nitro-Grela. Na uwagę zasługuje zastosowanie cieczy jonowej w kombinacji z prekatalizatorem zawierającym czwartorzędową sól amoniową (AM2-PF6). Pozwoliło to na prowadzenie reakcji RCM z niskim załadunkiem katalizatora (100 ppm) w dwufazowym układzie ciecz jonowa/toluen. Taka strategia ułatwia późniejsze oczyszczenie produktów od śladów rutenu. Wszystkie kompleksy znalazły zastosowanie zarówno w ośrodkach badawczych, jak i w procesach przemysłowych.

Przedstawiona rozprawa łączy wzorowo wybitne badania naukowe ogłoszone w najważniejszych czasopismach o zasięgu ogóln światowym z niebagatelnymi sukcesami w obszarze komercjalizacji przedstawionych badań. Ogłoszone prace zebrały już sporą liczbę niezależnych cytowań. Doktorant jest również współautorem innych badań, opublikowanych w sumie w siedmiu pracach i ogłoszonych w postaci sześciu wystąpień konferencyjnych.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymogi właściwej ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym¹ i jest przykładem prawidłowo zrealizowanego „doktoratu wdrożeniowego.” Tym samym wnoszę o dopuszczenie magistra inż. Andrzeja Jana Tracza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



¹ Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zm. Dz. U. z 2005 r. nr 164, poz. 1365).