



Prof. dr hab. inż. Karol Grela MAE
Laboratorium Syntezy Metaloorganicznej
Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych
Wydział Chemii Uniwersytet Warszawski

Warszawa, 2024-06-14

Ocena Rozprawy Doktorskiej Pana Łukasza Grześnińskiego

Pan mgr Łukasz Grześniński wykonywał pracę doktorską zatytułowaną „Rozwój stereorentywnych katalizatorów rutenowych poprzez modyfikacje chelatujących ligandów diannionowych oraz ligandów karbenowych” w Laboratorium Chemii Metaloorganicznej w ramach projektów OPUS oraz MAESTRO finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki, realizowanych w Laboratorium Syntezy Metaloorganicznej w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego.

Tematem badań było opracowanie nowych stereorentywnych kompleksów rutenowych wykazujących się lepszymi parametrami aplikacyjnymi od dotychczas stosowanych, poprzez modyfikacje w obrębie ligandów. Głównym celem było otrzymanie katalizatorów lepiej znoszących obecność olefin terminalnych, poprzez ustabilizowanie metylidenowej formy katalizatora tworzącej się w trakcie reakcji. Pierwsze hipotezy zakładały użycie ligandów typu CAAC oraz uNHC, znanych z zastosowań w etenolizie estrów kwasów tłuszczowych, ze względu na swoją stabilność wobec etylenu. Pierwsze wyniki nie napawały optymizmem, gdyż otrzymane katalizatory nie spełniły oczekiwań wobec nich, wykazując w najlepszym przypadku ograniczoną aktywność w reakcjach metatezy krzyżowej przyczyny bardzo powolnego etapu aktywacji. Pan Grześniński jednak wykorzystał ten fakt na swoją korzyść aplikując nowe kompleksy w procesie HC-RCM, gdzie wyżej wymieniony mankament stał się atutem, pozwalając *po raz pierwszy* uzyskać makrocycliczne piżmo w warunkach wysokich stężeń z doskonałą Z-selektywnością.

Druga część badań skupiała się wokół poszukiwań nowych diannionowych ligandów chelatujących, mających na celu zastąpienie dotychczas używanego dichloroditiokatecholu. W toku prac, korzystając ze wcześniejszego doświadczenia zebranego podczas realizowania poprzedniego projektu, Magister Grześniński wysnuł własną, *w pełni oryginalną hipotezę* dotyczącą optymalnej budowy ligandu dla katalizatorów stereorentywnych, po czym ją zrealizował w laboratorium, otrzymując innowacyjne kompleksy zawierające ligandy oparte na 2,3-ditiochinoksalinie. Katalizatory te charakteryzowały się dobrymi właściwościami aplikacyjnymi, w reakcjach klasycznych pozwalając otrzymywać wydajności reakcji w pełni korespondujące z tymi oferowanymi przez dotychczas stosowane układy, jednak w zastosowaniach trudniejszych, takich jak otrzymywanie związków makrocyclicznych w procesie reaktywnej destylacji, *znacząco je przewyższał*. Istotnym faktem dotyczącym ligandu stworzonego przez Pana Grześnińskiego, jest łatwość oraz niski koszt jego przygotowania, który jest wielokrotnie niższy od kosztu



Prof. dr hab. inż. Karol Grela MAE

Laboratorium Syntezy Metaloorganicznej
Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych
Wydział Chemii Uniwersytet Warszawski

otrzymania ligandów dotychczas stosowanych. Te właściwości sugerowały wysoki potencjał komercjalizacyjny, co przełożyło się na złożenie wniosku patentowego, którego Pan Grześniński jest współautorem.

Magister Grześniński cechuje się niezwykle pracowitością i zdrową ambicją, pozwalającymi mu osiągać postawione przed nim cele. Jego podejście do badań cechuje wysoki poziom precyzji i dbałość o szczegóły, oraz etyki. Jego otwartość na dyskusje i umiejętność inspirowania innych do dalszej pracy naukowej są niezwykle cenne dla całego zespołu. Dzięki umiejętności analitycznego myślenia, potrafi skutecznie rozwiązywać złożone problemy badawcze, co jest kluczowe dla osiągnięcia sukcesu w jego dziedzinie. Dodatkowo pomysłowość w podejściu do problemów naukowych oraz umiejętność twórczego wykorzystywania nowo nabytej wiedzy zasługują na szczególne uznanie. Warto również podkreślić rolę Doktoranta jako mentora dla młodszych kolegów i koleżanek. Jest on zawsze gotowy do wsparcia i udzielania cennych rad, a jego zaangażowanie w rozwój młodszych członków zespołu jest godne pochwały.

Wyniki opisane w pracy doktorskiej są oryginalne i wartościowe oraz wnoszą istotny wkład w rozwój badań związanych z tematyką stereorentywnych katalizatorów rutynowych, które pozwalają na otrzymywanie związków z wysoką stereoselektywnością, co jest niezwykle istotne przy syntezie układów aktywnych biologicznie, takich jak związki zapachowe z grupy piżm, czy feromony insektów będących szkodnikami upraw, służących do budowy pułapek, które są wykorzystywane w rolnictwie i stanowią doskonałą alternatywę dla insektycydów.

W mojej opinii przedstawiona praca doktorska spełnia wszelkie wymogi formalne zawarte w §5 ustęp 1, 2 zał. nr. 1 do uchwały nr 157 Senatu UW z dnia 29 czerwca 2022 r w sprawie określenia sposobu postępowania w sprawie nadania stopnia doktora oraz stopnia doktora habilitowanego na Uniwersytecie Warszawskim ze zmianami wprowadzonymi uchwałą nr 306 Senatu UW z dnia 29 czerwca 2023 r.

Z poważaniem,

Karol Grela