POLITECHNIKA GDAŃSKA

HISTORIA MĄDROŚCIĄ
PRZYSZŁOŚĆ WYZWANIEM

Politechnika Gdańska
Dr hab. Magdalena Śliwka-Kaszyńska
Katedra Chemii Organicznej

Gdańsk, 01.03.2019

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Olimpii Weroniki Ciepłej
pt. „Mechanizm wybranych reakcji uwodornienia katalizowanych superkwasami"
wykonanej w Pracowni Chemii Kwantowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego
(promotor: Prof. dr hab. Piotr Skurski)

Przedmiotem badań Pani Olimpii Ciepłej, których rezultaty zebrane zostały w przedłożonej mi do recenzji pracy doktorskiej, było określenie mechanizmów wybranych reakcji uwodornienia prowadzonych przy zastosowaniu podwójnych superkwasów Lewisa-Brønsteda w roli katalizatora oraz określenie możliwości projektowania podwójnych superkwasów Lewisa-Brønsteda na drodze łączenia cząsteczki będącej silnym kwasem Lewisa z cząsteczką o niewielkiej lub znikomej kwasowości. Wszystkie wykonane badania zrealizowano stosując podejście teoretyczne z wykorzystaniem metod obliczeniowych chemii kwantowej. Praca doktorska wykonana została w Pracowni Chemii Kwantowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Piotra Skurskiego.

Przedstawiony mi do oceny materiał stanowi opracowanie w języku polskim, wsparte czterema oryginalnymi publikacjami z tak zwanej Listy Filadelfijskiej o wysokim współczynniku oddziaływania IF. Całość pracy poprzedzona jest zwięzłym wstępem wprowadzającym czytelnika w tematykę reakcji uwodornienia prowadzonych przy zastosowaniu podwójnych superkwasów Lewisa-Brønsteda w roli katalizatora, potwierdzającym zarazem zasadność prowadzenia badań w tej tematyce. Metodyka to solidna porcja wiedzy przedstawiona w bardzo skondensowanej ale i wyczerpującej formie. Podkreślić należy przy tym, iż dokładna metodyka prowadzonych obliczeń opisana została w każdym z opublikowanych artykułów stanowiących integralną część rozprawy [publikacje D1-D4]. Komentarz do wyników podzielony jest na trzy główne części, z których każda wsparta jest odpowiednimi publikacjami. Materiał ten uzupełniony został o oświadczenia autorskie, dr

Marcina Czapli, prof. dr hab. Piotra Skurskiego, dr hab. Iwony Anusiewicz i mgr Jakuba Brzeskiego. Wszystkie te materiały zawarte są na 76 stronach. Układ ten jest spójny i bez wątpienia ułatwia poruszanie się po tematyce zaprezentowanych wyników badań.

W pierwszej z wymienionych części Doktorantka opisuje wyniki uzyskane dla reakcji tworzenia formaldehydu w wyniku uwodornienia cząsteczki tlenku węgla. Z uwagi na zbyt wysoką barierę kinetyczną procesu bezpośredniego przyłączania cząsteczki H_2 do CO, wspomniana reakcja praktycznie nie może zachodzić bez udziału katalizatora i dlatego konieczne jest zastosowanie dodatkowego reagenta zmieniającego jej mechanizm. Doktorantka przeprowadziła obliczenia stosując w roli katalizatora trzy różnego rodzaju kwasy: (i) jeden z najsilniejszych kwasów mineralnych (H_2SO_4), (ii) superkwas fluoroglinowy ($HAlF_4$) oraz (iii) superkwas fluoroantymonowy ($HSbF_6$). Każdy z wymienionych kwasów okazał się być skutecznym katalizatorem badanej reakcji uwodornienia, jednakże efektywność katalizy była ściśle powiązana z mocą zastosowanego kwasu. Według obliczeń najbardziej kwasowy katalizator prowadził do największej redukcji barier aktywacyjnych. Doktorantka stwierdziła ponadto, że katalizowana kwasami reakcja uwodornienia tlenku węgla do formaldehydu przebiega zgodnie z mechanizmem jonowym, w ramach którego w pierwszym etapie dochodzi do protonowania cząsteczki CO, heterolitycznego rozpadu cząsteczki H_2 i utworzenia jonów H^+ oraz H^-. W kolejnym etapie dochodzi do przyłączenia anionu wodorkowego do HCO^+, prowadzące do utworzenia formaldehydu, oraz przyłączenia H^+ do anionowej formy kwasu skutkujące odtworzeniem się katalizatora. Szczegółowe wyniki badań oraz wnioski sformułowane w tej części dysertacji zostały przedstawione w postaci dwóch załączonych artykułów: „Mechanisms of carbon monoxide hydrogenation yielding formaldehyde catalyzed by the representative strong mineral acid, H_2SO_4, and Lewis–Brønsted superacid, HF/AlF_3" opublikowanej w *Phys. Chem. Chem. Phys.* oraz „The formation of formaldehyde via the carbon monoxide hydrogenation catalyzed by the $HSbF_6$ superacid" opublikowanej w *Theor. Chem. Acc.*

W drugiej części dysertacji Doktorantka omawia z kolei mechanizm reakcji uwodornienia aldehydu octowego do etanolu. Podobnie jak w przypadku opisanej wcześniej reakcji uwodornienia tlenku węgla, proces tworzenia etanolu z aldehydu octowego nie może zachodzić bez udziału katalizatora. Wynika to ze zbyt wysokiej bariery aktywacyjnej dla reakcji bezpośredniego przyłączenia cząsteczki wodoru do CH_3CHO. Użycie superkwasu $HSbF_6$ w roli katalizatora pozwala na znaczące obniżenie barier energetycznych, a zaproponowany przez Doktorantkę mechanizm tej reakcji jest analogiczny do mechanizmu przedstawionego w pierwszej części dysertacji i polega w pierwszej kolejności na protonowaniu cząsteczki

aldehydu octowego, heterolitycznym rozpadzie cząsteczki wodoru na jony H^+ i H^-, a następnie na przyłączeniu anionu wodorkowego do CH_3CHO^+ prowadzącym do utworzenia etanolu oraz H^+ do anionowej formy kwasu (SbF_6^-). Doktorantka wykazała przy tym, że etanol nie jest końcowym produktem tej reakcji, ponieważ odtworzony katalizator ($HSbF_6$) samorzutnie protonuje w następnym etapie cząsteczkę etanolu tworząc jego sól z jonem $(SbF_6)^-$. Wnioski sformułowane w tej części pracy przedstawione zostały w postaci załączonej pracy „Mechanism of the ethanol-based $(C_2H_5OH_2)+(SbF_6)^-$ salt formation by the superacid-catalyzed acetaldehyde hydrogenation" opublikowanej w *Theor. Chem. Acc.*

W trzeciej i ostatniej zarazem części w dysertacji Doktorantka omawia kwestię możliwości projektowania podwójnych kwasów Lewisa-Brønsteda na drodze tworzenia układów kompleksowych składających się z cząsteczki AlF_3 (będącej silnym kwasem Lewisa) i zamkniętopowłokowej cząsteczki zawierającej co najmniej jeden atom wodoru i jednocześnie dysponującej wolną parą elektronową. Z wykonanych przez Doktorantkę obliczeń wynika, że nawet cząsteczki nie będące silnymi kwasami Brønsteda (takie jak H_2O czy NH_3) mogą tworzyć stabilne układy kompleksowe z AlF_3 wykazujące silną kwasowość. Ponadto kwasowość badanych układów okazała się być porównywalna z mocą kwasu siarkowego(VI). Warte podkreślenia jest także to, iż entalpia swobodna reakcji deprotonowania kompleksów kwasowych typu X/AlF_3 koreluje z zasadowością i kwasowością kwasu Brønsteda X. Wnioski sformułowane w tej części dysertacji zostały przedstawione w postaci załączonej pracy „The acid strength of the datively bound complexes involving AlF_3 lone pair acceptor and various lone pair donors" opublikowanej w *Chem. Phys. Lett.*

Należy podkreślić przy tym, iż powyższa publikacja została wyróżniona przez kolegium redakcyjne czasopisma *Chemical Physics Letters* i opublikowana jako „Editor's Choice".

Podsumowując, uważam, że Pani Olimpia Ciepła uzyskała w ramach swojego projektu doktorskiego szereg ważnych wyników, które mogą mieć istotne znaczenie nie tylko dla poszerzania podstawowej wiedzy na temat superkwasów, ale również w katalizie reakcji uwodornienia. Uzyskane wyniki badań wskazują na dużą przydatność obliczeniowych metod chemii kwantowej zarówno do oceny kwasowości podwójnych superkwasów Lewisa-Brønsteda, jak i do określania mechanizmów reakcji chemicznych, w których związki te mogą pełnić rolę katalizatorów.

Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki zaliczam:

- określenie mechanizmu reakcji uwodornienia katalizowanych przy użyciu superkwasów;

- potwierdzenie tezy, że reakcja tworzenia etanolu na drodze uwodornienia aldehydu octowego może być efektywnie katalizowana superkwasem $HSbF_6$, którego użycie pozwala na znaczące obniżenie bariery aktywacyjnej oraz, że proces ten może zachodzić zgodnie z mechanizmem uzgodnionym (jednoetapowo) lub według mechanizmu dwuetapowego;
- potwierdzenie tezy, iż końcowym produktem reakcji uwodornienia aldehydu octowego nie jest, jak można by oczekiwać, etanol i odtworzony katalizator lecz jego sól z superhalogenowym anionem SbF_6^-
- udowodnienie, iż kompleksy X/AlF_3 wykazują silnie właściwości kwasowe, mimo że, w przypadku wielu z nich układem oddającym proton nie jest cząsteczka klasyfikowana zazwyczaj jako kwas.

W mojej opinii zasadnicze cele pracy zostały przez Doktorantkę w pełni zrealizowane. Dysertacja przedstawiona w formie komentarza do cyklu czterech publikacji napisana jest jasno i przejrzyście, poprawnym językiem i zawiera właściwe odniesienia do innych artykułów dostępnych w literaturze przedmiotu. Otrzymane wyniki przedstawione zostały w sposób klarowny i zrozumiały przy pomocy licznych tabel, rysunków oraz schematów starannie wykonanych i ułatwiających tym samym zrozumienie tematyki pracy. Dużym atutem pracy jest wspomniany już wcześniej cykl czterech publikacji, w których Doktorantka jest zawsze pierwszym autorem oraz fakt wyróżnienia jednej z nich przez kolegium redakcyjne czasopisma *Chemical Physics Letters*.

Jak wynika ze sformułowanych wcześniej opinii zasadnicze cele pracy zostały przez Doktorantkę zrealizowane. Mam jednak kilka dyskusyjnych uwag i pytań, do których chciałabym, aby Doktorantka się ustosunkowała:

1. Dlaczego zastosowano właśnie takie, a nie inne, podejście obliczeniowe? Znanych jest przecież bardzo wiele metod nieempirycznych i wiele z nich uwzględnia w różnym stopniu efekty korelacji elektronowej, dlaczego więc wybrano akurat taki poziom obliczeń?
2. Czy mechanizm uwodornienia tlenku węgla wyznaczony dla superkwasu $HSbF_6$ powinien wg Doktorantki wyglądać analogicznie gdy zastosuje się inny superkwas?
3. Dlaczego, zdaniem Doktorantki, zastosowanie silniejszego kwasu (superkwas vs. kwas mineralny) jako katalizatora reakcji uwodornienia tlenku węgla prowadzi do obniżenia wysokości głównie pierwszej bariery aktywacyjnej, natomiast wpływ na wysokość drugiej bariery jest niewielki?

4. Podczas badanych reakcji uwodornienia (acetaldehydu bądź tlenku węgla) dochodzi do poważnych zmian strukturalnych, polegających m.in na przekazywaniu protonu, zrywaniu wiązań kowalencyjnych, tworzeniu nowych wiązań, a także innych reorganizacjach strukturalnych indywiduów uczestniczących w reakcjach. Które z tych procesów, w ocenie Doktorantki, będą związane z występowaniem największych barier aktywacyjnych (kinetycznych)?

5. Wyniki uzyskane przez doktoranta wskazują, że kompleksy zbudowane z silnego kwasu Lewisa oraz cząsteczki, która nie wykazuje właściwości kwasowych, powinny charakteryzować się silną kwasowością. Z czego, zdaniem doktoranta, wynika ten efekt? (innymi słowy - jakie oddziaływania bądź efekty można uznać za odpowiedzialne).

Reasumując, przedstawiona mi do recenzji rozprawa pt. „*Mechanizm wybranych reakcji uwodornienia katalizowanych superkwasami*" jest dowodem umiejętności samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Rozprawa spełnia warunki określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane pracom doktorskim (*Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym z późn. zm.*). W związku z tym wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie mgr Olimpii Ciepłej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Równocześnie, mając na uwadze wysoki poziom badań wchodzących w zakres recenzowanej pracy doktorskiej oraz fakt, że wyniki te opublikowane zostały w czterech renomowanych czasopismach z listy JCR, co stanowi niewątpliwie niezależne potwierdzenie wagi wybranej tematyki, wnoszę o jej wyróżnienie w sposób przewidziany regulaminem uczelni.