



prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel. +48 61 665 3720, fax +48 61 665 3649
e-mail: teofil.jesionowski@put.poznan.pl

Poznań, 29.05.2017 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra Adama Pawła Gorczyńskiego

z tytułu

„Nowe samoorganizujące się sieci metalosupramolekularne”

opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza
(pismo nr L.dz. WCH/103/KK/2017 z dn. 29.03.2017 r.)

Rozprawa doktorska mgra Adama Pawła Gorczyńskiego została zrealizowana w Zakładzie Chemii Bionieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, pod kierunkiem prof. dr hab. Violetty Patroniak – uznanej specjalistki i autorytetu w dziedzinie projektowania nowych materiałów supramolekularnych i układów pokrewnych. Promotorem pomocniczym dysertacji jest dr hab. Artur Stefankiewicz, prof. nadzw. UAM – również znany autorytet w obszarze metalosupramolekularnych sieci. Biorąc pod uwagę potencjał Jednostki – jakim jest Wydział Chemii UAM, jak i niepodważalne osiągnięcia naukowe Promotorów pracy, jestem przekonany, iż opiniowana praca spełnia z nadmiarem zwyczajowe standardy.

Zakres pracy dotyczy projektowania nowych samoorganizujących się sieci metalosupramolekularnych z wykazaniem ich potencjalnego znaczenia praktycznego. Związki te stanowią nowy nurt badawczy z pogranicza chemii nieorganicznej, organicznej i fizycznej. Warto w tym miejscu wspomnieć, że istotny wkład w rozwój tej dyscypliny mieli wybitni naukowcy, m.in. wyróżnieni w 1987 roku Nagrodą Nobla z chemii: Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn oraz Charles J. Pedersen za badania: "*Development and use of molecules with structure-specific interactions of high selectivity*". Również w roku 2016 Nagroda Nobla z chemii dotyczyła badań z zakresu projektowania i syntezy maszyn molekularnych („*Design and synthesis of molecular machines*”). Jej beneficjentami byli: Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart i Bernard L. Feringa. Już te dwa wymierne fakty dowodzą o aktualności i znaczeniu tematyki badawczej podjętej przez Autora ocenianej rozprawy. Potwierdzeniem

tego stwierdzenia jest ilość prac zrealizowanych przez renomowane ośrodki badawcze (dane z bazy SCOPUS z dn. 29.05.2017 r.). W zakresie tematyki związanej z syntezą materiałów metalosupramolekularnych opublikowano ponad 6300 prac, a dla kompleksów tetrapirydynowych. Znacznie większe wartości można przypisać badaniom z zakresu kompleksów niklu(II) i kadmu(II), wnoszącym odpowiednio: 329629 i 140219. Nie bez znaczenia są aspekty użytkowe badań nad wykorzystaniem związków będących domeną pracy naukowej Pana Adama P. Gorczyńskiego, jak i innych naukowców. I tak, w odniesieniu do materiałów luminescencyjnych można wskazać ponad 173 tys. prac, a artykuły dotyczące charakterystyki właściwości magnetycznych dominują pod względem ilościowym i stanowią wartość znacznie przekraczającą milion pięćset tysięcy. Te statystyczne dane pośrednio informują o znaczeniu zaawansowanych materiałów funkcjonalnych, wśród których istotne znaczenie mają układy supramolekularne. W tym miejscu, po raz kolejny, chciałbym wyraźnie zaznaczyć wymierne osiągnięcia grupy badawczej Pani prof. Violetty Patroniak.

Przedstawiona do oceny praca stanowi monotematyczny zbiór 9 oryginalnych, opublikowanych prac, z wiodącym wkładem Pana Adama P. Gorczyńskiego. Jego współudział w ich przygotowanie zawiera się w przedziale 25-80%. Wiodący wkład Doktoranta w zrealizowanie szerokiego zakresu badań potwierdzono stosowanymi oświadczeniami i opisem zadań badawczych. Zamieszczona dokumentacja nie budzi najmniejszych wątpliwości formalnych. Chciałbym podkreślić, że obowiązujące regulacje prawne dopuszczają przygotowanie pracy w takowej formie i uważam ten trend za najbardziej właściwy.

Pan Adam P. Gorczyński rezultaty swoich badań opublikował w takich czasopismach jak: *Arab. J. Chem.*, *Catal. Commun.*, *Dalton Trans.*, *Eur. J. Med. Chem.*, *Polyhedron* (2 prace), *RSC Advances* czy *Talanta*. Dodatkowo swoje osiągnięcia poddał rzeczowej krytyce i konfrontacji, co udokumentował w artykule zamieszczonym w bardzo wysoko notowanym czasopiśmie *Chemical Reviews*. Jest to czasopismo o najwyższej randze w dziedzinie chemii. Sumaryczny *Impact Factor* prac z roku ich opublikowania wynosi 62,892, a obecnie jest równy 63,990. Wskaźnik ten osiąga poziom prac habilitacyjnych i można go próbować ignorować czy lekceważyć, jednakowoż praca przeglądowa dowodzi o uznaniu jej współautorów przez najbardziej krytyczne grono naukowców – ekspertów o najwyższym światowym poziomie. Dodatkowo oddziaływanie pozostałych prac jest także bardzo duże. Potwierdzeniem tego stwierdzenia są cytowania, które przekraczają 80 (uwzględniając wszystkie prace Doktoranta).

Układ dysertacji jest klasyczny, ale w odniesieniu do prac doktorskich przedstawionych jako zbiór artykułów ściśle powiązanych ze sobą tematycznie. Materiał zobrazowano na 63 stronach maszynopisu, z wyłączeniem załączonych oryginałów opublikowanych prac, jak i stosowanych

oświadczeń współautorów. Pierwszy element pracy stanowi wykaz skrótów, dalej Autor zamieścił streszczenia w języku polskim i angielskim. Kolejny rozdział to zestawienie bogatego dorobku naukowego Doktoranta. Pan Adam P. Gorczyński, obok dorobku publikacyjnego, jest współtwórcą zgłoszenia patentowego oraz współautorem skryptu akademickiego. Ponadto brał udział w licznych konferencjach krajowych i zagranicznych, podczas których jego osiągnięcia wielokrotnie nagrodzono. Na podkreślenie zasługuje aktywność Doktoranta w realizacji projektów badawczych. W trzech pełnił rolę kierownika (Diamentowy grant, Preludium, Etiuda) a w wielu innych wykonawcy (np. 2 projekty OPUS finansowane przez NCN i LIDER - NCBiR). Pan Adam P. Gorczyński, za wybitne osiągnięcia naukowe, był wielokrotnie nagradzany w formie subsydiów stypendialnych (m.in. MNiSW) czy prestiżowych nagród. Meritum opiniowanej pracy stanowi „Przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską”. Do tej części pracy odniosę się w dalszej części opinii. Na końcu zestawiono spis literaturowy, zawierający 52 aktualne (dominują lata 2011-2017) i najistotniejsze pozycje bibliograficzne – z włączeniem najważniejszych prac Autora. Dalej załączono oryginały publikacji, i jak już anonsowałem uprzednio, oświadczenie współautorów.

Nadrzędnym celem ocenianej rozprawy doktorskiej była synteza oraz wszechstronna charakterystyka strukturalno-spektroskopowa nowych sieci supramolekularnych wybranych jonów metali d- i f-elektronowych z ligandami *N*-heterocyklicznymi, wytworzonych na skutek oddziaływań koordynacyjnych, jak i wodorowych oraz charakterystyka otrzymanych związków, ze szczególnym uwzględnieniem czynników odpowiedzialnych za ich budowę (m.in. szkielet organiczny ligandu, jon metalu, przeciwjony) oraz wynikające z niej właściwości użytkowe: magnetyczne, biologiczne, katalityczne czy luminescencyjne. Mimo, że praca ma charakter wybitnie poznawczy, to jej wartość praktyczna jest także godna podkreślenia.

W dysertacji opisano syntezę związków kompleksowych ligandów oligopirydynowych (pochodnych typu 2,2':6',2"-terpirydyny oraz 2,2':6',2":6",2"-tetrapirydyny), a także układów, w których rolę organicznych rusztowań molekularnych pełnią odpowiednio jedno- oraz dwukieszeniowe ligandy zawierające wiązanie iminowe – zasady Schiffa.

Cztery publikacje monotematycznego cyklu (Adam Gorczyński, Monika Wałęsa-Chorab, Maciej Kubicki, Maria Korabik, Violetta Patroniak; „*New complexes of 6,6"-dimethyl-2,2':6',2"-terpyridine with Ni(II) ions: Synthesis, structure and magnetic properties*”, Polyhedron, 2014, 77, 17-23; Adam Gorczyński, Damian Marcinkowski, Dawid Pakulski, Zbigniew Hnatejko, Maciej Kubicki, Jack M. Harrowfield, Artur R. Stefankiewicz, Violetta Patroniak, „*Luminescent Activity of Metallosupramolecular Cd(II) Complexes Containing*

Dimethylterpyridine Ligand”, Arabian Journal of Chemistry – praca przyjęta do druku: nr doi: 10.1016/j.arabjc.2016.04.006; Marta A. Fik, Adam Gorczyński, Maciej Kubicki, Zbigniew Hnatejko, Agnieszka Fedoruk-Wyszomirska, Eliza Wyszko, Małgorzata Giel-Pietraszuk, Violetta Patroniak; „6,6''-Dimethyl-2,2':6',2''-terpyridine revisited: New fluorescent silver(I) helicates with in vitro antiproliferative activity via selective nucleoli targeting”, European Journal of Medicinal Chemistry, 2014, 86, 456-468; Marta A. Fik, Adam Gorczyński, Maciej Kubicki, Zbigniew Hnatejko, Anna Wadas, Paweł J. Kulesza, Agnieszka Lewińska, Małgorzata Giel-Pietraszuk, Eliza Wyszko, Violetta Patroniak; „New vanadium complexes with 6,6''-dimethyl-2,2':6',2''-terpyridine in terms of structure and biological properties”, Polyhedron, 2015, 97, 83-93) dotyczą samoorganizacji ligandu 6,6''-dimetylo-2,2':6',2''-terpirydyny wobec wybranych kationów metali bloku d (nikiel(II), kadm(II), srebro(I) oraz wanad(III)), a także obejmują charakterystykę właściwości magnetycznych, emisyjnych oraz biologicznych otrzymanych kompleksów w zależności od zastosowanych przeciwjonów. Dla wybranych kompleksów niklu(II) oraz kadmu(II) zaobserwowano zależność właściwości magnetycznych (NiII – anizotropia magnetyczna, rozszczepienie pola zerowego) oraz emisyjnych (CdII – niebieska luminescencja w cieple stałym oraz w roztworze) w zależności od przeciwjonów zastosowanych podczas syntezy. Na podstawie zrealizowanych badań wykazano również, że przeciwjony mają zasadniczy wpływ na budowę oraz właściwości otrzymanych asymetrycznych bądź symetrycznych helikatów srebra(I), a także kompleksów wanadu, w których atom centralny utlenia się odpowiednio do +IV oraz +V stopnia utlenienia. Pan mgr Adam P. Gorczyński skonstruował, że informacje zgromadzone podczas badań w zakresie potencjału biologicznego dla powyższych związków stanowią doskonały punkt wyjścia do dalszych badań w procesie projektowania nowych metaloterapeutyków.

Kolejna publikacja – będąc także składową pracy doktorskiej – jest pracą przeglądową (Adam Gorczyński, Jack M. Harrowfield, Violetta Patroniak, Artur R. Stefankiewicz, „Quaterpyridines as Scaffolds for Functional Metallosupramolecular Materials”, Chemical Reviews, 2016, 116, 14620-14674). Dotyczy ona układów tetrapirydynowych, ich związków kompleksowych oraz przykładowych zastosowań w procesach fotokatalitycznych, medycynie czy szeroko rozumianej inżynierii materiałowej. Oprócz umiejscowienia owej grupy związków w kontekście bieżących (aktualnych) osiągnięć chemii koordynacyjnej oraz supramolekularnej, wskazano także główne ścieżki ich dalszego rozwoju. Praca ta stanowi niewątpliwie kompendium wiedzy w obszarze ww. zagadnień naukowych. Można tę pracę uznać za pewne uzupełnienie dysertacji (niemniej jednak bardzo ważne), gdyż publikacje przeglądowe nie są

stricte oryginalne. Z drugiej strony praca ta dowodzi o niezmiernie wysokich kompetencjach merytorycznych Autora ocenianej rozprawy doktorskiej.

Pozostałe cztery publikacje dotyczą właściwości nowych kompleksów supramolekularnych zawierających ligandy, których motyw strukturalny to wiązanie azometinowe.

W pracy autorstwa Adama Gorczyńskiego, Macieja Zaranka, Samanty Witomskiej, Aleksandry Bocian, Artura R. Stefankiewicza, Macieja Kubickiego, Violetty Patroniak oraz Piotra Pawlucia nt. „*The cobalt(II) complex of a new tridentate Schiff-base ligand as a catalyst for hydrosilylation of olefins*” opublikowanej w czasopiśmie *Catalysis Communications* (rok 2016, vol. 78, str. 71-74) przedstawiono syntezę nowego ligandu iminowego (L^2) oraz zdefiniowano katalityczne właściwości jego kompleksu z chlorkiem kobaltu(II). Rezultaty zawarte w tej pracy są istotne z punktu widzenia rozwoju wybranych zagadnień chemii organicznych związków krzemu.

Trzy kolejne prace poświęcono zagadnieniom otrzymywania dwukieszeniowego ligandu (L^3), jego helikatów z jonami lantanowców oraz kompleksów manganu(II) i żelaza(III).

Na podstawie zrealizowanych badań mgr Adam P. Gorczyński wykazał, że po aktywacji $NaHBET_3$, kompleks $[Co(L^2)Cl_2]$ staje się efektywnym katalizatorem reakcji hydrosililowania olefin, której selektywność w dużej mierze zależy od zastosowanego wodorosilanu. Powyższa praca stanowi istotny punkt wyjścia do modyfikacji podstawników w szkielecie organicznym ligandu iminowego oraz określeniu ich wpływu na efektywność procesu hydrosililowania oraz reakcji pokrewnych, jak hydroborowanie. Z kolei wytworzony analog z udziałem erbu okazał się być przedstawicielem grupy związków wykazujących zachowanie charakterystyczne dla nanomagnetyków molekularnych (NMM).

Nowy rodzaj czujników chemicznych (sensorów) wytwarzano w ramach dalszych badań, w których zastosowano kompleksy manganu i żelaza ($[Mn_2(L^3-H)_2](ClO_4)_2$, $[Fe_2(L^3)_2(MeOH)_2(\mu-OMe)](ClO_4)_4$). Kompleksy te z powodzeniem osadzono na elektrodzie wykonanej ze złota, prowadząc do utworzenia nanokompozytów. Tak zmodyfikowane elektrody mogą zostać z powodzeniem wykorzystane jako sensor dopaminy oraz epinefryny w środowisku niewodnym – również w obecności interferentów takich jak: kwas askorbinowy i moczowy – osiągając poziomy detekcji rzędu nM. Doktorant udowodnił, że rola niekoordynujących grup NH podjednostek benzimidazolowych okazała się kluczowa dla trwałej chemisorpcji badanych agregatów i ich następczego wykorzystania jako czujników woltamperometrycznych, ponownie podkreślając potrzebę odpowiedniego zaprojektowania syntezowanych związków na poziomie molekularnym. Należy podkreślić, że są to pierwsze przykłady wykorzystania kompozytów architektur metalosupramolekularnych typu zasad

Schiffa na złocie jako selektywnych oraz czułych sensorów elektrochemicznych wobec cząsteczek biologicznie istotnych z punktu widzenia neurochemii oraz medycyny. Takie układy mogą znaleźć zastosowanie jako czujniki medyczne w badaniach *in vitro*, wskazując potencjalne problemy zdrowotne pacjentów w kategoriach chorób neurochemicznie zależnych (Parkinson, Alzheimer).

Najistotniejszą rolą recenzenta jest wskazanie pewnych nieprawidłowości czy kwestii dyskusyjnych. Zadanie to z pewnością zostało mi ułatwione, gdyż zawarte w rozprawie prace zostały poddane rzeczowej i wnikliwej ocenie przez niezależnych i kompetentnych ekspertów.

Niemniej jednak, po gruntownej analizie przedstawionego do oceny materiału, nasuwają się pewne pytania:

1. Autor pracy poruszył problem solwolizy podczas projektowania/syntezy wybranych układów. Czy podjęto próby przeciwdziałania temu zjawisku, np. podczas zmiany środowiska reakcji (inny skład roztworu – modyfikacja polarności)?
2. Dwie prace Doktoranta stanowią niejako punkt wyjścia do otrzymywania nowego rodzaju czujników metalochemoterapeutycznych w zwalczaniu chorób nowotworowych. Te pionierskie badania zrealizowano w układach *in vitro*. Jakich problemów czy trudności spodziewa się Autor dysertacji w testach *in vivo*?
3. W swoich badaniach, podczas wytwarzania wybranych kompleksów, mgr Adam P. Gorczyński stosował konwencjonalne protyczne, jak i aprotyczne rozpuszczalniki. Czy zastosowanie nowej generacji cieczy jonowych mogłoby być alternatywą dla tych często mało przyjaznych środowisku związków? Czy Autor pracy spotkał się z zastosowaniem tej grupy chemikaliów w projektowaniu samoorganizujących się sieci metalosupramolekularnych?

Oceniając zamieszczone w pracy résumé, jak i opublikowane prace, trudno nie ocenić aktywności naukowej i wynalazczej Doktoranta jako wyróżniającej. Chciałbym wyraźnie podkreślić istotny wkład mgra Adama P. Gorczyńskiego w rozwój chemii i dziedzin pokrewnych. Sposób zaplanowania eksperymentów, wykorzystanie nowoczesnych technik i metod badawczych z interpretacją uzyskanych wyników włącznie, zrealizowania oryginalnych badań, jak i forma przedstawienia wyników czy ich wnikliwa i rzeczowa analiza, świadczą o niekwestionowanych i bardzo wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autora rozprawy i są dowodem Jego wysokiego poziomu przygotowania do prowadzenia badań naukowych. Ponadto, wartym podkreślenia jest doświadczenie międzynarodowe, wyrażone w postaci trzech staży naukowych: Francja - *Institut de Science et d'Ingenierie Supramoleculaire*

(ISIS), Włochy - *Universita degli Studi di Catania (UdS)*, Niemcy - *Karlsruhe Institute of Technology (KIT)*. Uważam, że dalszy rozwój nauki („uprawianej” na najwyższym światowym poziomie) jest uzależniony od takich osobowości.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej przedstawionej w formie monotematycznego cyklu dziewięciu oryginalnych prac nt. „Nowe samoorganizujące się sieci metalosupramolekularne” autorstwa Pana mgra Adama Pawła Gorczyńskiego oraz zawartej w dysertacji aktywności naukowej jednoznacznie stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 16.04.2003 r., wraz z późniejszymi zmianami), wnioskuję ponadto do Komisji Doktorskiej i Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę zakres, poziom i niepodważalne znaczenie wykonanych badań dla rozwoju dyscypliny naukowej, jaką reprezentuje Pan mgr Adam Paweł Gorczyński, które moim zdaniem znacznie przekraczają zwyczajowe wymagania stawiane pracom doktorskim oraz niekwestionowaną aktywność naukową Doktoranta, wnoszę o wyróżnienie pracy, z zastrzeżeniem spełnienia warunków dodatkowych Wydziału, o ile takowe istnieją.

