



Warszawa, 9 grudnia 2024 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Gracjana Kurpika

Zatytułowanej *Metallosupramolecular complexes with d-block metals as highly effective and selective catalytic systems (Kompleksy metalosupramolekularne z metalami d-elektronowymi jako wysoce efektywne i selektywne systemy katalitycznej)*

przedstawionej Radzie Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w celu uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

Praca doktorska mgr Gracjana Kurpika wykonana została w Laboratorium Nanostruktur Funkcjonalnych, Centrum Zaawansowanych Technologii na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod promotorską opieką prof. Artura Stefankiewicza. Promotor jest cenionym i rozpoznawalnym na świecie specjalistą między innymi w dziedzinie chemii koordynacyjnej i supramolekularnej. W tematykę tę doskonale wpisuje się recenzowana rozprawa dotycząca syntezy oraz badania właściwości strukturalnych i katalitycznych kompleksów palladu, platyny i srebra z ligandami zawierającymi motywy pirydyny i β -diketonowe.

Dysertacja przygotowana została jako opatrzony stosownym komentarzem cykl aż sześciu publikacji oryginalnych (oznaczonych jako **A1-A6**). Prace te ogłoszone zostały w periodykach naukowych o dobrych współczynnikach bibliometrycznych oraz, co ważniejsze, o ugruntowanej renomie w środowisku naukowym (2x Journal of Catalysis, Inorganic Chemistry, Nanoscale, ChemCatChem oraz Angewandte Chemie International Edition). W pięciu z tych prac mgr Kurpik jest pierwszym autorem, co sugeruje jego wiodącą rolę w realizacji opisanych tam badań. Przepuszczenie to znajduje pełne potwierdzenie w oświadczeniach współautorów.

Z formalnego punktu widzenia recenzowana dysertacja przygotowana została w języku angielskim i zamknęła się w 138 stronach. Merytoryczny trzon pracy stanowiły cztery rozdziały: Wstęp przedstawiający tło literaturowe zatytułowany Introduction (14 stron), Cel pracy (Research objectives, 2 strony), Dyskusja uzyskanych wyników (Discussion of the research, 29 stron) oraz krótkie podsumowanie (Summary, 2 strony). Całość dopełniają: obszerne CV autora, zatytułowane z francuska Résumé, streszczenia w języku polskim i angielskim, spis cytowanej



literatury (References), kopie publikacji (Reprints of publications) oraz oświadczenia współautorów (Declaration letters of co-authors).

Praca zredagowana jest niezwykle starannie i estetycznie. Nie dopatrzyłem się istotnych błędów i niedociągnięć w tym obszarze. Wprowadzenie nienachalnej kolorystyki ilustracji czyni je czytelnymi, a zarazem atrakcyjnymi dla oka. Moje estetyczne zachwyty burzą nieco siermiężne tabele, nadmiarem krzyżujących się linii przyprawiające o oczopląs. Ale przecież *de gustibus non est disputandum*. Jak już wspomniałem dzieło napisane jest w języku angielskim, którym Autor posługuje się biegle i z gracją. Biorąc pod uwagę moje kompetencje w posługiwaniu się narzeczem Newtona i Daltona, nie odważyłem się formułować uwag w tym obszarze.

Zamykająca się jedynie w 14 stronach część literaturowa dysertacji, choć bardzo krótka, stanowi dobre wprowadzenie czytelnika w tematykę rozprawy. W pierwszej kolejności przedstawione są najważniejsze zagadnienia chemii koordynacyjnej z udziałem prostych ligandów pirydinowych i β -ketonowych oraz ich ambidentnych hybryd pirydyno- β -diketonów. Następnie Autor przechodzi od omówienia bardziej złożonych architektur koordynacyjnych, by wreszcie zilustrować najważniejsze zastosowania takich materiałów. Bardzo pozytywnie odbieram fakt, że magister Kurpik nie męczy czytelnika nadmierną objętością tekstu. Niewielki rozmiar tej części może być jednak zwodniczy. Spis cytowanej literatury obejmuje prawie 250 pozycji. Jestem pod wrażeniem umiejętności Autora do niezwykle zwięzłego a zarazem precyzyjnego przedstawienia omawianego materiału. Mniej istotne, z punktu widzenia tematyki własnych prac badawczych, zagadnienia są jedynie sygnalizowane, podczas gdy te ważniejsze omawiane bardziej szczegółowo i okadzone reprezentacyjnymi przykładami. W moim odczuciu autorska kompilacja stanu wiedzy, tworząca tło dla dalszej części rozprawy, zrealizowana została doskonale i stanowić może niemalże modelowy przykład dla rozpraw doktorskich przygotowywanych w formie cyklu publikacji. Szkoda tylko, że Doktorant nie pokusił się o krótkie podsumowanie tej części z zarysowaniem najważniejszych w jego opinii wyzwań i komentarzem na temat kierunków rozwoju referowanej dziedziny. Ciekaw jestem opinii Autora na temat następujących, nieporuszonych we wstępie zagadnień:

- kadm i rtęć są toksycznymi metalami, obecnie praktycznie nieużywanymi w syntetycznej chemii organicznej i metaloorganicznej. Z czego wynika ich znacznie częstsze stosowanie w chemii metalosupramolekularnej. Czy istnieje dogodna dla nich alternatywa?



- niejednokrotnie metale zmieniają w czasie cyklu katalitycznego stopień utlenienia (np. Pd(0)/Pd(II)). Jak taka zmiana wpływa trwałość i geometrię kompleksów, w szczególności wyżej zorganizowanych nanostruktur?

Na początku podrozdziału 1.1.2 przywołane jest odkrycie pirydyny przez Andrusona. Brakuje jednak odpowiedniego odnośnika.

Główna zawartość merytoryczną dysertacji stanowiąca omówienie wyników badań zawartych w sześciu pracach oryginalnych (A1-A6) rozpoczyna się od podrozdziału 'Research objectives'. W części tej jasno wypunktowane są szczegółowe cele, z precyzyjnym przypisaniem w których pracach autor porusza konkretne zagadnienia. W następnym rozdziale omówione zostają wyniki opisane w kolejnych publikacjach. Jak już wspomniałem, prace te ogłoszone zostały w znacznych periodach naukowych o ugruntowanej renomie. Przeszły zatem przez gęste sito wnikliwej oceny przez redaktorów i niezależnych recenzentów, będących specjalistami w dziedzinie. Z punktu widzenia warsztatu naukowego wyniki są dobrze udokumentowane, a wszystkie otrzymane związki są prawidłowo scharakteryzowane, również pod względem akceptowalnej czystości. Szczegółowe dane m.in. kopie widm NMR oraz profile izotopowe widm masowych, zawarte są w materiałach towarzyszących publikacji. W większości prac optymalizacyjnych i dużej części prezentujących zakres stosowalności autor określa wydajność używając chromatografii gazowej. Po pierwsze, skoro mierzony był zanik substratu w czasie, prezentowane wartości powinny być raportowane jako konwersja (oczywiście po odjęciu od 100%) a nie wydajność. Wydajność jest miarą ilości powstającego produktu. Ponadto, nie znalazłem informacji czy pomiary były prowadzone względem wzorca; jeśli tak to powinno być podane jakiego.

W swoich badaniach mgr Kurpiak wychodzi od badania prostych, pozornie nieciekawych i wydawałoby się dobrze zbadanych kompleksów palladu z ligandami β -diketonowymi i pirydynowymi, by następnie przejść do bardziej złożonych układów opartych o kompleksy z hybrydami tych dwóch motywów strukturalnych. Nie należy jednak lekceważyć wagi kompleksowych badań prostych układów modelowych. Niejednokrotnie pozwalają one na lepsze zrozumienie szczegółów badanych zjawisk i w konsekwencji racjonalne planowanie bardziej złożonych układów. Autor pokazuje również, że w oparciu o kompleksy palladu i platyny możliwe jest budowanie strukturalnie złożonych architektur metalosupramolekularnych zachowujących dobre właściwości katalityczne. Ukoronowaniem tych prac jest zaprezentowanie zdolności wielocentrowego kompleksu palladu i platyny do katalizowania różnych reakcji z udziałem alkinu, silanu jodku arylowego. W oparciu o te substraty i kompleks, udało się Doktorantowi zbudować sieć



reakcji zdolną do reagowania na różne bodźce, co pozwalało na sterowanie uzyskiwanym produktem. Choć ortogonalność poszczególnych reakcji stanowiących sieć pozostawiała sporo do życzenia, możliwe było do pewnego stopnia sterowanie i uzyskiwanie różnych produktów z tej samej mieszaniny substratów i katalizatora w zależności od zastosowanego stymulanta. Praca ta niewątpliwie stanowi istotny krok w rozwoju i budowaniu inspirowanych naturą sztucznych sieci reakcji. Chętnie zapoznałby się z komentarzem Doktoranta w następujących kwestiach związanych z opisywanymi badaniami:

- W pracy **A1** pokazane jest, że im więcej centrów metalicznych znajduje się w kompleksie tym lepsze wyniki uzyskiwano w modelowej reakcji Suzukiego. Na podstawie literatury zaproponowane zostało kilka hipotez wyjaśniających takie zachowanie. Nie doszukałem się jednak pogłębionych badań na potwierdzenie którejkolwiek z tych hipotez. Które z tych wyjaśnień wydaje się Doktorantowi najbardziej adekwatne w kontekście badanego układu. *Nota bene*, w jaki sposób zwiększenie kwasowości Lewisa pozytywnie wpływa na efektywność reakcji Suzukiego?

- Niejednokrotnie w pracy określano badane kompleksy jako posiadające wysoką aktywność katalityczną. Choć intuicyjnie zrozumiałe, pojęcie to jest dość nieprecyzyjne i odnosi się raczej do dużej szybkości reakcji, dla procesów katalitycznych mierzonej parametrem TOF (turn over frequency). TOF nie zawsze musi korelować z wydajnością.

- Czy i do jakiego stopnia wielocentrowy kompleks **C37** (stosowany w pracy **A6**) jest lepszym katalizatorem, zdolnym do odpowiedzi na stosowane stymulanty, niż mieszanina odpowiednio zaprojektowanych jednocentrowych kompleksów platyny i palladu?

Podsumowując, mgr Gracjan Kurpik zaprezentował serię sześciu prac opisujących szeroko zakrojone badania kompleksów wybranych metali przejściowych z ligandami opartymi na podjednostkach pirydyny i β -diketonowów. Opisane w dysertacji badania zostały zrealizowane na wysokim poziomie i opublikowane w prestiżowych periodykach, spełniając wysokie wymagania stawiane publikowanym tam artykułom. Skrupulatnie studia przeprowadzone przez Doktoranta pozwoliły na ustalenie zależności między strukturą testowanych ligandów a cechami strukturalnymi odpowiednich kompleksów, w tym zdolności do kontrolowanego tworzenia struktur metalosupramolekularnych o potencjalnie ciekawych funkcjonalnościach. Ukoronowaniem prac było zaprezentowanie sieci reakcji zdolnej do reagowania na różne bodźce. Warto w tym miejscu nadmienić, że oprócz aż sześciu prac stanowiących cykl publikacji Doktorant jest współautorem pięciu innych publikacji oraz licznych prezentacji konferencyjnych. Ponadto mgr Kurpik uzyskał



i z powodzeniem kierował grantem NCN Preludium oraz wewnętrznym minigrantem dla doktorantów. Ponadprzeciętną aktywność naukową dopełniają trzy staże zagraniczne trwające sumarycznie ponad pół roku. Przedstawiony w dysertacji dorobek znacznie przewyższa wymogi tak zwyczajowe, jak i wynikające z właściwej ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym. Wnoszę zatem o dopuszczenie mgra Gracjana Kurpika do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Z lektury doskonale napisanej rozprawy wyziera obraz świadomego, kompetentnego i krytycznego młodego naukowca o dużym doświadczeniu, szerokich horyzontach i głębokim zrozumieniu obszaru badawczego w którym przyszło mu pracować. Mając to na uwadze, obok wysokiej rangi opisywanych badań, wnoszę o wyróżnienie rozprawy.

Wojciech Chwałda