



dr hab. Magdalena Barwiołek, prof. UMK

Toruń, 09-08-2025

Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej

Zespół Chemii Bionieorganicznej i Koordynacyjnej

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Michała Kołodziejskiego zatytułowanej

**„Self-association of supramolecular cages based
on dynamic imine and β -diketone bonds”**

Przedstawiona do oceny praca doktorska została przygotowana pod kierunkiem prof. dr hab. Artura R. Stefankiewicza w Zespole Syntezy Nanostruktur Wydziału Chemii/Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Rozprawa została napisana na 160 stronach, zawiera wszystkie przewidziane ustawą elementy w tym Abstrakt w języku angielskim. Na stronach 9-11 został przedstawiony wykaz osiągnięć naukowych Kandydata, w tym tych do stopnia naukowego doktora. Dokumentuje on współautorstwo Doktoranta w 5 pracach z listy JCR, w tym 3 z nich stanowią podstawę wniosku doktorskiego (sumaryczny IF=33,9; w tym IF prac będących przedmiotem rozprawy-14,3). Pan Magister jest pierwszym autorem w publikacjach będących przedmiotem rozprawy doktorskiej, ponadto jest współautorem wystąpień (4 postery i 2 komunikaty) na 6 konferencjach naukowych zarówno krajowych i międzynarodowych. Prace są wieloautorskie. Doktorant przedstawił oświadczenia współautorów prac naukowych o ich roli oraz wkładzie merytorycznym. Ponadto Doktorant był kierownikiem dwóch grantów: etiuda i preludium, oraz wykonawcą w 3: Iuventus, Lider, Homing plus.

Praca została dobrze napisana pod względem językowym. Nie udało się uniknąć pewnego rodzaju błędów edytorskich czy stylistycznych, jednak nie wpływają one na moją pozytywną ocenę pracy. Mocną stroną rozprawy jest jej szata graficzna. Rozprawa została napisana w przemyślany sposób i jest pracą kompletną zarówno pod względem wykonania jak i opisu wyników i ich interpretacji, co wskazuje na dojrzałość naukową Doktoranta.

Tematyka realizowana w ramach niniejszej rozprawy jest kontynuacją badań prowadzonych od lat w zespole prof. dr hab. Artura R. Stefankiewicza dotyczących makrocyclicznych związków.

Dynamiczne architektury klatkowe — zarówno molekularne, jak i (metalowo-)supramolekularne zyskują coraz większe znaczenie w świecie nauki. Obecnie naukowcy szczególną uwagę poświęcają biologicznym systemom, które wykorzystują proces samosortowania do uzyskania



„porządku z chaosu”. Badania nad dynamiką formowania klatek iminowych stanowią nowatorskie podejście, mimo tego że związki iminowe były i są szeroko opisywane w literaturze, zagadnienia związane z samosortowaniem ich składników w kierunku tworzenia klatek poliiminowych były dotąd w dużej mierze pomijane. To właśnie one stanowiły jeden z głównych celów badawczych pracy. Drugim celem pracy była synteza dynamicznych klatek poliiminowych, i określenie, jakie cechy strukturalne bloków budulcowych determinują selektywność w tworzeniu złożonych, trójwymiarowych kapsuł

Pan Magister Michał Kołodziejski w swoich badaniach skoncentrował się na zaprojektowaniu, syntezie, charakterystyce strukturalnej i spektroskopowej oraz określeniu właściwości nowej generacji związków klatkowych opartych na dynamicznych wiązaniach iminowych i motywach koordynacyjnych β -diketonowych, a także na syntezie dynamicznych klatek poliiminowych. Jest to podejście interdyscyplinarne, z pogranicza chemii materiałowej oraz fundamentalnej chemii supramolekularnej.

Ocena formalna i merytoryczna pracy

Przedstawioną do oceny pracę rozpoczyna wykaz dorobku naukowego Autora, po czym pojawia się streszczenie odpowiednio w języku angielskim oraz polskim.

Kolejno pojawia się Wstęp, który obejmuje 29 stron oraz 81 pozycji literaturowych w znaczącym stopniu opartych na doniesieniach z ostatnich 20 lat, co podkreśla aktualność podjętej przez Pana Magistra tematyki badawczej. Wstęp podzielony jest na kilka podrozdziałów m.in. Molecular recognition and host-guest chemistry, Self-association, self-organization, Types of interactions in supramolecular structures, Metal-ligand coordination, Chemistry of β -diketones, Dynamic combinatorial chemistry (DCC).

Następnie po Wstępie przechodzimy do rozdziału zatytułowanego „*Chemistry of β -diketones*”, podzielonego na dwa główne podrozdziały: Właściwości koordynacyjne niesymetrycznych ligandów β -diketonowych i ich rola w funkcjonalnych kompleksach metalosupramolekularnych, oraz Metalocykle o neutralnym ładunku – samoorganizacja, agregacja i kataliza. Wyniki opisane w pierwszym podrozdziale znalazły się w publikacji *Unsymmetrical bidentate ligands as a basis for construction of ambidentate ligands for functional materials: Properties of 4,4-dimethyl-1-phenylpentane-1,3-dione*, Polyhedron, **2017**, Volume 137, 270-277.

Drugi podrozdział: Metalocykle o neutralnym ładunku – samoorganizacja, agregacja i kataliza. poświęcony jest chemii koordynacyjnej 4,4-dimetylo-1-fenylpentano-1,3-dionu (benzoiłopiwaloilometanu, bpmH) z wybranymi metalami głównymi oraz przejściowymi w stopniu utlenienia II i III (M(II) i M(III)). Doktorant skupił swoją uwagę na ligandach nambidentnych opartych na 1,3-diketonie z podstawioną grupą fenyłową, próbując rozwiązać dwa problemy: tendencję do agregacji oraz izomerii kompleksów. Badania przeprowadzone przez Pana Magistra dotyczyły połączeń bpmH z metalami przejściowymi M(II) i M(III), oraz glinu (Al(III)) jako reprezentanta metali grup głównych. (*Charge Neutral [Cu₂L₂] and [Pd₂L₂]*)



Metallocycles: Self-Assembly, Aggregation, and Catalysis, Inorganic Chemistry, **2021**, 60, 9673-9679).

Rozdział 3: „*Dynamic Combinatorial Chemistry – Self-sorting with component selection*” i (*Dynamic polyimine macrobicyclic cryptands – self-sorting with component selection*, Chemical Science, **2019**, 10, 1836-1843) Doktorant poświęcił zagadnieniom związanym z dynamiczną chemią kombinatoryczną oraz zjawiskiem samoczynnego sortowania składników w syntezie dynamicznych klatek iminowych. Te badania związane były ze współpracą Doktoranta z grupą profesora Jean-Marie Lehna w instytucie badawczym w Strasburgu i odbytymi tam przez Niego stażami naukowymi.

W ostatnim rozdziale zatytułowanym *Conclusions* znalazło się podsumowanie wyników uzyskanych przez Pana Magistra.

Praca została napisana w języku angielskim, jest bogato ilustrowana wzorami strukturalnymi i rysunkami.

Przegląd literatury oraz podsumowanie wyników badań prowadzonych przez innych naukowców pozwoliły na sformułowanie celów podjętej przez Doktoranta tematyki badawczej.

Głównymi celami pracy były:

- 1) zaprojektowanie, charakterystyka strukturalna i spektroskopowa oraz
- 2) określenie właściwości nowej generacji związków klatkowych opartych na dynamicznych wiązaniach iminowych i motywach koordynacyjnych β -diketonowych.

Prace badawcze podzielono na dwa tematyczne obszary:

- 1) Badania nad nową generacją ligandów β -diketonowych i ich metalokompleksami supramolekularnymi. (prace A1 i A2)
 - 2) Badania nad nową generacją makrocyklicznych i makrobicyklicznych trójwymiarowych układów poliiminowych zgodnie z koncepcją dynamicznej chemii kombinatorycznej. (prace A3)
- Celem pośrednim rozprawy było zaprojektowanie, synteza, izolacja i charakterystyka serii dynamicznych klatek opartych na wiązaniach iminowych, które mogą być wykorzystane do badań nad samosortowaniem składników. Dodatkowym celem była optymalizacja warunków syntezy przy użyciu nowoczesnych technik.

Pierwszy cel dotyczył projektowania, syntezy i charakterystyki nowej generacji metalosupramolekularnych kompleksów β -diketonowych o cyklicznej budowie z ukierunkowaniem na ich potencjał katalityczny. Drugi cel badawczy, realizowany w ramach Dynamicznej Chemii Kowalencyjnej (DCC), skupiał się na zjawisku samosortowania komponentów podczas syntezy dynamicznych klatek poliiminowych, aby określić, jakie cechy strukturalne bloków budulcowych determinują selektywność w tworzeniu złożonych, trójwymiarowych kapsuł.



Cel pierwszej części rozprawy wynikał z istnienia niewielkiej liczby przykładów struktur klatkowych złożonych wyłącznie z ligandów β -diketonowych. Dodatkowo Doktorant dążył do lepszego poznania i zrozumienia procesów samoorganizacji metalosupramolekularnych układów β -diketonowych zawierających jony metali przejściowych, i określenia ich właściwości.

Ponadto Pan Magister wyizolował kompleksy z jonami Pd^{2+} , dla których zbadał procesy izomeryzacji i określił właściwości katalityczne kompleksów metalosupramolekularnych o różnej stechiometrii M:L (stosunek jonów metalu do cząsteczek liganda uczestniczących w tworzeniu kompleksu).

W drugiej części pracy doktorskiej Autor badał układy iminowe i zagadnienia dynamicznej chemii kombinatorycznej, co było nowatorskim podejściem, ponieważ chociaż związki iminowe były i nadal są szeroko opisywane w literaturze naukowej, kwestie związane z samosortowaniem składników w kierunku tworzenia się klatek poliiminowych były dotychczas nieco pomijane i stanowiły główny cel badawczy tej części pracy.

Uzyskane połączenia zostały scharakteryzowane za pomocą spektroskopii ^1H i ^{13}C NMR, analizy elementarnej, spektroskopii w podczerwieni, rentgenowskiej analizy krystalograficznej monokryształów, analizy termogravimetrycznej oraz spektrometrii mas. Przeprowadzono też analizę GC-MS dla związków, które wykorzystano w reakcjach katalitycznych Suzuki-Miyaura. Na uwagę zasługuje mnogość wykorzystanych przez Doktoranta metod badawczych, oraz poziom skomplikowania syntez, co świadczy o Jego biegłości syntetycznej i naukowej.

Pracę kończą rozdziały: bibliografia oraz preprinty publikacji będących podstawą rozprawy oraz oświadczenia współautorów publikacji.

Do największych osiągnięć Doktoranta zaliczam:

1. udowodnienie, że o wyniku sortowania decydują cechy molekularne bloków budulcowych: najbardziej uprzywilejowane są sztywne, w pełni sprzężone komponenty zawierające heteroatom, podczas gdy elastyczność oraz zaburzenia w układzie sprzężonym znacząco obniżają wydajność danego komponentu w procesie samosortowania.
2. wykazanie, że obserwowane preferencje wynikają z osiągania przez układ równowagi termodynamicznej, demonstrując możliwość przeprowadzenia kontrolowanej transformacji typu „klatka-w-klatkę”, w której mniej stabilna struktura w obecności bardziej faworyzowanych komponentów spontanicznie reorganizuje się poprzez wymianę bloków budulcowych w termodynamicznie najstabilniejszy produkt.
3. opracowanie dwuetapowej syntezy związków kompleksowych z trójtopowym ligandem (H_3L) i finalnie uzyskanie i scharakteryzowanie spektroskopowe polimeru $[\text{Pd}_3\text{L}_2]_n$



4. porównanie aktywności katalitycznej kompleksów palladu w reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura i wykazanie, że polimer $[Pd_3L_2]_n$ jest znacznie bardziej wydajnym katalizatorem, niż jego dyskretny, cykliczny odpowiednik.
5. ustalenie hierarchii preferencji, zgodnie z którą wynik sortowania jest determinowany przez cechy strukturalne elementów budulcowych: najbardziej preferowane są sztywne, w pełni sprzężone składniki zawierające heteroatom (np. azot), podczas gdy elastyczność i zakłócenia sprzężenia znacznie zmniejszają wydajność składnika.

Podsumowując, niniejsza rozprawa doktorska w sposób kompleksowy łączy chemię materiałową z badaniami fundamentalnymi nad samoorganizacją. W ramach zrealizowanych prac nie tylko otrzymano nowe, funkcjonalne materiały o podwyższonej aktywności katalitycznej, ale również dogłębnie zbadano i sformułowano reguły rządzące procesem selektywnego samosortowania komponentów w zaprojektowanych dynamicznych bibliotekach kombinatorycznych, przyczyniając się do rozwoju obu tych dynamicznie rozwijających się dziedzin chemii. Wyniki badań nad kompleksami β -diketonowymi otwierają nowe możliwości w projektowaniu polimerycznych katalizatorów, podczas gdy prace nad klatkami iminowymi stanowią istotny wkład w zrozumienie fundamentalnych zasad sterowania złożonymi procesami samoasocjacji, co jest kluczowe dla tworzenia zaawansowanych materiałów adaptacyjnych i systemów inspirowanych naturą.

Problemy do wyjaśnienia i przedyskutowania:

1. Proszę o wyjaśnienie w trakcie obrony czy, i które badania Doktorant prowadził samodzielnie.
2. Proszę również o komentarz jak z perspektywy czasu Doktorant ocenia znaczenie przeprowadzonych przez siebie badań i jakie perspektywy widzi w ich obszarze.

Reasumując, chciałabym podkreślić, że cele badawcze zostały zrealizowane na wysokim poziomie i opublikowane w prestiżowych periodykach znajdując uznanie wśród recenzentów i edytorów stawiających wysokie wymagania publikowanym tam artykułom. Prezentowane wyniki i sposób ich interpretacji wskazuje na wysoki poziom merytoryczny Doktoranta.

Tym samym stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska w pełni spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim zawarte w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.). W związku z tym, stawiam wniosek do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr Michała Kołodziejskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.