



Prof. dr hab. inż. Magdalena Rowińska-Żyrek
Biologically Active Metalopeptides Group
Faculty of Chemistry, University of Wrocław
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: magdalena.rowinska-zyrek@uwr.edu.pl

Wrocław, 14.08.2025

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Michała Kołodziejskiego
„Samoasocjacja klatek supramolekularnych opartych na dynamicznych
wiązaniach iminowych i β -diketonowych” („Self-association of
supramolecular cages based on dynamic imine and β -diketone bonds”)**

Rozprawa doktorska mgr. Michała Kołodziejskiego stanowi ambitny i imponujący naukowo wkład w dziedziny chemii supramolekularnej, dynamicznych układów kowalencyjnych oraz funkcjonalnych materiałów koordynacyjnych. Zrealizowana pod kierunkiem prof. Artura Stefankiewicza w Pracowni Nanostruktur Funkcjonalnych Wydziału Chemii i Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, praca ta doskonale wpisuje się w badania konceptualne, z których grupa ta jest znana na arenie międzynarodowej. Rozprawa została przygotowana w formie semi-tradycyjnej; zawiera kilka odpowiednich rozdziałów i obejmuje wszystkie elementy wymagane przez stosowne przepisy. Poszczególne rozdziały podsumowują najciekawsze wyniki z danego projektu, kończąc się stwierdzeniem: „pełny opis powyższego projektu znajduje się w pracy AX..” – wszystkie szczegóły techniczne rzeczywiście znajdują się w pracy AX. Jest to elegancki sposób, by jeszcze bardziej wciągnąć czytelnika w tekst, bez rozpraszania go tradycyjną częścią „eksperymentalną”.

Praca rozpoczyna się spisem treści, a następnie krótkim opisem imponujących osiągnięć naukowego autora oraz streszczeniem w języku angielskim i polskim. W Rozdziale 1 Autor przedstawia najważniejsze fakty niezbędne do zrozumienia istoty rozprawy i umieszczenia jej głównych wyników w odpowiednim kontekście. Kolejno określa główny cel rozprawy, którym jest projektowanie, synteza, charakterystyka strukturalna i określenie właściwości nowej generacji związków o budowie klatkowej



Prof. dr hab. inż. Magdalena Rowińska-Żyrek
Biologically Active Metalopeptides Group
Faculty of Chemistry, University of Wrocław
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: magdalena.rowinska-zyrek@uwr.edu.pl

opartych na dynamicznych wiązaniach iminowych i motywach koordynacyjnych β -diketonowych.

Rozprawa została przejrzysto podzielona na dwie główne części tematyczne, dobrze ze sobą powiązane: (i) nowa generacja ligandów β -diketonowych i ich kompleksy metallosupramolekularne (Rozdział 2) oraz (ii) nowa generacja makrocyclicznych i makrobicyklicznych trójwymiarowych układów poliminowych zgodnie z koncepcją dynamicznej chemii kombinatorycznej (Rozdział 3).

Pierwsza część dotyczy projektowania, syntezy i charakterystyki architektur metallosupramolekularnych opartych na niestandardowym, niesymetrycznym ligandzie β -diketonowym (bpmH). Systemy te zostały przebadane pod kątem zachowania koordynacyjnego wobec szeregu jonów metali (Ni(II), Al(III), Co(III), Zn(II), Cu(II), Pd(II)). Doktorant wykazuje dogłębne zrozumienie podstawowej chemii koordynacyjnej oraz wyzwań związanych z oligomeryzacją i izomerią. Udało mu się zsyntezować dimerowe metalocykle oraz większe palladowe struktury supramolekularne, pokazując dobre opanowanie procesu samoorganizacji. Testy katalityczne w reakcjach Suzuki–Miyaura są bardzo przekonujące – większe cząsteczki działają lepiej niż mniejsze, ponieważ zawierają więcej aktywnych miejsc zlokalizowanych blisko siebie.

Druga część pracy koncentruje się na układach bez udziału metali i dynamicznej chemii kowalencyjnej (DCC), a w szczególności na selektywnej formacji klatek organicznych opartych na wiązaniach iminowych.

W serii dobrze zaplanowanych eksperymentów konkurencyjnych mgr Kołodziejski wykazuje imponujący stopień selektywności samoporzędkowania: w większości przypadków (13/15) powstają wyłącznie termodynamicznie najkorzystniejsze klatki homoleptyczne, bez wykrywalnych produktów ubocznych heteroleptycznych. Dowodzi to, że cząsteczki podążają według jasnych reguł strukturalnych, np. dotyczących sztywności czy obecności określonych atomów. Szczególnie imponujący jest fakt, że system potrafi się „skorygować” i przeorganizować, gdy zostaną dodane



Prof. dr hab. inż. Magdalena Rowińska-Żyrek
Biologically Active Metalopeptides Group
Faculty of Chemistry, University of Wrocław
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: magdalena.rowinska-zyrek@uwr.edu.pl

lepiej dopasowane komponenty, co świadczy o bardzo dobrym rozumieniu przez autora zasad dynamicznej chemii kowalencyjnej.

Obie części rozprawy zostały znakomicie wykonane, silnie osadzone w odpowiedniej literaturze i jasno opisane. Eksperymenty są solidne i uzupełnione wszechstronną charakterystyką: zastosowano m.in. DOSY NMR, krystalografię rentgenowską i testy katalityczne – wszystkie techniki są właściwie dobrane i rzetelnie zinterpretowane. Klarowność prezentacji danych i płynność argumentacji wskazują na dojrzałość naukową i samodzielne myślenie.

Na szczególne podkreślenie zasługuje uwaga kandydata do detali molekularnych oraz jego zdolność do formułowania ogólnych zasad na podstawie obserwacji empirycznych. Niezależnie od tego, czy bada równowagi koordynacyjne zależne od temperatury w kompleksach cynku(II), czy preferencje konformacyjne wpływające na formowanie klatek iminowych, mgr Kołodziejcki płynnie i klarownie łączy teorię z eksperymentem, wspiera wszystkie twierdzenia solidnymi dowodami, właściwie korzysta z zaawansowanych narzędzi badawczych i umieszcza swoje odkrycia w szerokim, odpowiednim kontekście.

Ostatni rozdział (Wnioski) podsumowuje najważniejsze ustalenia rozprawy. Szczegółowe informacje znajdują się w załączonych publikacjach doktoranta.

Prof. dr hab. inż. Magdalena Rowińska-Żyrek
Biologically Active Metalopeptides Group
Faculty of Chemistry, University of Wrocław
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: magdalena.rowinska-zyrek@uwr.edu.pl

Omawiana rozprawa rodzi liczne pytania i zachęca czytelnika do skłonienia autora, aby wysnuł hipotezy dotyczące znaczenia uzyskanych wyników:

1. Czy powstawanie nierozpuszczalnego polimerowego materiału Cu(II) było dalej badane za pomocą SEM, TEM lub NMR w stanie stałym? Czy niekontrolowana agregacja może wynikać ze zmiany geometrii koordynacyjnej?
2. W systemach DCC – czy podjęto próby analizy kinetycznej procesu samoporzędkowania? Zrozumienie szybkości osiągania równowagi mogłoby być cenne dla przyszłych systemów adaptacyjnych lub zastosowań w detekcji.
3. Podaje Pan „zdolność do tworzenia wiązań wodorowych i elektroujemność maleją w szeregu $N > O > S$ ”. W skali Paulinga powinno być $O > N > S$. Proszę o komentarz.
4. Jak polimery Pd β -diketonowe wypadają w porównaniu z systemami PEPSI/NHC w trudnych reakcjach sprzęgania? Jaki jest kolejny krok projektowy?
5. Kompleks $[Pd(bpm)_2]$ wykazuje stosunek cis/trans około 1:1,66 w roztworze. W jaki sposób przypisano poszczególne izomery (NOE/sprzężenia J/struktury w stanie stałym obu form)?
6. Jak aniony towarzyszące, siła jonowa lub dodane zasady (pirydyna/TEA) wpływają na rozkład izomerów i agregację?
7. Jakie dowody potwierdzają strukturę $[Pd_3L_2]_n$ (liniowa vs rozgałęziona vs sieciowa)?
8. Jak wykluczono Pd(0) w postaci nanocząstek jako właściwy katalizator?
9. Jaka jest stabilność hydrolityczna klatek w wodzie/buforach? Czy chemia ta może być przeniesiona do środowiska wodnego?
10. Bardzo ogólne pytanie – z którego wyniku jest Pan najbardziej dumny?

Uwagi zawarte w recenzji wynikają głównie z ciekawości i nie wpływają na bardzo wysoki poziom merytoryczny pracy, sposób jej przedstawienia ani na wnioski z niej płynące.

Prof. dr hab. inż. Magdalena Rowińska-Żyrek
Biologically Active Metalopeptides Group
Faculty of Chemistry, University of Wrocław
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: magdalena.rowinska-zyrek@uwr.edu.pl

Główna część rozprawy została napisana na 66 stronach, zawiera 31 rysunków i cytuje 82 pozycje literaturowe. Została uzupełniona kopiami publikacji oraz oświadczeniami współautorów, w których jednoznacznie wskazano wiodącą rolę pierwszego autora.

Taki układ rozprawy sprawia, że jej główna część jest bardzo przyjemna w odbiorze. W ogólnej ocenie, praca jest bardzo dobrze napisana, a badania przeprowadzone przez mgr. Kołodziejskiego i przedstawione w rozprawie stoją na bardzo wysokim poziomie. Nie zauważyłam żadnych poważnych błędów ani braków, poza problematyczną rozdzielczością rysunku 11 i drobnymi kwestiami edytorskimi, które są na tyle nieistotne, że nie wymagają wspomniania i nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę rozprawy doktorskiej.

Wyniki pracy zostały opisane w trzech znakomitych artykułach, ściśle związanych z tematem rozprawy (w tym w Chemical Science). Mgr Kołodziejski jest także współautorem dwóch dodatkowych (m.in. Nature Chemistry). Był kierownikiem grantów NCN Preludium i Etiuda oraz wykonawcą w trzech innych; spędził łącznie rok w Strasburgu, w laboratorium Jean-Marie Lehna – wszystkie te elementy świadczą o doskonałości jego dorobku naukowego.

Pod względem jakości naukowej wyniki rozprawy są znakomite, ponieważ w znacznym stopniu poszerzają nasze rozumienie chemii supramolekularnej.

Rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego i, moim zdaniem, nie tylko spełnia, ale i znacznie przewyższa wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z przepisami ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. Kandydat wykazał się wysokim stopniem samodzielności badawczej oraz umiejętnością wszechstronnej analizy wyników, co zasługuje na szczególne uznanie i stanowi podstawę do wyróżnienia rozprawy.

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Kandydata opiera się na bardzo pozytywnej ocenie pracy, jej istotnym wpływie na rozwój dziedziny, interdyscyplinarnym charakterze, imponującej liczbie naukowo istotnych osiągnięć zawartych w rozprawie oraz na jej wyjątkowo wysokim poziomie merytorycznym.

Prof. dr hab. inż. Magdalena Rowińska-Żyrek
Biologically Active Metalopeptides Group
Faculty of Chemistry, University of Wrocław
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: magdalena.rowinska-zyrek@uwr.edu.pl

W związku z powyższym rekomenduję Radzie Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu dopuszczenie mgr. Michała Kołodziejskiego do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie nauki chemiczne i wnoszę o wyróżnienie pracy, opierając się na jej oryginalności, głębi naukowej, rzetelności metodologicznej, przejrzystym sposobie prezentacji oraz wyjątkowym dorobku publikacyjnym uzyskanym w trakcie realizacji rozprawy doktorskiej.

Z poważaniem,

Magdalena Rowińska-Żyrek