

Kraków, 14.08.2025 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Michała Kołodziejskiego

Rozprawa doktorska mgr Michała Kołodziejskiego pt. *Self-association of supramolecular cages based on dynamic imine and β -diketone bonds* została przygotowana w Laboratorium Nanostruktur Funkcjonalnych, działającym w Centrum Zaawansowanych Technologii oraz na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, pod kierunkiem prof. dr. hab. Artura Stefankiewicza. Praca wpisuje się w aktualny nurt badań prowadzonych na pograniczu chemii koordynacyjnej, supramolekularnej, materiałowej oraz dynamicznej chemii kowalencyjnej. Jej tematyka koncentruje się na dwóch komplementarnych obszarach: projektowaniu i charakterystyce funkcjonalnych struktur koordynacyjnych opartych na ligandach β -diketonowych, oraz badaniach nad zjawiskami samoorganizacji i samosortowania w układach organicznych zawierających odwracalne wiązania iminowe. Szczególną wartość pracy stanowi jej interdyscyplinarność, łącząca klasyczne podejście syntetyczne z analizą złożonych zjawisk dynamicznych i termodynamicznych, jakie zachodzą w układach wieloskładnikowych. Rozprawa powstała z wykorzystaniem międzynarodowych kontaktów badawczych promotora pracy, w tym współpracy z zespołem uznanego w tej dziedzinie naukowca i laureata Nagrody Nobla, prof. Jean-Marie Lehna z Instytutu Nauk i Inżynierii Supramolekularnej (ISIS) w Strasburgu. Współpraca ta zaowocowała publikacją w czasopiśmie *Chemical Science* i stanowi mocny filar merytoryczny drugiej części pracy.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, zgodnie z wytycznymi zawartymi w art. 187 ust. 3 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, została przygotowana w formie spójnego tematycznie zbioru trzech artykułów opublikowanych w latach 2017–2021 w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, z których każdy stanowi podstawę jednego z trzech głównych rozdziałów dysertacji:

1. M. Kołodziejski et. al., *Polyhedron*, **2017**, 137, 270-277: praca poświęcona szczegółowej analizie podstawowych właściwości koordynacyjnych niesymetrycznego liganda β -diketonowego bpmH, będącego modelem do badań nad ambidentnością donorów i zjawiskiem izomerii w kompleksach jonów metali przejściowych. Badania obejmowały syntezę oraz charakterystykę krystalograficzną oraz spektroskopową, pozwalającą określić preferencje koordynacyjne oraz wpływ asymetrii liganda na stabilność i geometrię powstających związków kompleksowych. Wyniki tych prac

dostarczyły istotnych informacji o mechanizmach samoorganizacji i stanowią punkt wyjścia do projektowania bardziej złożonych układów metaloorganicznych.

2. M. Kołodziejski et. al., *Inorganic Chemistry*, **2021**, 60, 9673-9679: artykuł opisujący syntezę, strukturę i wybrane właściwości tritopowego liganda H_3L oraz jego kompleksów z jonami $Cu(II)$ i $Pd(II)$. W pracy wykazano, że odpowiednia kontrola stechiometrii pozwala otrzymać dimeryczne makrocykle koordynacyjne $[M_2(HL)_2]$ z wolnymi ramionami funkcyjnymi, które następnie można wykorzystać do kontrolowanej polimeryzacji, prowadzącej do powstania rozpuszczalnych polimerów metalo-supramolekularnych $[Pd_3L_2]_n$. Porównanie aktywności katalitycznej form cyklicznych i polimerowych w reakcji sprzęgania Suzuki–Miyaura udowodniło, że struktura polimerowa charakteryzuje się o 10–20% wyższymi wydajnościami, co przypisano większej liczbie dostępnych centrów aktywnych oraz efektowi lokalnego stężenia.
3. M. Kołodziejski et. al., *Chemical Science*, **2019**, 10, 1836-1843.: publikacja powstała we współpracy z zespołem prof. Jean-Marie Lehna, poświęcona badaniom zjawiska samosortowania w dynamicznych bibliotekach kowalencyjnych (DCLs) zbudowanych z odwracalnych wiązań iminowych. W serii eksperymentów z udziałem jednej triaminy (tren) i mieszanin różnych dialdehydów wykazano wyjątkowo wysoką selektywność: w 13 spośród 15 badanych układów powstawała wyłącznie jedna, homoleptyczna klatka trójwymiarowa (kryptand). Analiza wpływu struktury dialdehydów na selektywność procesu pozwoliła sformułować reguły preferencji, wskazujące m.in. na uprzywilejowanie komponentów sztywnych, w pełni sprzężonych i zawierających heteroatomy. Zademonstrowano również możliwość kontrolowanej transformacji typu „klatka-w-klatkę”, potwierdzającej osiągnięcie równowagi termodynamicznej.

Wszystkie trzy prace zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku oddziaływania (IF), przy czym jedna z nich (*Chemical Science*) należy do czołówki czasopism w dziedzinie chemii. Pan Michał Kołodziejski we wszystkich przypadkach figuruje jako pierwszy autor, co świadczy o jego wiodącym udziale w planowaniu badań, ich realizacji oraz przygotowaniu manuskryptów. Na uwagę zasługuje również spójność tematyczna i metodyczna pracy: poszczególne publikacje, choć dotyczą różnych systemów, są logicznie powiązane i prowadzą do wspólnej refleksji nad kontrolą procesów samoorganizacji i projektowaniem funkcjonalnych materiałów molekularnych. Obie części pracy łączy wspólna idea: wykorzystanie odwracalnych oddziaływań i procesów dynamicznych jako narzędzia do projektowania struktur o określonych właściwościach fizykochemicznych i ukierunkowanym zastosowaniu.

W tym miejscu należy również odnotować aktywność konferencyjną doktoranta, obejmującą prezentacje ustne i posterowe podczas renomowanych konferencjach międzynarodowych, m.in. 43rd International Conference on Coordination Chemistry (Sendai, Japonia) oraz Supr@Lyon (Francja), co świadczy o rozpoznawalności prowadzonych badań w środowisku międzynarodowym. Na podstawie przedstawionego materiału można stwierdzić, że doktorant wykazał się samodzielnością naukową, umiejętnością planowania i realizacji zaawansowanych projektów badawczych oraz kompetencjami komunikacyjnymi niezbędnymi do upowszechniania wyników badań.

Rozprawa mgr Michała Kołodziejskiego obejmuje trzy zasadnicze rozdziały merytoryczne, które odzwierciedlają dwa główne nurty badawcze: (1) chemię kompleksów β -diketonowych w kontekście projektowania funkcjonalnych układów koordynacyjnych oraz (2) badania nad dynamiczną chemią kowalencyjną i procesami samoorganizacji kryptandów. Oba obszary badań zostały zrealizowane z dużą dojrzałością eksperymentalną, solidnym zapleczem teoretycznym oraz z klarowną, logiczną interpretacją wyników. Całość wyróżnia również wysoki poziom redakcyjny i graficzny pracy.

I. Układy koordynacyjne oparte na ligandach β -diketonowych

Pierwsza część dysertacji poświęcona jest chemii koordynacyjnej ligandów β -diketonowych i ich wykorzystaniu w projektowaniu funkcjonalnych kompleksów koordynacyjnych. Punktem wyjścia była analiza właściwości modelowego, niesymetrycznego liganda bpmH, umożliwiająca zbadanie wpływu ambidentności donorów i zjawiska izomerii na stabilność kompleksów jonów metali d-elektronowych. Badania wykazały m.in., że oddziaływania między ligandami są stosunkowo słabe, a tworzenie się izomerów w roztworze ma głównie charakter statystyczny, co stanowi istotną przesłankę do dalszego projektowania bardziej złożonych struktur. Następnie autor zaprojektował i zsyntezował tritopowy ligand H_3L , zdolny do tworzenia zarówno cyklicznych, jak i polimerycznych struktur metaloorganicznych. Poprzez precyzyjną kontrolę stechiometrii reakcji uzyskano dimeryczne cykle $[M_2(HL)_2]$ (dla Cu(II) i Pd(II)) z wolnymi ramionami funkcyjnymi, które następnie wykorzystano do kontrolowanej polimeryzacji prowadzącej do rozpuszczalnych polimerów metalosupramolekularnych $[Pd_3L_2]_n$. Struktury te scharakteryzowano z zastosowaniem nowoczesnych metod: spektroskopii NMR (w tym eksperymentów DOSY i MAS NMR), krystalografii rentgenowskiej oraz uzupełniających technik dyfrakcyjnych i spektroskopowych. Szczególnie istotnym elementem tego etapu było porównanie aktywności katalitycznej cyklicznych i polimerowych kompleksów Pd(II) w reakcji sprzęgania Suzuki–Miyaura. Wykazano, że struktura polimerowa charakteryzuje się o 10–20% wyższą wydajnością katalityczną, co przypisano większej

liczbie dostępnych centrów aktywnych oraz efektowi lokalnego zagęszczenia katalizatorów w obrębie jednej makrocząsteczki. Opracowana metodyka, oparta na precyzyjnym projektowaniu geometrii ligandów i kontroli parametrów tworzenia kompleksów, może znaleźć zastosowanie zarówno w projektowaniu nowych katalizatorów homogenicznych, jak i w dalszych badaniach nad kapsułami supramolekularnymi czy sieci metalo-organicznych (MOFs).

II. Dynamiczna chemia kowalencyjna i samoorganizacja kryptandów

Druga część dysertacji koncentruje się na w pełni organicznych układach dynamicznych, w których zastosowano odwracalne wiązania iminowe do syntezy trójwymiarowych kryptandów w warunkach równowagi dynamicznej. Badania te, prowadzone we współpracy z zespołem prof. Jean-Marie Lehna, charakteryzują się wysokim stopniem oryginalności i zostały opublikowane w czasopiśmie *Chemical Science*. Punktem wyjścia były reakcje triaminy (tren) z różnymi dialdehydami, prowadzące do powstania kryptandów o stechiometrii [3+2]. Kluczowym zagadnieniem badanym w tej części było zjawisko samosortowania, zdolność układu do selektywnego wyboru jednego, najbardziej uprzywilejowanego komponentu z mieszaniny substratów. Seria eksperymentów wykazała wyjątkowo wysoką selektywność: w 13 z 15 badanych układów otrzymano wyłącznie jedną, homoleptyczną klatkę, bez obecności struktur heteroleptycznych. Przeprowadzone badania pozwoliły zidentyfikować kluczowe czynniki strukturalne determinujące selektywność: uprzywilejowanie komponentów sztywnych, aromatycznych i w pełni sprzężonych, zawierających heteroatomy, oraz zmniejszoną zdolność do tworzenia kryptandów przez komponenty elastyczne lub z zaburzonym układem wiązań sprzężonych. Ponadto wykazano, że procesy te przebiegają w warunkach równowagi termodynamicznej, co potwierdzono m.in. poprzez przeprowadzenie kontrolowanych konwersji typu „klatka-w-klatkę” pod wpływem zmiany komponentów w mieszaninie reakcyjnej. Wyniki te nie tylko dostarczają nowych danych eksperymentalnych, lecz także pozwalają sformułować ogólne zasady projektowania selektywnych układów dynamicznych. Mają one fundamentalne znaczenie dla rozwoju funkcjonalnych materiałów molekularnych, projektowania receptorów supramolekularnych, sztucznych enzymów oraz systemów inspirowanych biologią molekularną.

Pomimo niewątpliwie wysokiej wartości naukowej rozprawy, a także bardzo starannego przygotowania jej treści, warto sformułować kilka pytań i uwag, które choć nie podważają zasadności

podjętych badań i wiarygodności uzyskanych wyników, mogą przyczynić się do pełniejszego zrozumienia niektórych aspektów pracy i stanowić ciekawy punkt wyjścia do dyskusji podczas publicznej obrony:

1. W części poświęconej kompleksom Zn(II) z ligandem bpmH autor sugeruje istnienie równowagi dynamicznej między formami penta- i heksakoordynacyjnymi. Czy brano pod uwagę przeprowadzanie pomiarów VT-NMR w celu wyznaczenia parametrów kinetycznych oraz stałych równowagi? Czy można tę hipotezę wesprzeć obliczeniami DFT?
2. W przypadku struktur koordynacyjnych (zarówno cyklicznych, jak i polimerowych) otrzymanych z ligandem H₃L autor steruje architekturą głównie poprzez zmianę stechiometrii. Czy zbadano wpływ rozpuszczalnika, rodzaju anionu (jonów towarzyszących) oraz pH na selektywność i wynik samoporzędkowania? Czy zatem można mówić o „programowaniu” architektury supramolekularnej nie tylko stechiometrią, lecz także innymi parametrami układu?
3. W kontekście potencjalnych zastosowań katalizatorów opartych na kompleksach Pd(II): czy autor badał właściwości optyczne i fotofizyczne tych układów (np. elektronowe widma absorpcyjne w zakresie widzialnym, czasy życia stanów wzbudzonych)? Czy polimeryzacja wpływa na energię przejść elektronowych i ich prawdopodobieństwo oraz na inne właściwości fotofizyczne w sposób mogący być użyteczny np. w fotokatalizie?
4. W części dotyczącej dynamicznej chemii kowalencyjnej autor zakłada, że formujące się kryptandy są produktami równowagi termodynamicznej. Czy badano trwałość tych struktur w czasie, przy różnej zawartości wody w stosowanym rozpuszczalniku oraz podwyższonej temperaturze? Czy obserwowano degradację lub konwersję badanych układów w warunkach innych niż standardowe?
5. Biorąc pod uwagę wysoką selektywność formowania struktur klatkowych, czy rozważano ich wykorzystanie jako receptorów molekularnych (np. dla jonów metali, cząsteczek aromatycznych, związków bioaktywnych/leków)? Czy autor brał pod uwagę funkcjonalizację tych struktur w kierunku układów sensorycznych?
6. Część przedstawionych struktur (np. kryptandy E₃T₂ i F₃T₂) jest chiralna, mimo że komponenty wyjściowe nie posiadają tej właściwości. Czy analizowano możliwość otrzymania enancjomerycznie czystych produktów (np. z użyciem chiralnych szablonów lub warunków stereoselektywnych)? Czy możliwy jest rozdział enancjomerów tych struktur (np. metodami HPLC na fazie chiralnej lub krystalizacją z chiralnym dodatkiem) i ich charakterystyka chiralooptyczna (np. CD)?

Podsumowanie i wnioski końcowe

Rozprawa doktorska mgr Michała Kołodziejskiego stanowi bardzo udaną próbę połączenia chemii koordynacyjnej, supramolekularnej i materiałowej z dynamiczną chemią kowalencyjną. Przedstawione wyniki są nowatorskie, starannie udokumentowane i osadzone w aktualnym kontekście badań światowych. Praca dowodzi, że autor nie tylko opanował zaawansowany warsztat syntetyczny i analityczny, ale także potrafi samodzielnie formułować hipotezy badawcze, racjonalnie projektować skomplikowane struktury molekularne, a następnie konsekwentnie weryfikować ich właściwości. Na uwagę zasługuje również dojrzałość interpretacyjna oraz świadome odwoływanie się do szerszych implikacji uzyskanych wyników, zarówno w zakresie projektowania katalizatorów funkcjonalnych, jak i bardziej fundamentalnych zagadnień związanych z kontrolą procesów samoorganizacji.

Wysoki poziom rozprawy znajduje również odzwierciedlenie w dorobku publikacyjnym doktoranta: wszystkie trzy publikacje stanowiące podstawę rozprawy zostały opublikowane w uznanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, przy czym jedna z nich (*Chemical Science*) należy do ścisłej czołówki czasopism chemicznych. Dodatkowym atutem pracy są zdobyte przez doktoranta granty NCN (PRELUDIUM, ETIUDA), odbycie dwóch staży zagranicznych w zespole prof. Jean-Marie Lehna oraz aktywność konferencyjna i współautorstwo publikacji nieujętych w dysertacji.

Biorąc pod uwagę jakość merytoryczną, interdyscyplinarność oraz staranność redakcyjną rozprawy, można z pełnym przekonaniem stwierdzić, że praca spełnia wszystkie wymagania określone 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.). i zasługuje na dopuszczenie do publicznej obrony. Co więcej, gdyby rozprawa została przygotowana i złożona w przewidzianym przepisami okresie realizacji studiów doktoranckich, bez wahania rekomendowałbym jej wyróżnienie, ze względu na bardzo wysoki poziom naukowy, oryginalność tematyki, aktywność projektową i publikacyjną doktoranta oraz znakomitą współpracę międzynarodową, która zaowocowała prestiżową publikacją i realnym wkładem w rozwój chemii supramolekularnej. Z powyższych względów wnoszę o dopuszczenie mgr Michała Kołodziejskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Łączę wyrazy szacunku,

Dr hab. Janusz M. Dąbrowski, prof. UJ