

dr hab. Bartosz Szyszko, prof. UWr  
Zespół Organicznej Chemii Supramolekularnej  
ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław  
e-mail: bartosz.szyszko@uwr.edu.pl  
www.bszyszko.pl



Wrocław, 4 listopada 2024

## RECENZJA

pracy doktorskiej mgr. Gracjana Kurpika  
pt. „Metallosupramolecular complexes with d-block metals as highly effective and  
selective catalytic systems”

Powierzona do recenzji rozprawa doktorska pana mgr. Gracjana Kurpika została wykonana pod opieką merytoryczną prof. dr. hab. Artura Stefankiewicza w Laboratorium Nanostruktur Funkcjonalnych w Centrum Zaawansowanych Technologii oraz na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Grupa badawcza, którą kieruje Promotor doktoratu, pan prof. dr. hab. Artur Stefankiewicz, od kilkunastu lat z dużymi sukcesami wykorzystuje metody chemii supramolekularnej do konstruowania złożonych architektur o ciekawej reaktywności. W ostatnich latach szczególnie mocno eksplorowaną przez zespół tematyką jest wykorzystanie organiczno-nieorganicznych struktur supramolekularnych w katalizie.

Praca doktorska pana mgr. Gracjana Kurpika została przygotowana w formie cyklu sześciu artykułów oryginalnych, które ukazały się w bardzo dobrych i doskonałych czasopismach, takich jak: *Journal of Catalysis* (IF = 6.5), *Inorganic Chemistry* (IF = 4.3), *Nanoscale* (IF = 5.8), *ChemCatChem* (IF = 3.8) i *Angewandte Chemie International Edition* (IF = 16.1). Fakt, że prace umieszczono w czasopismach o uznanej pozycji i renomie wskazuje na wysoki poziom merytoryczny rozprawy, której poszczególne elementy zostały już zrecenzowane przez specjalistów z dziedziny.

Struktura Autoreferatu jest klasyczna dla tej formy rozprawy. Tekst liczy 122 strony, na których zawarto *Wprowadzenie* w tematykę rozprawy, opisano oraz uzasadniono *Cel pracy* oraz zadania badawcze, a także *Omówienie najważniejszych wyników*. Opracowanie zamyka tekst *Podsumowania* oraz liczący 246 pozycji literaturowych *Wykaz źródeł*. Do tekstu dołączono *Streszczenia* pracy w języku polskim i angielskim oraz *Ankiętę dorobku naukowego* Doktoranta. Kopie sześciu artykułów stanowiących cykl prac, uzupełniono o *Deklaracje udziału współautorów*, których lektura jednoznacznie wskazuje na dominującą rolę mgr. Kurpika w powstaniu każdego z artykułów. Poziom przygotowania materiałów jest bardzo wysoki, a przyjęta przez Autora forma przygotowania opracowania wskazuje, że bardzo dobrze opanował zasady konstruowania tekstów o charakterze naukowym.

dr hab. Bartosz Szyszko, prof. UWr  
Zespół Organicznej Chemii Supramolekularnej  
ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław  
e-mail: bartosz.szyszko@uwr.edu.pl  
www.bszyszko.pl

Tekst Autoreferatu otwiera *Wprowadzenie*, w którym Doktorant zwięźle, ale bardzo kompetentnie podsumował najważniejsze dla dalszej lektury zagadnienia związane z tematem rozprawy. Autor przedstawił podstawowe informacje na temat ligandów  $\beta$ -diketonowych, dyskutując ich podstawowe właściwości, tautomerię i sposoby koordynacji. W kolejnych częściach Wstępu Doktorant opisał ligandy zawierające pierścień pirydyny, znaczną uwagę poświęcając pochodnym zawierającym ugrupowanie diketonowe, jako szczególnej klasie dwufunkcyjnych syntonów koordynacyjnych. Autor dokonał zwięzłej charakterystyki różnych typów związków kompleksowych, które można przy ich pomocy otrzymać, a także omówił ich wykorzystanie dla konstruowania architektur supramolekularnych, takich jak makrocykle, klatki oraz polimery koordynacyjne. W dalszej kolejności mgr Kurpik przedyskutował interesujące zastosowania architektur koordynacyjnych w obszarach katalizy, chemii gość-gospodarz, magnetyzmu molekularnego oraz konstruowania układów zdolnych do transferu energii.

Dobór treści opisanych w rozdziale wprowadzającym został dokonany wyjątkowo zręcznie, tak aby zapoznać czytelnika z podstawowymi pojęciami, a jednocześnie zarysować horyzont tematyczny badań prowadzonych w tym obszarze. Przegląd literaturowy został dokonany bardzo rzetelnie, dostarczając przykładów wyników publikowanych przez grupy badawcze szczególnie aktywnie działające w temacie. Większość cytowanych prac to artykuły opublikowane w ostatnich kilku-kilkunastu latach, co wskazuje na doskonałe rozeznanie Autora w literaturze przedmiotu, pokazując jednocześnie, że temat, nad którym pracował jest bardzo aktualny.

Po wprowadzeniu czytelnika w tematykę rozprawy Autor zwięźle formułuje ogólny cel swoich badań, za który uznaje „opracowanie nowej generacji związków koordynacyjnych dla zastosowań w katalizie”. Tak sformułowany ogólny kierunek prac zostaje następnie doprecyzowany poprzez wskazanie szeregu celów szczegółowych, które korespondują z tematyką artykułów składających się na cykl. Autor zaznacza, że dla realizacji postawionego sobie celu zamierza otrzymać rodzinę ligandów z grupy pirydylo- $\beta$ -diketonów, a następnie skonstruować z ich użyciem serię związków koordynacyjnych z jonami metali, takich jak srebro(I), pallad(II) oraz platyna(II). Autor zauważa, że związki te pozwolą mu na przeprowadzenie badań nad katalizowanymi metalami przejściowymi reakcjami organicznymi (głównie sprzęganiem C-C).

dr hab. Bartosz Szyszko, prof. UWr  
 Zespół Organicznej Chemii Supramolekularnej  
 ul. F. Joliot-Curie 14  
 50-383 Wrocław  
 e-mail: bartosz.szyszko@uwr.edu.pl  
 www.bszyszko.pl

Zasadniczą część Autoreferatu otwiera podrozdział poświęcony jedno-, dwu- oraz trójrdzeniowym związkom koordynacyjnym palladu(II) z ligandami  $\beta$ -diketonowymi (A1). Pracując nad tą częścią rozprawy Autor otrzymał serię związków kompleksowych, które szczegółowo scharakteryzował z wykorzystaniem typowych metod analitycznych, takich jak spektroskopia NMR, spektrometria mas oraz krystalografia rentgenowska. W tym kontekście, ciekawi mnie, czy Autor badał wpływ rozpuszczalnika na tautomerię keto-enolową otrzymanych przez siebie ligandów  $\beta$ -diketonowych oraz uzyskiwanych z ich wykorzystaniem związków koordynacyjnych. Czy jest możliwe sformułowanie jakichś ogólnych wniosków na temat stabilizującej dany tautomer roli rozpuszczalnika? Czy sam brak obecności sygnału grupy hydroksylowej (strona 36) można uznać za wystarczający dowód na strukturę liganda w kompleksie C4? Następnie Autor wykorzystał otrzymane przez siebie związki koordynacyjne dla przeprowadzenia reakcji heterosprzęgania bromków arylowych z kwasami fenyloboronowymi. W efekcie udowodnił, że otrzymane przez siebie kompleksy Pd(II) wykazują bardzo wysoką aktywność w reakcji Suzuki-Miyaura, pozwalając na otrzymanie produktów reakcji z bardzo dobrymi i doskonałymi wydajnościami, często przekraczającymi 85-90%.

Druga z prac cyklu (A2) poświęcona jest zagadnieniu zależności między strukturą liganda pirydynowego, a aktywnością katalityczną jego kompleksów z palladem(II) w reakcjach sprzęgania Suzuki-Miyaura i Hecka. W toku prac zaprojektowano i otrzymano serię związków koordynacyjnych Pd(II) zawierających ligandy pirydyłowe różniące się obecnością i naturą podstawników w pierścieniu heteroaromatycznym. Podczas realizacji badań przeprowadzono analizę wpływu efektu podstawnika na zasadowość aminy, a także jej charakterystykę spektroskopową NMR. Otrzymana seria związków została przetestowana w reakcjach sprzęgania C-C pozwalając wyciągnąć wnioski wskazujące na ich wysoką aktywność w badanych reakcjach.

W artykule A3 Autor przedstawił bardzo ciekawy układ reakcji, pozwalających na przekształcenia związków koordynacyjnych ligandów pirydylo- $\beta$ -diketonowych przebiegające pod wpływem zewnętrznego bodźca. Autor w sposób przekonujący wykazał, że wprowadzając do roztworów pirydyłodiketonu odpowiedni jon metalu, takiego jak srebro(I)/platynę(II)/pallad(II) oraz koligand, lub modyfikując pH poprzez dodatek kwasu lub zasady, jest w stanie kontrolować geometrię powstających związków koordynacyjnych. Przeprowadzone w odpowiedniej sekwencji reakcje umożliwiły obserwację serii dyskretnych kompleksów różniących się liczbą ligandów organicznych oraz geometrią, jak również układów polimerycznych o liniowej lub

dr hab. Bartosz Szyszko, prof. UWr  
 Zespół Organicznej Chemii Supramolekularnej  
 ul. F. Joliot-Curie 14  
 50-383 Wrocław  
 e-mail: bartosz.szyszko@uwr.edu.pl  
 www.bszyszko.pl

dwuwymiarowej strukturze. *Ciekawi mnie, czy Autor rozważał dalsze modyfikacje systemu reakcji poprzez kontrolę stopnia utlenienia jonu metalu? Utlenianie Pt(II) mogłoby doprowadzić do ciekawych typów architektur.* Wszystkie uzyskane związki scharakteryzowano z wykorzystaniem spektroskopii NMR, FT IR, spektrometrii mas jak również w cieple stałym przy wykorzystaniu technik XPS, pXRD oraz metod mikroskopowych.

Artykuł A4 dyskutuje inny, niż dotychczas opisane, wariant koordynacji ligandów pirydylodiketonowych. W tym przypadku reakcje metalacji przeprowadzone ze źródłami Pd(II) pozwoliły Autorowi na otrzymanie metaloorganicznych kompleksów, w których ligand **HL18** tworzy nie tylko O,O-chelaty ale również N,C(sp<sup>3</sup>) pięciocłonowe pierścienie chelatuowe. Produktami reakcji okazały się być dwa izomery geometryczne cis- i trans-, różniące się wzajemną orientacją liganda organicznego w kompleksach z płaskokwadratowym jonem metalu(II). Produkty reakcji zostały scharakteryzowane w roztworze, ale co szczególnie ważne, w cieple stałym, przy pomocy technik rentgenowskich. Związki koordynacyjne wykorzystano w charakterze katalizatorów reakcji Hecka, udowadniając ich efektywność i selektywność.

Właściwość ligandów pirydyl-β-diketonowych do tworzenia N,C-chelatów z jonami metali przejściowych wykorzystano twórczo w badaniach opisanych w artykule A5. W pracy tej Autor zaprojektował nowy system reakcji, który pozwolił mu na uzyskanie szeregu intrygujących architektur przy wykorzystaniu relatywnie prostych strukturalnie ligandów organicznych. Podobnie jak w pracy A3, Autor udowodnił, że wprowadzając do układu ligandów odpowiedni jon metalu (Ag(I)/Pt(II)) oraz modyfikując pH roztworu jest w stanie uzyskiwać serię architektur obejmującą związki koordynacyjne zawierające dwa lub cztery ligandy organiczne. Precyzyjna kontrola warunków reakcji pozwoliła mgr. Kurpikowi na obserwację serii produktów, w tym metaloorganicznych połączeń platyny(II), których uzyskanie było możliwe dzięki zrozumieniu zależności między warunkami (kwasowością, obecnością anionów), a typem powstającej architektury. *Ciekawi mnie, czy Autor podjął się zbadania właściwości luminescencyjnych otrzymanych związków koordynacyjnych platyny(II), szczególnie w cieple stałym?* Otrzymane związki Autor wykorzystał w charakterze prekursorów katalizatorów w reakcjach hydrosylogowania.

Za zwieńczenie badań, swego rodzaju „wisienkę na torcie”, uznać należy wyniki, które Autor opisuje w artykule A6 opublikowanym w prestiżowym *Angewandte Chemie International Edition*. W tej pracy, mgr Kurpik podjął się zbadania niezwykle złożonej

dr hab. Bartosz Szyszko, prof. UWr  
Zespół Organicznej Chemii Supramolekularnej  
ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław  
e-mail: bartosz.szyszko@uwr.edu.pl  
www.bszyszko.pl

sieci reakcji, w której otrzymane przez niego kompleksy Pd(II) i Pt(II) ligandów  $\beta$ -diketonowych wykorzystano dla przeprowadzenia szeregu katalizowanych przekształceń prowadzących do dobrze zdefiniowanych produktów organicznych. Kontrola nad siecią reakcji pozwoliła mu, przy wykorzystaniu prostych bodźców, np. dodatek zasady, DMSO, wody, aminy, zmiana temperatury czy naświetlanie reagentów, kontrolować przekształcenia różnorodnych substratów w produkty. W efekcie opracowano złożoną sieć przekształceń, na które składały się reakcje heterosprzęgania, reakcje redoks, substytucje i addycje obejmujące trzy proste substraty. Opracowany i opisany układ reakcyjny jest imponujący, a badania opisane w tej pracy stanowią piękny przykład działania chemii systemów – niezwykle dynamicznie rozwijającego się obszaru chemii supramolekularnej, którego celem jest konstrukcja sieci reakcyjnych o wielopoziomowej kontroli, przypominających procesy metaboliczne.

Poza niewątpliwymi walorami naukowymi, praca została przygotowana niezwykle starannie – zarówno pod względem bardzo dobrego języka angielskiego, jak również staranności przygotowania grafiki – schematów i rysunków. Mimo podjętego w tym zakresie wysiłku, Recenzentowi udało się odnaleźć wyjątkowo kilka drobnych, nieznaczących usterek – na przykład, na stronie 36 i później Autor pisze o „utracie dwukrotnej symetrii sygnałów koligandów bpy”. Obecność usterek edytorskich w tekście tej długości jest nieunikniona, a fakt, że były one praktycznie niezauważalne tylko potwierdza z jaką starannością Autor przygotował tekst rozprawy.

Pan mgr Gracjan Kurpik zdołał już zbudować imponujące portfolio osiągnięć naukowych. Poza sześcioma artykułami stanowiącymi materiał rozprawy, Doktorant opublikował jeszcze 5 publikacji w bardzo dobrych czasopismach. Pan Kurpik odbył także trzy staże naukowe (łącznie 7 miesięcy) w polskich i zagranicznych ośrodkach, a wyniki swoich badań zaprezentował na kilkunastu międzynarodowych i polskich konferencjach naukowych. Zaangażowanie i dorobek naukowy Doktoranta zostały także docenione i nagrodzone stypendiami Rektora UAM i Fundacji UAM. Pan Kurpik zaangażowany był w charakterze wykonawcy w dwóch prowadzonych przez Promotora projektach badawczych oraz kierował grantem Preludium NCN. Wszystkie te osiągnięcia tworzą obraz aktywnego i zaangażowanego w pracę młodego naukowca.

Nie mam wątpliwości, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. Gracjana Kurpika spełnia wszelkie wymogi stawiane pracom składanym przez osoby



dr hab. Bartosz Szyszko, prof. UWr  
Zespół Organicznej Chemii Supramolekularnej  
ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław  
e-mail: bartosz.szyszko@uwr.edu.pl  
www.bszyszko.pl

ubiegające się o stopień naukowy doktora nauk chemicznych, a określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” oraz §5 ust. 1 „Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków prowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora” (Dz. U. z 2018 r. poz. 261) oraz na podstawie art. 179 ust. 1 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. „Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669). Dlatego z pełnym przekonaniem wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej UAM o dopuszczenie pana mgr. Gracjana Kurpika do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Reasumując, doktorat mgr. Gracjana Kurpika uznaję za niezwykle wartościową i aktualną pracę z pogranicza chemii koordynacyjnej, katalizy oraz chemii systemów. Biorąc pod uwagę zarówno liczbę artykułów, które Doktorant opublikował w bardzo dobrych i doskonałych czasopismach, jak również jego zaangażowanie w pracę naukową oraz konsekwentne budowanie swojego naukowego portfolio, z pełnym przekonaniem przedkładam do rozważenia Radzie Dyscypliny Naukowej UAM wnioski o wyróżnienie rozprawy.

Samemu zaś Doktorantowi gratuluję uzyskanych rezultatów i przesyłam życzenia kolejnych sukcesów zawodowych! Z przyjemnością będę obserwował dalszy rozwój kariery naukowej mgr. Gracjana Kurpika.

Z wyrazami szacunku,



Signed by /  
Podpisano przez:

Bartosz Jakub  
Szyszko

Date / Data:  
2024-11-04 14:41

dr hab. Bartosz Szyszko, prof. UWr  
Zespół Organicznej Chemii Supramolekularnej  
ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław  
e-mail: bartosz.szyszko@uwr.edu.pl  
www.bszyszko.pl

Wrocław, 4 listopada 2024

### WNIOSEK O WYRÓŻNIENIE

pracy doktorskiej mgr. Gracjana Kurpika

pt. „Metallosupramolecular complexes with d-block metals as highly effective and selective catalytic systems”

Praca doktorska pana mgr. Gracjana Kurpika została przygotowana w formie cyklu sześciu artykułów oryginalnych, które ukazały się w bardzo dobrych i doskonałych czasopismach, takich jak: *Journal of Catalysis* (IF = 6.5), *Inorganic Chemistry* (IF = 4.3), *Nanoscale* (IF = 5.8), *ChemCatChem* (IF = 3.8) i *Angewandte Chemie International Edition* (IF = 16.1). Fakt, że prace umieszczono w czasopismach o uznanej pozycji i renomie wskazuje na wysoki poziom merytoryczny rozprawy, której poszczególne elementy zostały już zrecenzowane przez specjalistów z dziedziny.

W odczuciu Recenzenta doktorat mgr. Gracjana Kurpika stanowi niezwykle wartościową i aktualną pracę z pogranicza chemii koordynacyjnej, katalizy oraz chemii systemów. Biorąc pod uwagę zarówno liczbę artykułów, które Doktorant opublikował w bardzo dobrych i doskonałych czasopismach, jak również jego zaangażowanie w pracę naukową oraz konsekwentne budowanie swojego naukowego portfolio, z pełnym przekonaniem przedkładam do rozważenia Radzie Dyscypliny Naukowej UAM wniosek o wyróżnienie rozprawy.

Poza niewątpliwymi walorami naukowymi, praca została przygotowana niezwykle starannie – zarówno pod względem bardzo dobrego języka angielskiego, jak również staranności przygotowania grafiki – schematów i rysunków. Mimo podjętego w tym zakresie wysiłku, Recenzentowi udało się odnaleźć wyłącznie kilka drobnych, nieznaczących usterek – na przykład, na stronie 36 i później Autor pisze o „utracie dwukrotnej symetrii sygnałów koligandów bpy”. Obecność usterek edytorskich w tekście tej długości jest nieunikniona, a fakt, że były one praktycznie niezauważalne tylko potwierdza z jaką starannością Autor przygotował tekst rozprawy.

Publikacja sześciu artykułów naukowych w renomowanych czasopismach stanowi, w mojej opinii, niezwykle osiągnięcie – szczególnie, jeśli wziąć pod uwagę, że prace te powstały w obszarze chemii syntetycznej. Ten obszar nauk chemicznych jest

dr hab. Bartosz Szyszko, prof. UW  
Zespół Organicznej Chemii Supramolekularnej  
ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław  
e-mail: bartosz.szyszko@uwr.edu.pl  
www.bszyzsko.pl

wyjatkowo wymagajacą sferą dzialalności naukowej, poniewaz kazda opisana w pracach mgr. Kurpika reakcja wymagała serii powtórzeń i optymalizacji warunków, a zatem zakres pracy, który Doktorant włożył, aby uzyskać wyniki jest nieporównanie większy, aniżeli wynikałoby to z prostej lektury publikacji i doktoratu. Sądzę, że taki poziom aktywności Doktoranta dalece przekracza oczekiwania, które standardowo stawia się uczestnikom szkół doktorskich, i powinien zostać odpowiednio doceniony – wyróżnienie rozprawy to doskonała do tego okazja. Praca mgr. Kurpika zasługuje na wyróżnienie tym bardziej, że uzyskanie rezultatów badawczych na takim poziomie wymagało od Doktoranta opanowania szeregu technik badawczych i metodologii pracy w różnych obszarach – w dysertacji znajdziemy bowiem zarówno elementy nawiązujące do klasycznej chemii koordynacyjnej, jak również katalizy i chemii systemów, a więc obszarów nauk chemicznych, z których każdy wymaga opanowania i biegłego operowania nieco odmiennym aparatem metodologicznym oraz warsztatem analitycznym. Dość zauważyć, że rezultaty trzech prac są ściśle związane z konstytuującym się dopiero obszarem chemii systemów – wyjątkowo wymagającego i interdyscyplinarnego obszaru – z którego prace publikowane są w najbardziej prestiżowych periodykach.

Ponadto, pan mgr Gracjan Kurpik zdołał już zbudować imponujące portfolio osiągnięć naukowych. Poza sześcioma artykułami stanowiącymi materiał rozprawy, Doktorant opublikował jeszcze 5 publikacji w bardzo dobrych czasopismach. Pan Kurpik odbył także trzy staże naukowe (łącznie 7 miesięcy) w polskich i zagranicznych ośrodkach, a wyniki swoich badań zaprezentował na kilkunastu międzynarodowych i polskich konferencjach naukowych. Wszystkie te osiągnięcia tworzą obraz aktywnego i zaangażowanego w pracę młodego naukowca.

Reasumując, biorąc pod uwagę wymienione wyżej argumenty zwracam się z prośbą do członków Rady Dyscypliny Nauki Chemicznej na Wydziale Chemii UAM o poparcie wyróżnienia pracy doktorskiej mgr. Gracjana Kurpika, na które to wyróżnienie, w moim odczuciu, na pewno zasługuje.

Z wyrazami szacunku,



Signed by /  
Podpisano przez:

Bartosz Jakub  
Szyszko

Date / Data:  
2024-11-04 14:42