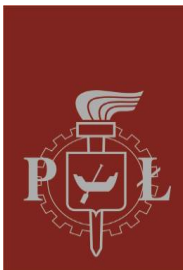




**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. Gracjana Kurpika  
pt. „Metallosupramolecular complexes with *d*-block metals as highly effective and  
selective catalytic systems” przedstawiona Radzie Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne  
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w celu uzyskania stopnia doktora nauk  
chemicznych**

Chemia związków kompleksowych metali bloku *d* to niezwykle dynamicznie rozwijający się obszar współczesnej nauki charakteryzujący się dużą użytecznością syntetyczną. Wyjątkowe znaczenie tych związków jest konsekwencją ich zdolności do promowania procesów tworzenia nowych wiązań chemicznych w oparciu o unikatowe sposoby aktywacji substratów. Dzięki temu są one wykorzystywane jako katalizatory wielu przemian chemicznych i stanowią cenne narzędzia do poszukiwania i identyfikacji nowych metod katalitycznych. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. Gracjana Kurpika pt. „Metallosupramolecular complexes with *d*-block metals as highly effective and selective catalytic systems”, została zrealizowana na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w Zakładzie Syntezy Nanostruktur Funkcjonalnych pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. Artura Stefankiewicza. Praca stanowi twórcze rozwinięcie badań naukowych, które z sukcesami realizowane są w zespole Promotora.

Podstawę otrzymanej do recenzji pracy doktorskiej stanowi monotematyczny cykl publikacji wraz z komentarzem Autora, składający się z sześciu oryginalnych artykułów opublikowanych w latach 2022-2024 w bardzo dobrych lub znakomitych czasopismach chemicznych (*Angewandte Chemie*, *Inorganic Chemistry*, *Nanoscale*, *Journal of Catalysis* oraz *ChemCatChem*) o wysokim sumarycznym współczynniku oddziaływania IF. W pięciu z tych prac Doktorant jest pierwszym Autorem, a w jednej drugim. Do pracy dołączone zostały oświadczenia współautorów tychże publikacji. Ich analiza wskazuje jednoznacznie na znaczący wkład Pana mgr. Kurpika w powstanie prac będących podstawą postępowania w sprawie nadania stopnia doktora. W tym kontekście warto zwrócić uwagę na fakt, że całkowity dorobek naukowy Doktoranta jest również wyróżniający. Pan mgr Kurpik jest bowiem współautorem kolejnych pięciu publikacji naukowych w bardzo dobrych periodykach z listy JCR. Ponadto wyniki swoich badań prezentował w postaci komunikatów ustnych i posterowych na konferencjach naukowych o zasięgu krajowym jak i międzynarodowym. Odbył również trzy staże naukowe w renomowanych krajowych i zagranicznych ośrodkach naukowych (Instytut Chemii Bioorganicznej PAN w Poznaniu w grupie prof. Zofii Gdaniec, Institute Charles Gerhards, Francja w grupie prof. Marca



# Politechnika Łódzka

## Instytut Chemii Organicznej

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht

Taillefera oraz Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Francja w grupie prof. Floriana Monniera). Kierował również dwoma projektami naukowymi finansowanymi w ramach programu Preludium Narodowego Centrum Nauki oraz programu IDUB. Ponadto opisane w dysertacji badania były finansowane w ramach programu Sonata Bis Narodowego Centrum Nauki oraz Lider Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, w których Doktorant pełnił rolę Wykonawcy. Za swoje osiągnięcia naukowe Pan mgr Kurpik był kilkakrotnie nagradzany stypendiami naukowymi. Przytoczone powyżej osiągnięcia jednoznacznie potwierdzają ogromny potencjał i zaangażowanie Doktoranta i pokazują Jego wszechstronne przygotowanie do prowadzenia badań naukowych.

Komentarz do rozprawy liczy 71 stron i cechuje go bardzo staranna i czytelna oprawa graficzna. Został przygotowany w języku angielskim, którego jakość nie budzi zastrzeżeń. Zróżnicowane i niejednokrotnie skomplikowane zagadnienia chemiczne zostały przez Doktoranta omówione bardzo precyzyjnie w oparciu o bogate słownictwo i z wykorzystaniem różnorodnych konstrukcji gramatycznych. Umiejętność prezentacji wyników badań naukowych w języku angielskim na wysokim poziomie stanowi w mojej ocenie bardzo dobrą prognozę co do dalszego rozwoju naukowego Pana mgr. Kurpika. Komentarz składa się z czterech rozdziałów: Introduction (14 stron), Research objectives (2 strony), Discussion of the research (29 stron), Summary (2 strony). Całość uzupełniają streszczenia w języku polskim i angielskim (4 strony), informacja na temat wykształcenia i dokonań naukowych Doktoranta (2 strony), podsumowanie i wnioski (6 strony) oraz literatura cytowana (obejmująca 6 stron zawierających 246 odnośników związanych z tematyką dysertacji - ta część rozprawy została przygotowana z dużą starannością i praktycznie nie zawiera błędów edytorskich). Do tak przygotowanego opracowania dołączone zostały wydruki oryginalnych publikacji będących podstawą rozprawy oraz oświadczenia współautorów tychże prac.

Część literaturowa recenzowanej pracy została przygotowana bardzo przejrzyście. Porusza podstawowe zagadnienia związane z wykorzystaniem związków 1,3-dikarbonylowych jako ligandów w chemii metalosupramolekularnej, ze szczególnym uwzględnieniem pochodnych zawierających ugrupowanie pirydylowe przyłączone do jednej z grup karbonylowych wyjściowego układu 1,3-dikarbonylowego. Przygotowane opracowanie odnosi się nie tylko do aspektów związanych ze strukturą tego typu związków i układów przez nie tworzonych, ale również przedstawia potencjał i możliwości związane z ich zastosowaniami. Zakres poszczególnych podrozdziałów został w mojej ocenie dobrze dobrany i pokazuje, że Doktorant biegle porusza się w zagadnieniach dotyczących tematyki



# Politechnika Łódzka

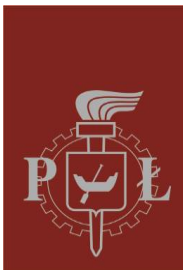
## Instytut Chemii Organicznej

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht

rozprawy. Zaprezentowane przykłady stanowią cenne wprowadzenie do dalszej części pracy.

W kolejnym rozdziale dysertacji Doktorant zdefiniował cele badawcze pracy. Było nim opracowanie nowej klasy związków koordynacyjnych, które mogłyby znaleźć zastosowania w katalizie. Zdefiniowane w pracy cele badawcze, zarówno te ogólne jak i szczegółowe, posiadają wyraźnie zaznaczony charakter poznawczy, a podjęcie przez Doktoranta badań w tym obszarze uważam za uzasadnione i cenne z naukowego punktu widzenia.

W skład rozdziału omawiającego wyniki badań własnych wchodzi sześć podrozdziałów odnoszących się bezpośrednio do poszczególnych publikacji stanowiących podstawę rozprawy. Przedstawione wyniki pokazują dużą efektywność Doktoranta w rozwijaniu wyjściowej hipotezy badawczej oraz Jego krytyczne myślenie skutkujące stopniową ewolucją badań i projektowanych układów katalitycznych: od tych prostych do coraz bardziej wyrafinowanych umożliwiających realizację wymagających zamierzeń syntetycznych. Pierwsze cztery podrozdziały opisują badania, które doprowadziły do identyfikacji nowych klas katalizatorów supramolekularnych będących mono- i oligonuklearnymi kompleksami Pd (II). Wszystkie struktury ligandów oparte są o precyzyjnie zaprojektowane cząsteczki będące związkami 1,3-dikarbonyłowymi lub/i pochodnymi pirydyny. Są one podstawą interesujących publikacji ogłoszonych drukiem w takich czasopismach jak: *Journal of Catalysis*, *Inorganic Chemistry* czy *Nanoscale*. Każdy z przedstawionych podrozdziałów odnosi się do trzech niezwykle ważnych aspektów zrealizowanych badań: 1) syntetycznego (w którym Doktorant modyfikując warunki reakcji, źródło palladu, strukturę wyjściowych organicznych bloków budulcowych czy względną stechiometrię reagentów otrzymuje biblioteki docelowych katalizatorów); 2) analitycznego (w którym Doktorant korzystając z różnorodnych technik analitycznych takich jak NMR czy MS ustala strukturę otrzymanych układów i potwierdza ich różnorodność strukturalną); 3) aplikacyjnego (w którym Doktorant potwierdza użyteczność i efektywność katalityczną otrzymanych układów w wybranych reakcjach sprzęgania krzyżowego m. in. Suzuki'ego-Miyaura czy Hecka). Takie jednorodne podejście do prowadzonych badań potwierdza opanowanie przez Doktoranta warsztatu badawczego współczesnego chemika i jego gotowość do prowadzenia badań na wysokim poziomie naukowym. Spośród uzyskanych wyników za szczególnie atrakcyjne uznaję: 1) wykazanie zwiększonej efektywności katalitycznej otrzymanych układów wraz ze wzrostem liczby centrów metalicznych w strukturze kompleksu oraz 2) syntezę i charakterystykę cyklicznych kompleksów palladu wykorzystujących bardzo ciekawy sposób koordynacji do centrum metalicznego.



# Politechnika Łódzka

## Instytut Chemii Organicznej

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht

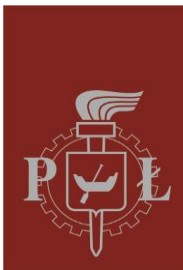
W kontekście zastosowań zaproponowanych układów katalitycznych zabrakło mi porównania wypracowanych rozwiązań syntetycznych z tymi już istniejącymi (niejednokrotnie prostszymi) oraz dyskusji przedstawiającej zalety (i być może wady) zaprezentowanych metodologii. Czy Doktorant widzi możliwość zastosowania tych układów w rozwoju nowych reakcji katalizowanych kompleksami metali przejściowych? Jakie byłyby korzyści płynące z ich wykorzystania? Prosiłbym o komentarz w tej sprawie w ramach publicznej obrony pracy doktorskiej.

Dalsza, naturalna ewolucja zrealizowanych badań polegała na wykorzystaniu zebranych doświadczeń do zaprojektowania i syntezy nowych kompleksów Pt (II). Ten fragment pracy doprowadził do powstania publikacji w periodyku *ChemCatChem*. Badania obejmujące aspekty syntetyczne i analityczne ponownie zostały zwieńczone dociekaniem aplikacyjnymi. Tym razem jednak użyteczność opracowanych katalizatorów została zademonstrowana w reakcji hydrosililowania alkenów, która przebiegała niezgodnie z regułą Markownikowa. Ich efektywność była porównywalna do tej uzyskiwanej przy użyciu katalizatora Karstedta (w pracy nie znalazłem informacji o jego strukturze).

Zaprojektowanie sztucznego systemu inspirowanego procesami metabolicznymi zachodzącymi w naturze i reagującego na czynniki zewnętrzne stanowi zwieńczenie prac badawczych Doktoranta. Wykorzystując zebrane wcześniej doświadczenia i warsztat badawczy, Pan mgr Kurpik przeprowadził syntezę heteronuklearnych kompleksów zawierających zarówno jądra Pd (II) jak i Pt (II). W dalszej części swoich badań wykazał, że w zależności od zastosowanych warunków, związki te mogą selektywnie promować wybraną ścieżkę reakcyjną dostępną w sieci transformacji o różnorodnych mechanizmach. Zastosowane materiały wyjściowe mogły bowiem ulegać konkurującym ze sobą reakcjom chemicznym w tym m. in. reakcjom sprzęgania krzyżowego, redukcji, addycji czy substytucji. Doktorant wykazał, że opracowane katalizatory pozwalają na skuteczną kontrolę zachowania tak skomplikowanego układu reakcyjnego za pośrednictwem parametrów fizyko-chemicznych skutkując selektywnością realizowanych procesów.

Przy przygotowywaniu takiego opracowania jakim jest rozprawa doktorska trudno jest ustrzec się pomyłek lub sformułowań, które są zredagowane w sposób za mało precyzyjny. W ocenianej rozprawie jest ich naprawdę niewiele. Z obowiązku Recenzenta wymieniam niektóre z nich:

- Nie jestem zwolennikiem wykorzystywanego w pracy określenia „ $\beta$ -diketonate ligands”. Z punktu widzenia nomenklatury chemii organicznej sformułowanie to jest mało czytelne i nie pozwala na jednoznaczne powiązanie nazwy ze strukturą tej grupy związków organicznych.



# Politechnika Łódzka

## Instytut Chemii Organicznej

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht

- Zakres informacji przedstawiony na części ze schematów reakcyjnych mógłby być bardziej szczegółowy. Przykładowo na rysunku 25 (Figure 25, strona 52) zabrakło mi struktury katalizatora zapewniającego przedstawione wyniki. Ponadto przy analizie schematów odnoszących się do syntezy związków kompleksowych palladu (II) informacja o wykorzystywanym źródle palladu byłaby bardzo pomocna (Figure 13, strona 35 czy Figure 16 strona 40).

Podsumowując pragnę stwierdzić, że przyjęty cel pracy został osiągnięty, a zrealizowane badania są bardzo interesujące. Przedstawiona do recenzji praca jest rozbudowana, a otrzymane układy katalityczne różnorodne zarówno pod względem struktury jak i funkcji. Na podkreślenie zasługuje biegłość Doktoranta w wykorzystaniu technik analitycznych w dociekaniach strukturalnych i mechanistycznych. Uzyskane wyniki pokazują jednoznacznie, że Doktorant jest dojrzałym naukowcem dysponującym nie tylko znakomitym warsztatem syntetycznym, ale również analitycznym. Wyrażam przekonanie, że przeprowadzone badania prezentują bardzo wysoki poziom naukowy i spełniają warunek oryginalności. Drobne błędy gramatyczne i edytorskie pojawiające się w tekście nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę rozprawy, a zawarte w recenzji uwagi mają charakter formalny lub polemiczny.

**W mojej opinii rozprawa doktorska Pana mgr. Gracjana Kurpika spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późn. zm.). Dlatego też zwracam się z wnioskiem do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemicznej Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pana mgr. Gracjana Kurpika do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.**

Biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy przeprowadzonych badań, ich rzetelną realizację skutkującą interesującymi rozwiązaniami metodologicznymi oraz bogaty dorobek publikacyjny będący podstawą recenzowanej rozprawy - sześć publikacji w czołowych czasopismach chemicznych o zasięgu międzynarodowym (w których Doktorant jest pierwszym lub drugim autorem) wśród których znajduje się praca opublikowana w prestiżowym czasopiśmie *Angewandte Chemie* zgłaszam wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana mgr. Gracjana Kurpika przez Radę Naukową Dyscypliny Nauki Chemicznej Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.