



**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ PANA MGR. TOMASZA PAĆKOWSKIEGO
p.t. „KOMPLEKSY METALI Z MAKROCYKLAMI I KRYPTANDAMI WYWODZĄCYMI SIĘ
Z RACEMICZNEJ FORMY 1,2-DIAMINOCYKLOHEKSANU”**

przygotowanej pod kierunkiem naukowym Promotora, Pana Prof. dr. hab. Jerzego Lisowskiego

Podstawą wydania opinii o rozprawie doktorskiej Pana mgr. Tomasza Paćkowskiego jest pismo Pana Prof. dr. hab. Marcina Stępnia, Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego z dnia 29 czerwca 2023 roku

Praca doktorska Pana mgr. Tomasza Paćkowskiego stanowi podstawę w procedurze uzyskania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne. Wpisuje się ona doskonale w trendy jednej z najprężniej rozwijających się dziedzin współczesnej nauki - chemii supramolekularnej. Pracę wykonano w grupie badawczej uznanego w świecie naukowym specjalisty od magnetycznego rezonansu jądrowego i syntezy kompleksów makrocyklicznych, zajmującego się poszukiwaniem nowych złożonych wielofunkcyjnych układów supramolekularnych, Pana Profesora Jerzego Lisowskiego. Zasadniczym celem sformułowanym w pracy było projektowanie, synteza i wieloaspektowa charakterystyka kompleksów makrocyklicznych o różnych rozmiarach z jonami metali bloku d- i -f.

Praca doktorska Pana mgr. Tomasza Paćkowskiego napisana jest jak urzekająca powieść. Już podziękowania wzruszyły mnie a przecucie, że czytanie eseju literaturowego będzie przyjemnością się sprawdziło. Po spisie treści, jest Wstęp składający się z trzech rozdziałów, Cel pracy, Część eksperymentalna, Synteza, Dyskusja wyników, Podsumowanie, Streszczenie, *Abstract*, Spis publikacji i grantów, Literatura i Spis rysunków, schematów i tabel.

We wstępie Autor przedstawił definicję oraz historię badań w chemii supramolekularnej. W podrozdziale 1.2 Doktorant opisał chemię amin makrocyklicznych z naciskiem na metody ich syntezy. W kolejnym podrozdziale Pan mgr Tomasz Paćkowski zaprezentował przykłady kompleksów wielordzeniowych z różnego rodzaju ligandami makrocyklicznymi. Jestem pod ogromnym wrażeniem estetyki, użytego kreatywnego słownictwa, niekiedy wręcz z dozą

fantazji, co wyraźnie widać w podtytułach i lekkości języka. Część literaturowa stanowi bardzo dobre wprowadzenie czytelnika do realizowanej przez Doktoranta problematyki. Można zaobserwować, że Autor to pozytywnie niespokojny, wiecznie szukający młody badacz, czego dowodem jest współautorstwo w dwóch publikacjach przed uzyskaniem tytułu zawodowego magistra (w *Organic Letters* i *Journal of Organic Chemistry*).

Doktorant swój precyzyjny, klarowny plan działania przedstawił w Celu pracy w ośmiu punktach.

W Części eksperymentalnej Pan mgr Tomasz Paćkowski opisał metodologię swoich działań naukowych, do charakterystyki otrzymanych związków zastosował następujące techniki pomiarowe: analizę elementarną i dyfraktometryczną, spektroskopową NMR, spektrometryczną ESI-MS i MALDI-TOF MS.

Autor wykonując swój doktorat opanował syntezę nowych ligandów makrocyklicznych i ich mono- i wielordzeniowych kompleksów. Autor dokładnie opisał procedury otrzymania 44 związków. Zdaje sobie sprawę, że przeprowadzonych przez Niego reakcji było kilkakrotnie więcej.

Przedstawione w podrozdziale 5 rezultaty badań to doskonały przykład sfinalizowania myśli chemicznej, którą Doktorant zawarł między innymi w swojej aplikacji ubiegając się o finansowanie projektu PRELUDIUM pt. „Makrocykle 6+6 i 8+8 wywodzące się z *trans*-1,2-diaminocykloheksanu”, co nagrodzili Eksperti i Recenzenci z Narodowego Centrum Nauki. Grant nr UMO-2015/17/N/ST5/03668 uplasował się na ósmej pozycji w projektach z panelu ST5 i właśnie w ramach realizacji jego założeń wykonana została część badań opisanych w ocenianej pracy doktorskiej Pana mgr. Tomasza Paćkowskiego.

W publikacji opisanej w podrozdziałach 5.12.1-5.12.3 którą ogłoszono w czasopiśmie *Tetrahedron Letters* opisano efekty kompleksowania jonów Cd(II) z ligandami **L7** i **L8**. Przedstawiono strukturę krystaliczną pierwszego sześciordzeniowego kompleksu kadmu(II) iminy makrocyklicznej *mezo*-[6+6]. Redukcja tego związku nadmiarem NaBH₄ doprowadziła do powstania analogów aminowych [6+6] i niewielkich ilości [8+8]. Surową mieszaninę amin



makrocyklicznych poddano krystalizacji wobec stężonego HCl w metanolu i otrzymano chlorowoderek aminy makrocyklicznej **L8**. Zobojętnienie soli chlorkowej aminy **L8** doprowadziło do uzyskania czystej aminy makrocyklicznej.

Wysoką jakość zadań badawczych prezentują wyniki badań dotyczące otrzymanych kompleksów ośmio- i sześciordzeniowych z aminą makrocykliczną **L8**, które wysłano do czasopisma specjalistycznego *Polyhedron*. Opisano w niej obserwację, że w zależności od zastosowanego przeciwjonu i rodzaju rozpuszczalnika tworzyły się kompleksy z różną liczbą jonów centralnych.

Dyskusja wyników to ponad 150 stron zawierających obserwacje, uwagi, komentarze. Czytając ją czuje się ogromne zaangażowanie emocjonalne Autora w pracę naukową. Już na początku wskazuje On na wprowadzoną modyfikację oczyszczania 2,6-diformylopirydyny w porównaniu z opisem syntezy tego związku zamieszczonym w pracy zespołu Nathaniela W. Alcocka. Ta część pracy stanowi nieocenione źródło wiedzy praktycznej dla przyszłych adeptów nauki, gdyż zawiera szczegółowe uwagi dotyczące każdej z przeprowadzonych przez Doktoranta syntez oraz interpretacje widm produktów reakcji wykorzystując spektroskopię ^1H NMR, ^1H NMR-COSY, ^1H NMR- ^{13}C HMQC, czy spektrometrię masową i opisy rozwiązanych struktur krystalicznych. Kandydat do uzyskania stopnia naukowego doktora zwracał też uwagę na aspekt ekonomiczny i prowadził reakcje wykorzystując tańsze sole jak na przykład azotan(V) ołowiu zamiast soli samaru(III). Doktorant w podrozdziale 5.14 opisuje próby otrzymania biblioteki kombinatorycznej kompleksów kadmu(II) z iminami zawierającymi DACH oraz DFP aż dziewięcioma metodami, to też cenny fragment pracy dla następców Pana mgr. Tomasza Paćkowskiego, który pozwoli zaoszczędzić im czas na prowadzenie zbędnych prób. Liczę, że tyle ciekawych wyników, które nie zostały opublikowane, zostaną spisane w formie manuskryptu, bo byłoby żal, żeby te wyjątkowo elegancko prezentujące się struktury wielordzeniowych kompleksów z podrozdziału 5.11 pozostały tylko w dysertacji.

Następny rozdział dysertacji stanowi Podsumowanie, w którym Autor przedstawił streszczenie swojej dysertacji. Chciałabym się dowiedzieć, jakie jest dla Niego największe osiągnięcie/a dysertacji?



Pracę doktorską kończy bibliografia składającą się z 121 pozycji literaturowych, wśród których przeważają pozycje „historyczne”, będące klasyką chemii supramolekularnej, z ostatnich dziesięciu lat są tylko publikacje zespołu Profesora Jerzego Lisowskiego i trzy innych autorów, w tym najnowsza z 2020 grupy Profesora Jonathana Nitschke.

Odzwierciedleniem nowości naukowej i efektywności sformułowanych w dysertacji zadań jest publikacja uzyskanych wyników w bardzo dobrym specjalistycznym czasopiśmie *Tetrahedron Letters*. Mam nadzieję, że do czasu obrony ukaże się też druga praca w *Polyhedron*.

Stwierdzam, że cel postawiony przez Pana mgr. Tomasza Paćkowskiego został w pełni osiągnięty, a sukces ten bazuje na Jego ciężkiej pracy. Dysertacja jest efektem wymiernym Jego żywiołowości badawczej. Zastosowany warsztat badawczy i sposób przedstawienia wyników dowodzi dużej biegłości doświadczalnej i znajomości nowoczesnej chemii organicznej, koordynacyjnej oraz chemii supramolekularnej.

Dziękuję Wysokiej Radzie Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego za zaszczyt bycia recenzentem omawianej pracy.

Przedstawiona mi do oceny praca doktorska Pana mgr. Tomasza Paćkowskiego jest kontynuacją i rozszerzeniem problematyki badawczej, rozwijanej intensywnie i efektywnie przez zespół badawczy Profesora Jerzego Lisowskiego. Wzbogaca ona w znaczny sposób wiedzę z chemii supramolekularnej, a jej zakres, poziom i znaczenie spełniają wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Tytule i Stopniach Naukowych, z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, wobec czego przedkładam wniosek o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego.