



**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ PANA MGR. SEBASTIANA KONIARZA
pt. „KOMPLEKSY N-ODWRÓCONEJ PORFIRYNY JAKO LIGANDY”**

przygotowanej pod kierunkiem naukowym Promotora, Pana Prof. dr. hab. Piotra J. Chmielewskiego

Podstawą wydania opinii o rozprawie doktorskiej Pana mgr. Sebastiana Koniarza jest pismo Pana Prof. dr. hab. Marcina Stępnia Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego z dnia 13 lipca 2023 roku (W.Ch.SW.412.12.2023.A)

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana mgr. Sebastiana Koniarza stanowiąca podstawę w procedurze uzyskania stopnia doktora w dyscyplinie nauk chemicznych doskonale wpisuje się w trendy trzech najprężniej rozwijających się dziedzin współczesnej nauki – chemii supramolekularnej, koordynacyjnej i organicznej. Pracę wykonano w grupie badawczej Pana Profesora Piotra J. Chmielewskiego, którego osiągnięcia naukowe darzę wielkim szacunkiem i podziwiam od lat. Nie zapomnę swojego zachwytu nad publikacją Pana Profesora, która ukazała się w *Angewandte Chem. Int. Ed.* w 2004 roku i przedstawiała „*facile synthesis*” pierwszego dimeru odwróconej N-porfiryny i jego kompleksu z jonami niklu wewnątrz każdej z wnęk. *Chapeau bas*, Panie Profesorze! Oceniana rozprawa doktorska jest kontynuacją i rozszerzeniem problematyki badawczej zajmującej się poszukiwaniem nowych złożonych wielofunkcyjnych układów porfiryńowych z możliwością/ami koordynowania jonów metali.

Praca napisana jest w układzie standardowym. Już podziękowania skierowane do Promotora, Pana Profesora Piotra J. Chmielewskiego z anegdotycznym cytatem „...zamiast być może, dajemy z pewnością!” oraz do Koleżanek i Kolegów, Rodziców i Narzeczonej wzruszyły mnie, a przecucie, że czytanie eseju literaturowego będzie przyjemnością się sprawdziło. Po spisie treści, jest wykaz stosowanych skrótów.

Przegląd literaturowy składa się z pięciu rozdziałów (33 strony) wskazuje na bardzo dobrą znajomość literatury przedmiotu (268 pozycji). Na początku tej części pracy Doktorant przedstawił historię odkrycia N-odwróconej porfiryryny i dokładnie opisał jej właściwości. W podrozdziale 2.2 Autor opisał reaktywność i pochodne N-odwróconej porfiryryny. W kolejnym

podrozdziale Pan mgr Sebastian Koniarz zaprezentował przykłady związków kompleksowych N-odwróconej porfiryny z niklem(II), palladem(II), platyną(II), miedzią(II/III), srebrem(I/III), złotem(III), żelazem(II/III), rutenem(II), kobaltem(II/III), rodem(I/II/III), irydem(I), manganem(II/III), renem(I/V) cynkiem(II), kadmem(II), rtęcią(II), molibdenem(II), cyną(IV), erbem(III), europem(III), borem(III), krzemem(IV) i antymonem(V). Następny podrozdział zawiera opis przykładów kompleksów N-odwróconej porfiryny jako ligandów do tworzenia heterordzeniowych polimetalicznych związków kompleksowych. Ostatni podrozdział to przegląd sześciu rodzajów kompleksów porfiryn i porfiryndów jako ligandów. Część literaturowa stanowi bardzo dobre wprowadzenie czytelnika do realizowanej przez Doktoranta problematyki.

Zasadniczym celem sformułowanym w pracy było projektowanie, optymalizacja syntezy i wieloaspektowa charakterystyka właściwości kompleksów N-odwróconej porfiryny i jej pochodnych poprzez realizację pięciu etapów badawczych.

W rozdziale 4 Autor przedstawił też bardzo dokładnie metodologię swoich działań naukowych. Pan mgr Sebastian Koniarz wykonując swój doktorat opanował syntezę nowych kompleksów N-odwróconej porfiryny z wybranymi jonami metali oraz zastosował szerokie spektrum metod fizykochemicznych do ich charakterystyki (analiza rentgenograficzna dla 20 kryształów, spektroskopowa – NMR, UV-Vis spektrometryczna - MS(ESI/MALDI)), ponadto zbadał ich właściwości elektrochemiczne.

Przedstawione w rozdziale 5 rezultaty badań Doktorant podzielił na dwie części. W pierwszej z nich Autor opisał układy, w których N-odwrócona porfirynd i jej kompleksy pełnią rolę ligandów chelatujących. Co ważne te wszystkie nowe kompleksy scharakteryzował strukturalnie, ale też wykazał możliwość rozdzielenia enancjomerów zawierających skoordynowane do obrzeży N-odwróconej porfiryny jon rutenu(III) i irydu(III). Zbadał też aktywność katalityczną układów zawierających jon irydu(III) w reakcji N-heterocyklizacji benzyloaminy z 1,6-heksanodiolem. Doktorant zoptymalizował syntezę 3-tio N-odwróconej karbachloryny i wykazał możliwość selektywnej alkilacji tego makrocyklu na atomie siarki. Wykazał rolę S-podstawionych pochodnych N-odwróconej porfiryny jako liganda dla niklu(II) i palladu(II).



Część druga doktoratu obejmuje wygenerowanie nowego liganda imidazolokarbachloryny i jego kompleksów. Odzwierciedleniem nowości naukowej i efektywności sformułowanych w dysertacji zadań jest opublikowanie części uzyskanych wyników w prestiżowym czasopiśmie, jakim jest *Chemical Communications*, w którym jakość oraz oryginalność przeprowadzonych badań była zapewne skrupulatnie oceniana przez zewnętrznych recenzentów i edytorów. Ta część pracy dotyczyła zoptymalizowanej syntezy i charakterystyki wspomnianego liganda oraz związków kompleksowych srebra(III). Autor przeprowadził też reakcje kompleksowania jonów złota(III) i otrzymał nowy dwurdzeniowy kompleks. Metylowane pochodne kompleksów srebra(III) Doktorant użył do w reakcji transmetalacji i zsyntezował zwitterjonowe związki kompleksowe palladu(II).

Zaprezentowane w dysertacji wyniki przedstawiają wysoką jakość zadań badawczych i aż się proszą o opublikowanie ich, bo trochę szkoda, żeby taki spory zbiór nowych kompleksów został na łamach rozprawy. Oczywiście wymagałoby to pewnie przeprowadzenia dodatkowych badań przedstawiających spory wachlarz ich możliwości aplikacyjnych.

Następny rozdział dysertacji stanowi Podsumowanie, w którym Autor przedstawił największe osiągnięcia w 14 punktach. Chciałabym usłyszeć w czasie obrony doktorskiej, które z nich uważa za najważniejsze?

Końcówka dysertacji to Streszczenie i *Abstract*, Wykaz publikacji współautorstwa Kandydata do stopnia naukowego doktora i tu należy zaznaczyć, że liczba (7) oraz czasopisma, w których wyniki Jego pracy ogłoszono są niewątpliwie godne pozazdroszczenia, gdyż ukazały się w *Chem. Commun*, *Org. Lett.*, *Chem. Eur. J.* czy *Org. Chem. Front.*. Ponadto Pan mgr Sebastian Koniarz jest współauorem rozdziału w książce. Właściwie w tym miejscu brakuje mi listy wystąpień prezentacji, bo aż się wierzyć nie chce, że tych interesujących wyników nigdzie Doktorant nie przedstawił. Liczę, że wyjaśni mi to w trakcie obrony dysertacji.

Rozprawę doktorską kończy bibliografia składającą się z wręcz gargantuicznej liczby 290(!) pozycji literaturowych.



Stwierdzam, że cel postawiony przez Pana mgr. Sebastiana Koniarza został w pełni osiągnięty, a sukces ten bazuje na Jego ciężkiej pracy. Zastosowany warsztat badawczy i sposób przedstawienia wyników dowodzi dużej biegłości doświadczalnej i znajomości nowoczesnej chemii koordynacyjnej oraz chemii organicznej.

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

Przedstawiona mi do oceny praca doktorska spełnia wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, wobec czego przedkładam wniosek o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Otrzymane przez Doktoranta nowe platformy chemiczne są przykładem eleganckiego wprzęgnięcia chemii koordynacyjnej w zrozumienie i zaprojektowanie nowych związków porifrynowych, ale nade wszystko ważnych i skądinąd odważnych ich modyfikacji.