

Gdańsk, 09.12.11

Prof. dr hab. Tadeusz Połoński  
Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej  
80-233 Gdańsk, ul. Narutowicza 11/12  
tel. (58) 347-15-28  
e-mail: [tadpol@chem.pg.gda.pl](mailto:tadpol@chem.pg.gda.pl)

## OCENA

### **dorobku naukowego i rozprawy habilitacyjnej dr Marcina Kwita p.t. *Oznaczenia konfiguracji absolutnej związków konformacyjnie labilnych***

Pan dr Marcin Kwit ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w roku 1998, uzyskując stopień magistra chemii, a jego praca została uznana za najlepszą wykonaną na tym Wydziale w danym roku akademickim. Z macierzystą uczelnią pozostał związany do dzisiaj, pracując i przechodząc kolejne szczeble kariery pracownika naukowego. Obecnie pracuje na stanowisku adiunkta w Zakładzie Stereochemii Organicznej. Pracę doktorską dotyczącą stereochemii, syntezy i spektroskopii pochodnych trans-1,2-diaminocykloheksanu (DACH) wykonaną pod kierunkiem prof. Jacka Gawrońskiego obronił w roku 2003. Okazał się zdolnym syntetykiem opracowując warunki reakcji cyklokondensacji DACH-u z aromatycznymi dialdehydami, która prowadzi do chiralnych układów makrocyklicznych. W tym czasie zainteresował się również obliczeniami kwantowo-mechanicznymi widm dichroizmu kołowego (CD). Jego praca doktorska została wyróżniona Nagrodą Prezesa Rady Ministrów. W latach 2003–4 odbył staż podoktorski w Uniwersytecie w Groningen (Holandia) w grupie prof. Bena Feringi doskonaląc swoje umiejętności w dziedzinie syntezy organicznej.

Na dorobek naukowy Pana dr Kwita składa się 42 prac oryginalnych i jedna przeglądowa obejmujących lata 2000–2011, z czego 32 po uzyskaniu stopnia doktora. Opublikowane zostały w renomowanych czasopismach, takich jak *J. Am. Chem. Soc.*, *J. Org. Chem.*, *Chemistry Eur. J.*, *Tetrahedron* czy *Tetrahedron: Asymmetry*. Odzwierciedla to średnia wartość IF 3.67 przypadająca na jedną publikację. Jego publikacje były cytowane 400

razy, a odliczając autocytowania 289 razy. Ponadto, Habilitant prezentował swoje wyniki na 11 konferencjach krajowych i zagranicznych, w tym kilkakrotnie jako wykładowca. Powyższy dorobek, osiągnięty w bardzo krótkim czasie, trudno określić inaczej niż imponujący zarówno pod względem ilościowym a jeszcze bardziej jakościowym i pewnie niełatwo byłoby znaleźć inny podobny przykład na naszych uczelniach w ostatnich latach.

Podstawę pracy habilitacyjnej stanowi 9 publikacji oryginalnych w tym jedna przeglądowa ogłoszonych w latach 2005–2011. Ich tematyka jest jednolita i prezentuje analizę oraz obliczenia teoretyczne widm CD związków konformacyjnie labilnych. Habilitant jest jedynym autorem pracy przeglądowej, natomiast pozostałe to prace zespołowe, w których najczęściej jest on pierwszym autorem i jednocześnie autorem do korespondencji. Udział dr Kwita w ich powstaniu i koncepcji był bez wątpienia decydujący, co potwierdzają załączone oświadczenia współautorów.

Spektroskopia dichroizmu kołowego od kilkadziesiąt lat pełni ważną rolę w badaniach strukturalnych, zarówno związków organicznych, jak i nieorganicznych. Znaczenie tej metody polega, nie tylko na możliwości powiązania znaku efektu Cottona z budową przestrzenną cząsteczki, ale również na rejestrowaniu nawet niewielkich zmian ich geometrii. Mimo długiej historii badań w tej dziedzinie analiza i interpretacja widm CD wciąż pozostaje złożonym i trudnym zagadnieniem, głównie z powodu konieczności uwzględnienia wielu subtelnych efektów elektronowych i stereochemicznych. Z tego względu nie ustaje zapotrzebowanie na studia, zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne prowadzące do głębszego zrozumienia zjawiska czynności optycznej.

Pierwsza część pracy dotyczy rewizji konfiguracji absolutnej *trans*-izocytoosazonów błędnie oznaczonej przez wcześniejszych autorów. Obliczenia czynności optycznej Habilitant poprzedził pracochłonnym modelowaniem molekularnym tych konformacyjnie giętkich układów. Optymalizacja geometrii oraz dokładne obliczenie energii poszczególnych konformerów jest szczególnie ważne kiedy obserwowane wartości skręcalności są małe, a efekty Cottona mają niską intensywność. Precyzyjne oszacowanie populacji poszczególnych konformerów było, co prawda czasochłonne, ale tym samym pozwoliło uniknąć niepowodzeń poprzedników. Obliczenia DFT po wybraniu odpowiednio dużej bazy funkcyjnej i uwzględnieniu efektu rozpuszczalnika dały poprawne wartości skręcalności optycznych a teoretyczne widma CD dobrze odwzorowywały krzywe eksperymentalne. Wyniki zostały opublikowane w *J. Org. Chem.*

W drugiej, znacznie obszerniejszej części pracy Autor zajął się stereochemią i czynnością optyczną metabolitów arenów będących pochodnymi 1,3-cykloheksadienów,

dihydronaftalenu i 2-cykloheksenonu. Badania te były prowadzone we współpracy z grupą prof. D. Boyda (Queens University, Belfast). 1,3-Dieny oraz  $\alpha,\beta$ -nienasycone ketony są przykładami inherentnie chiralnych chromoforów, których widma CD zwykle charakteryzują się dużą intensywnością efektów Cottona. Znak tego efektu we wcześniejszych latach korelowano z geometrią cząsteczki za pomocą empirycznych reguł helikalności lub tzw. aksjalnej chiralności allilowej. Rezultaty uzyskane przez Pana dr Kwita pokazują, że rzeczywistość jest znacznie bardziej skomplikowana. Podobnie jak poprzednio, analiza widm CD została poprzedzona analizą konformacyjną i modelowaniem molekularnym badanych układów. Na marginesie, może tu dziwić przypisywanie dużego znaczenia wiązanom wodorowym  $F\cdots H-O$  w stabilizowaniu pewnych konformacji, chociaż oddziaływania tego typu uznawane jest za bardzo słabe, czego Autor jest jak najbardziej świadomy. Okazało się, że na widma elektronowe, jak i CD 1,3-dienów oraz enonów duży wpływ wywierają podstawniki, zwłaszcza heteroatomowe, które w skrajnych przypadkach prowadzą do rozciągnięcia układu  $\pi$ -elektronowego modyfikując intensywność i położenie pasm absorpcji. Są one również źródłem odstępstw obserwowanego znaku efektu Cottona od przewidywań opartych na regułach korelacyjnych. Ciekawym i nowatorskim podejściem było wykazanie silnego wpływu odkształcenia od planarności wiązań podwójnych na wartość obliczonej siły rotatora badanych układów. Autor wykazał, że nawet niewielkie skrócenie tego wiązania, które w niewielkim stopniu wpływa na wzrost energii konformacyjnej cząsteczki, może w znaczący sposób wpłynąć na sumaryczną siłę rotatora. Nieplanarność wiązań  $C=C$  jest znana i udokumentowana w wielu naprężonych układach bicyklicznych, natomiast pozostaje, jak sądzę, kwestią otwartą na ile jest to możliwe w badanych dienach i enonach. W efekcie swoich prac nad metabolitami arenów Habilitant zaproponował nowe modele czynności optycznej cykloheksadienów, cykloheksenonów oraz pochodnych dihydronaftalenu uwzględniające wpływy pochodzące od wielu składników na intensywność efektu Cottona dla przejścia  $\pi-\pi^*$  tych układów. Studia te zaowocowały siedmioma obszernymi publikacjami w *J. Am. Chem. Soc.*, *Chemistry Eur. J.*, *Org. Biomol. Chem.* oraz *Chirality*. Ukazują one raczej skomplikowany obraz zjawiska natury czynności optycznej, jak i samych przejść elektronowych pospolitych chromoforów, którego nie da się opisać prostymi regułami korelacyjnymi, co z drugiej strony, wcale nie musi cieszyć każdego chemika eksperymentatora.

Warto podkreślić, że publikacje wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej, prezentują tylko część aktywności naukowej Pana dr Kwita. Przedmiotem jego

zainteresowania jest również synteza i stereochemia chiralnych układów makrocyklicznych o charakterze poliimin. Prosta i pomysłowa synteza makrocykli połączona ze studiami strukturalnymi wzbudziła szerokie zainteresowanie o czym świadczy liczba cytowań kilku prac powstałych w rezultacie tych badań.

Oprócz pracy naukowej Habilitant był zaangażowany również w liczne zajęcia dydaktyczne typu seminariów i laboratoriów z chemii organicznej. Jest ponadto współautorem cenionego podręcznika akademickiego na temat eksperymentalnej syntezy organicznej.

Z kolei jego działalność organizacyjna polegała na udziale w licznych projektach badawczych oraz na kierowaniu jednym z nich.

Podsumowując uważam, że przedstawiony mi do oceny dorobek naukowy Pana dr Kwita jest imponujący, jednolity tematycznie i wnosi ważne wartości do metodyki badań stereochemicznych z użyciem eksperymentalnej i obliczeniowej spektroskopii dichroizmu kołowego. Znalazł on uznanie w oczach szeregu polskich i zagranicznych zespołów naukowych współpracujących z Habilitantem. Jego dojrzałość naukową potwierdza przedstawiona praca habilitacyjna. Tak więc Pan dr Marcina Kwit spełnia wszystkie formalne i zwyczajowe wymagania stawiane kandydatom do stopnia doktora habilitowanego zgodnie z ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym. Dlatego proponuję Wysokiej Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza dopuszczenie go do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

