

Jan F. Biernat
Emerytowany profesor
Politechnika Gdańska

Recenzja wniosku z dnia 13 grudnia 2013 r
o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego dr Pawła Skowronka
z Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Dr Paweł Skowronek, ukończył studia magisterskie w roku 1993 na kierunku Chemia Środowiska Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z tym, że pracę dyplomową zatytułowaną „Methyl torsional motion in *ortho* nad *meta* toluidine” wykonał pod kierunkiem Dr J. Michael’a Hollas’a w Wielkiej Brytanii w Univeristy of Reading w ramach wymiany studentów w programie TEMPUS. Po uzyskaniu dyplomu magistra rozpoczął studia doktoranckie na macierzystej uczelni, gdzie pod kierunkiem prof. Jacka Gawrońskiego wykonał pracę doktorską z zakresu chemii organicznej, a dokładniej stereochemii. Pracę zatytułowaną „Właściwości chiralooptyczne chromoforu ftalimidowego w pozycji α do podstawnika karbonylowego lub olefinowego” obronił w r. 1998. Z jej zakresu ukazała się cytowana 8 razy publikacja: Skowronek, P., Gawroński, J. Absolute configuration of α -phthalimido carboxylic acid derivatives from circular dichroism spectra; *Tetrahedron Asymmetry*, (1999) 10 (23), 4585-4590.

Dr Skowronek aktualnie pracuje na stanowisku adiunkta, na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu, w Zakładzie Stereochemii Organicznej. Po studiach uzupełniał wykształcenie

w ramach programów międzynarodowej wymiany, a więc we wspomnianym już programie TEMPUS w Wielkiej Brytanii i dalej na rocznym stażu podoktorskim na Uniwersytecie w Reno, Nevada, USA, w r. 2001, na trzymiesięcznym stażu w Uniwersytecie w Goeteborgu, Szwecja i w czasie kilkudniowego pobytu w Center for Theoretical and Computational Chemistry (CTCC), a Center of Excellence, University of Tromsø, Norwegia, w 2010 r.

Dorobek i tematyka prac do czasu uzyskania stopnia doktora

Prace badawcze przed uzyskaniem stopnia doktora zostały opublikowane w 5-6 artykułach. Jeden z tych artykułów jest zatytułowany tak samo jak praca doktorska. Wśród wymienionych publikacji są jeszcze dwie o ustalaniu konfiguracji chiralnych amidów. Wszystkie wymienione prace zostały opublikowane w dobrych czasopismach anglojęzycznych o międzynarodowym obiegu.

Łączny dorobek naukowy dr Pawła Skowronka

Dr Skowronek jest w sumie współautorem 24 prac w czasopismach z listy filadelfijskiej, których sumaryczny IF wynosi 81.053. Daje to średnio na jedną pracę 3.377, czyli bardzo wysoko. Niewątpliwie zawyża tę wartość publikacja w *Angew. Chem.* Ogólna liczba cytowań wynosi 317 (Web of Science) i 333 (Scopus), a liczba cytowań niezależnych to 215, czyli ~8.96 na jedną pracę. Indeks Hirscha w/g danych WOS wynosi 11. A więc pod każdym względem działalność dr Pawła Skowronka jako współautora jest wysoko notowana.

Do tego dorobku trzeba dodać artykuł przeglądowy w *Wiadomościach Chemicznych* **2013**, 67(5-6), 563-583, p.t. „Piękne cząsteczki: samoorganizujące się kowalencyjne klatki molekularne”. Spośród całego dorobku po uzyskaniu stopnia doktora jako najbardziej reprezentatywne dla wniosku zostały wybrane przez Habilitanta cztery prace z listy filadelfijskiej i wyżej wymieniony artykuł przeglądowy w *Wiadomościach Chemicznych*. Prace ukazywały się w latach 2005 - 2013.

W dorobku dr P. Skowronka figuruje jeszcze rozdział w monografii artykuł przeglądowy: “*Some Inherently Chiral Chromophores – Empirical Rules and Quantum Chemical Calculations*”. M. Kwit, P. Skowronek, J. Gawroński, J. Frelek, M. Woznica, A. Butkiewicz w książce *Comprehensive*

Chiroptical Spectroscopy: Volume 2 - Applications in Stereochemical Analysis of Synthetic Compounds, Natural Products, and Biomolecules. N. Berova, R. Woody, K. Nakanishi, P. Polavarapu (eds.) Wiley, **2012** oraz łącznie cztery komunikaty i trzy postery na konferencjach naukowych.

Publikacje ilustrujące dorobek i podstawę wniosku Autora o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego są następujące:

- H1. „Synthesis, structure, and contrasting chiroptical properties of large trianglimine macrocycles” M. Kwit, **P. Skowronek**, H. Kołbon, J. Gawroński, *Chirality* 2005, **17**, 93. (IF 2.072; udział Habilitanta 55%, największy udział pozostałych badań to krystalografia). Cytowana 18 razy.
- H2. “An expedient synthesis and conformational features of acylhydrazone macrocycles derived from tartaric acid: evidence of water and p aromatic hydrogen bond interactions” **P. Skowronek**, M. Kuncewicz, M. Brzostowska, A. Janiak, U. Rychlewska, J. Gawroński *Tetrahedron: Asymmetry*, 2012, **23**, 300. (IF 2.115; udział Habilitanta 60%, największy udział pozostałych autorów to krystalografia). Cytowana do tej pory 1 raz.
- H3. “Chiral iminospherand of a tetrahedral symmetry spontaneously assembled in a [6+4] cyclocondensation” **P. Skowronek**, J. Gawronski, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 4755. (IF 5.128; udział Habilitanta 80%). Cytowana 32 razy.
- H4. “Self-assembly of a covalent organic cage with exceptionally large and symmetrical interior cavity: the role of entropy of symmetry” **P. Skowronek**, B. Warzajtis, U. Rychlewska, J. Gawronski, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 2524. (IF 6.378; współautorzy ocenili współdział na 60%, w czym najwięcej procentowo to krystalografia)
i jedyna jednoautorska praca przeglądowa
- H5. „Piękne cząsteczki: samoorganizujące się kowalencyjne klatki molekularne” **P. Skowronek**, *Wiadomości Chemiczne* 2013, **67**, 563

Dość trudno jest zidentyfikować klucz, według którego Habilitant wybrał właśnie te pozycje spośród 18-19 bardzo dobrych prac opublikowanych po doktoracie. Nie mają one najwyższego IF, ani największej liczby cytowań. Najbardziej logiczne wydaje się podobieństwo warsztatowe i największy udział w tworzeniu koncepcji publikacji. Trzeba zauważyć, że tylko praca przeglądowa w *Wiadomościach Chemicznych* jest sygnowana wyłącznie przez Habilitanta, a w trzech z czterech pozostałych Habilitant jest pierwszym autorem. Tytuł sformułowany w autoreferacie brzmi: Beztemplatowe syntezy cząsteczek makrocyklicznych i kowalencyjnych klatek molekularnych

Sumaryczny IF tych czterech prac z list filadelfijskiej to $6.378 + 2.115 + 5.128 + 2.072 = 15.693$. Średnia to 3.923. Prace były cytowane łącznie 51 razy; przypada więc 12.75 cytowań na jedną pracę. Można oczekiwać, że świeższe prace, a więc z roku 2012 i 2013 z upływem czasu doczekają się licznych kolejnych cytowań.

Główne tezy dorobku habilitacyjnego

Ważnym narzędziem stosowanym przez Habilitanta jest metoda dichroizmu kołowego, pozwalająca na szeroką dyskusję przestrzennych struktur materiałów, w których źródłem chiralności dla większości publikacji jest (R,R)-*trans*-1,2-diaminocyklohexan. Produkty kondensacji tej diaminy z odpowiednio dobranymi di- lub trialdehidami w prostych reakcjach i raczej w bardzo łagodnych warunkach mają strukturę makrocyklicznych poliimin lub bardziej złożonych układów.

Praca H1 stanowi gruntowne rozszerzenie wcześniejszej publikacji zespołu (Katrusiak i współautorzy, *J. Org. Chem.* **2000**, **65**, 5768-5773). Opisuje ona syntezę nowych olbrzymich triangliminowych makrocykli metodą cyklokondensacji (R,R)-*trans*-1,2-diaminocyklohexanu ze sztywnymi dialdehydami aromatycznymi, opartymi na łącznikach o strukturze pochodnych benzenu, bifenyłu, terfenyłu oraz na łącznikach wywodzących się ze styrenu lub diwinylobenzenu. Molowe proporcje, w których reagują substraty to 3 : 3. Struktury tych chiralnych makrocykli analizowano metodami obliczeniowymi jak również metodą dichroizmu kołowego. Mimo formalnego podobieństwa strukturalnego tej serii związków makrocykle wywodzące się ze styrenu i diwinylobenzenu różniły się znakami efektów Cottona w porównaniu z pozostałymi triangliminami. Autor udowodnił, że przeciwstawne zachowanie krzywych CD wynika z subtelnych różnic względnej orientacji przejściowych elektrycznych momentów dipolowych w chromoforach trianglimin.

Podobnie zachodzą reakcje kondensacji wspomnianej wyżej diaminy z 1,3,5-triformylobenzenem. W tym przypadku proporcja molowa substratów to 4 : 6, a produkt jest sferandem (**H3**, rok 2008; *Organic Letters*). Najważniejszą nowością tej pracy jest to, że produkt jest chiralnym związkem o trwałej strukturze, a ustalona stechiometria może wskazywać jego przynależność do grupy punktowej T lub D₂. W oparciu o liczbę sygnałów ¹H i ¹³C NMR w zakresie aromatycznym Autor przypisał produktowi symetrię T która, jak wynika z obliczeń jest bardziej niskoenergetyczna. Obliczenia metodą PM3 wykazały szereg dalszych osobliwości, przede wszystkim niemal koplanarne ułożenie atomów fragmentu benzenotriiminowego. W pracy znajduje się szereg dalszych argumentów termodynamicznych, spektralnych (CD *versus* UV-Vis) i obliczeniowych przemawiających za przynależnością związku do grupy punktowej T.

Prowadząc cyklokondensację chiralnej cykloheksanotriaminy z diformylofenolem wyposażonym w ugrupowanie *tert*-butylowe w proporcji molowej 8 : 12 (**H4**; [*Chem. Commun.*, rok 2013, 49, 2524], Autor uzyskał kubooktaedryczną iminę o wysokiej symetrii (O_h). Ten produkt ma bardzo dużą wnękę, w której mogą się zmieścić niezbyt duże cząsteczki gościa; stąd można go traktować jako molekularny pojemnik (nanokapsułkę, reaktor). Objętość wnęki jest znacznie większa niż to opisano w poprzednio zasygnalizowanej pracy. Obecność ugrupowania fenolowego przyczynia się do utworzenia wiązań wodorowych z peryferyjnie solwatowanymi cząsteczkami wody. Obecność wody jest warunkiem koniecznym dla trwałości struktury, jej usunięcie z cząsteczki prowadzi do nieodwracalnych zmian – (cytuje) „dochodzi do zapadnięcia się struktury”. Otrzymany w czasie syntezy produkt nie zawierał dobrze ukształtowanych monokryształów, dlatego jego właściwości i struktura zostały opisane głównie na podstawie rozmaitych badań spektralnych, a przede wszystkim na skrupulatnej analizie widm (NMR), intensywności i liczby poszczególnych rodzajów pasm, a także utworzonych wiązań wodorowych pomiędzy elementami cząsteczki.

Poprzednio wymienione prace dotyczyły tworzenia imin z aldehydów i amin w reakcjach odwracalnych. Podobnie odwracalne są syntezy acylohydrazonów. Praca **H2** (2012, *Tetrahedron asymmetry*) omawia syntezy makrocyclicznych hydrazonów aldehydu tereftalowego; nośnikami reszt acylohydrazydowych są pochodne acetalowe chiralnego kwasu winowego. Syntezy prowadzone są analogicznie jak w przypadku imin, a produktami są też związki makrocycliczne. Struktury zostały ustalone w oparciu o komplet badań spektralnych. W cząsteczce istnieją wewnątrz- i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe tworzone przez solwatujące cząsteczki wody. Stabilizują one konformację makrocykla i organizację makrocykli w kryształach przez utworzenie bardzo krótkiego wiązania H...π (3.219 Å) z resztami benzenowymi. Te ostatnie informacje pochodzą z przedstawionej struktury krystalicznej. Interesujące jest to, że w stanie krystalicznym i w stanie roztworu cząsteczki produktu kondensacji *O*-chronionego dihydrazidu kwasu winowego z aldehydem tereftalowym są zdecydowanie różne. Dotyczy to przede wszystkim konformacji związku, przejawiającej się obecnością efektu Cottona niezgodnego z postulowanym dla struktury krystalicznej. Drastyczna różnica konformacji w stanie stałym i w roztworze jest dość wyjątkowa. Wyciągnięty wniosek o wpływie oddziaływań sąsiednich reszt acylohydrazonowych na efekt Cottona wydaje się całkowicie uprawniony w odróżnieniu od drugiej możliwości, to jest odchylenia chromoforu od koplanarności.

Motywy przewodnim skrótkowo omówionych prac, poza syntezą i ustaleniem struktury, jest poznanie przyczyn wybiórczego powstawania praktycznie jednego makrocyclicznego produktu w warunkach, które mogłyby prowadzić do powstawania związków izomerycznych, produktów polimerycznych lub dendrymerów. Jednak przy odpowiednio dobranych substratach powstają produkty o wysokiej symetrii charakterystycznej dla brył Platona lub Archimedesesa. Warunkiem koniecznym, aby powstawanie wspomnianych produktów było wysoce wydajne jest właściwy dobór substratów, które nie wprowadzają zawady przestrzennej na żadnym etapie wielostopniowej syntezy. Równie ważne jest, aby tworzące się wiązanie iminowe miało konfigurację E zapewniającą niskoenergetyczną i sztywną strukturę produktu. Powyższe zdania są właściwie wnioskami Autora wynikającymi z przeprowadzonych badań. Trzeba tu dodać, że wnioski te oparte są nie tylko na własnych spektroskopowych ustaleniach i obliczeniach, ale także na porównaniach ze strukturami wyznaczonymi na drodze dyfraktometrycznej.

Uwzględniając odwracalność procesu powstawania zasad Schiffa i zakładając jednakowe entalpie tworzenia (dobrze ilustruje ten problem praca **H3** i **H4**, a także przegląd **H5**) Habilitant sugeruje, że przyczyną takiej nadzwyczajnej selektywności syntezy makrocykli obok wymienionych już wniosków natury geometrycznej jest zróżnicowanie entropii symetrii. Sugestię tę oparł na teoretycznej pracy S.-K. Lin, *Int. J. Mol. Sci.*, 2001, **2**, 10; oraz na pracach dotyczących innych dziedzin chemii: H.L. Lewis, T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4664; R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 1808). Koncepcja przeniesiona na obszar makrocyklicznych zasad Schiffa jest niewątpliwie interesująca. Wyjaśnia wybiórczość syntez opisanych w wielu pracach, których autorzy zwykle poprzestają na stwierdzeniu faktów doświadczalnych.

Zakładając równowagę pomiędzy różnymi związkami wprowadzenie pojęcia entropii symetrii nawet przy identycznych entalpiach tworzenia nie wydaje się całkowicie uzasadniać silnej wybiórczości. Sam Autor też ma wątpliwości pisząc „Zysk energetyczny wynikający z entropii symetrii wynosi w przypadku kubooktaedru (T) 6,05 kJ mol⁻¹. Dla alternatywnej struktury o symetrii D₂ (praca **H3**) liczba symetrii wynosi 4 a efekt energetyczny związany z entropią symetrii 3,43 kJ mol⁻¹. Różnica 2,62 kJ mol⁻¹ może nie wydawać się zbyt duża, ale w przypadku reakcji odwracalnych, gdym brak innych czynników różnicujących, obniżenie energii symetrycznego produktu ze względu na entropię symetrii może być decydujące dla kierunku reakcji”.

Trzeba tu dodać, że warunki prowadzenia syntez z wydzieleniem ciała stałego nie są najlepszym modelem dla rozważań o stanach równowagi. Jeśli równowaga nie ustala się szybko (a nie widać tego np. w czasie rejestracji widm ¹³C NMR), to na kierunek reakcji mogą jeszcze wpływać np. różnice rozpuszczalności produktów, szybkość (łatwość) krystalizacji, a także powstawanie hydratów, solwatów itp. Zbiegiem okoliczności może być też przypadkowy wpływ symetrii cząsteczek na rozpuszczalność i szybkość krystalizacji produktów. Związki organiczne o wysokiej symetrii mają zwykle podwyższoną tendencję do krystalizacji i niską rozpuszczalność. Te czynniki mogą współdziałać z efektami entropowymi opisanymi przez Autora. Powyższe zdania są tylko moimi przemyśleniami; Habilitant być może uwzględnił wszystkie wymienione czynniki, ale ich nie opisał w publikacjach, *notabene* charakteryzujących się wyjątkową zwięzłością i precyzją.

Autor zauważa też wiele elementów struktur i właściwości opisywanych związków makrocyklicznych, które dowodzą dogłębnego zrozumienia parametrów kształtujących ostateczne wyniki doświadczeń. M.in. wspomina o korekcie błędów na poszczególnych krokach wieloetapowych syntez, o wpływie objętościowych ugrupowań kształtujących kanały w strukturze krystalicznej, o zawadzie przestrzennej dyktującej sposób przyłączania kolejnych elementów struktury, o braku napięcia struktur, korzystnej konfiguracji E ugrupowań iminowych, ich koplanarności z układem aromatycznym, itd. Wspomina też o potencjalnie ważnych aplikacjach makrocyklicznych produktów np. w katalizie. Większość spektroskopowych wniosków stereochemicznych koreluje ze strukturami wyznaczonymi dyfraktometrycznie. Podkreśla, że wybiórcza synteza zachodzi łatwo bez udziału matrycy.

Rozwiązane zagadnienia opisane w wybranych przez Autora publikacjach to:

1. Wyjaśnienie struktury i właściwości spektroskopowych makrocyklicznych związków o charakterze imin na podstawie analizy widm CD i obliczeń kwantowo-mechanicznych,
1. Zaprojektowanie struktur pojemników molekularnych i ich synteza,
2. Przekonujące wyjaśnienie mechanizmu wybiórczego tworzenia klatek molekularnych względem rozgałęzionych polikondensatów na podstawie predyspozycji strukturalnej substratów.
3. Wprowadzenie do analizy tworzenia klatek molekularnych pojęcia entropii symetrii, jako czynnika ułatwiającego tworzenie się symetrycznych produktów reakcji odwracalnych.

W pozostałych publikacjach powstałych po uzyskaniu stopnia doktora widoczna jest daleko posunięta specjalizacja dr P. Skowronka jako znawcy metod badania struktur/konfiguracji i konformacji związków chiralnych metodami spektralnymi. Tej pasji poświęca Autor z biegiem czasu coraz więcej miejsca umiejętnie wykorzystując do tych badań wiele innych dostępnych technik badawczych. O jakości publikacji nie omówionych tu bliżej niech świadczy jakość czasopism, w których się ukazały (wysoki IF, liczba cytowań).

Za wyniki prac badawczych dr Skowronek uzyskał w roku 2009 dwie nagrody rektora UAM.

Dr Skowronek jako wykonawca aktywnie uczestniczy w realizowaniu zadań wynikających z uzyskanych sześciu grantów, w tym jednego promotorskiego. W latach 2010-2012, był kierownikiem grantu N N204 555939; tytuł projektu: Synteza kierowana geometrią – makrocykle, mikrosfery i materiały porowate.

W zakresie zadań dydaktycznych dr Skowronek od września 2012 jest koordynatorem ds. e-learningu na Wydziale Chemii UAM, w latach 2000-2005 był opiekunem roku studentów na kierunku Ochrona Środowiska. Od początku pracy jako nauczyciel akademicki prowadził na Wydziale Chemii zajęcia laboratoryjne z podstaw, metod syntezy organicznej na różnym stopniu zaawansowania i struktury związków organicznych, syntezy polimerów oraz biochemii. Prowadził też proseminaria z podstaw chemii, syntezy i retrosyntezy chemicznej, oraz chemicznego języka angielskiego.

W macierzystej uczelni Habilitant jest/był przedstawicielem nauczycieli akademickich do Rady Wydziału Chemii, członkiem Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej dla studentów, sekretarzem sekcji Chemii Organicznej na zjeździe PTChem w Poznaniu i współorganizował sympozjum polsko-koreańskie.

Wniosek końcowy

Dr Paweł Skowronek sumarycznie posiada znaczący dorobek naukowy, opublikowany w wysoko notowanych anglojęzycznych czasopismach o międzynarodowym obiegu. Dorobek po obronie pracy doktorskiej znacznie się powiększył. Również podejmowana tematyka w tym czasie charakteryzuje się wzrastającym znaczeniem. Udział Habilitanta w powstawaniu prac i kreowaniu koncepcji jest szczególnie dobrze widoczna w publikacjach wybranych jako reprezentatywne dla sformułowania tez habilitacyjnych.

Dr P. Skowronek posiada szerokie zainteresowania obejmujące zarówno syntezę chemiczną jak i szeroko rozumianą analizę uzyskiwanych wyników. Ta strona analityczna dotyczy metod spektralnych i ich korelacji pozwalających na wnioskowanie o strukturze i mechanizmach przebiegu reakcji. Formułowane argumenty podbudowuje dobrym warsztatem obliczeniowym i teoretycznym. Szeroka znajomość chemii w jej nowoczesnym wydaniu, formułowanie wniosków istotnie poszerzających wiedzę w dziedzinie chemii, a ponadto umiejętność ścisłego współpracowania ze specjalistami różnych dziedzin upoważnia mnie do jednoznacznego poparcia wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego. Moim zdaniem dr Paweł Skowronek w zupełności spełnia kryteria sformułowane w Ustawie o tytule i stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 roku ze zmianami (Dz.U. z 2005 r., nr 164, poz. 1365 i Dz.U. z 2011 r., nr 84, poz. 455).



Gdańsk, 25.04.2014.