

Wydział Chemii UAM

E-mail: [borowiak@amu.edu.pl](mailto:borowiak@amu.edu.pl)

## RECENZJA

dorobku naukowego i osiągnięć naukowych **dr Elżbiety Bartoszak – Adamskiej**  
zgłoszonych do postępowania habilitacyjnego

Dr Elżbieta Bartoszak – Adamska zwróciła się do Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów z wnioskiem o wszczęcie postępowania habilitacyjnego. Do wniosku dołączyła następujące dokumenty: dyplom ukończenia studiów na Wydziale Chemii UAM, dyplom doktora nauk chemicznych, autoreferat (wersja w języku polskim i angielskim) oraz kopie czternastu publikacji [H1]-[H14], na których oparła swoją rozprawę habilitacyjną. W autoreferacie omówiła najważniejsze osiągnięcia naukowe przedstawione w tych czternastu publikacjach, ponadto przedstawiła w nim wszystkie dane niezbędne do oceny dorobku: życiorys naukowy, spis wszystkich publikacji, działalność dydaktyczną i działalność organizacyjną oraz załączyła oświadczenia współautorów publikacji stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej. Jako jednostkę organizacyjną do przeprowadzenia postępowania habilitacyjnego wskazała dr Bartoszak – Adamska Wydział Chemii UAM w Poznaniu.

Temat cyklu czternastu publikacji stanowiących podstawę habilitacji brzmi: „**Wiązania wodorowe a konformacja i aranżacja cząsteczek w kryształach organicznych**”. Wszystkie te prace zostały wykonane po uzyskaniu stopnia naukowego doktora i zostały opublikowane w latach 2000 - 2011 w dobrych czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej, a mianowicie w: *J. Mol. Struct.* (9 prac), *ChemPhysChem* (1 praca), *J. Phys. Chem.* (1 praca), *J. Phys. Org. Chem* (1 praca), *Bioorganic and Medicinal Chem.* (1 praca), *Pol. J. Chem.* (1 praca). Choć prace te są wieloautorskie, załączone oświadczenia współautorów nie pozostawiają wątpliwości, że część krystalograficzna i krystalochemiczna każdej publikacji została w całości wykonana przez Habilitantkę. Z tego też względu zajmę się przede wszystkim oceną wyników badań rentgenograficznych i krystalochemicznych, aczkolwiek każda publikacja zawiera również bardzo ciekawe, skorelowane z badaniami krystalograficznymi, wyniki badań spektroskopowych (podczerwień, NMR), a w niektórych przypadkach również wyniki obliczeń teoretycznych. Każdy z badanych związków chemicznych jest więc bardzo szeroko i wnikliwie scharakteryzowany. Należy tu wyraźnie zaznaczyć, że wielokrotnie interpretacja wyników badań spektroskopowych wspomagana jest w istotnym stopniu danymi

rentgenograficznymi, które dostarczają najpełniejszych i niepodważalnych obserwacji eksperymentalnych. W tym świetle wspomniana wieloautorskość publikacji jest rzeczą zupełnie naturalną.

W podsumowaniu niniejszego wstępu trzeba również dodać, że Pani dr Bartoszak – Adamska jest wybitnym specjalistą w dziedzinie wiązań wodorowych, stanowiących centralne zagadnienie w jej habilitacji, zajmuje się tą tematyką przez niemal całe swoje życie zawodowe.

### **Ocena merytoryczna rozprawy**

Wiązania wodorowe występują powszechnie w naturze jak i w kryształach syntetycznych związków organicznych. Chociaż podstawy teoretyczne tych słabych oddziaływań powstały jeszcze w pierwszej połowie ubiegłego wieku, wiązanie wodorowe ciągle jest przedmiotem intensywnych badań zarówno przy użyciu metod teoretycznych jak i doświadczalnych, w tym spektroskopowych, termochemicznych i dyfrakcyjnych. Dyfrakcja promieni rentgenowskich należy do tej ostatniej grupy metod i obok rozpraszania neutronów jest bez wątpienia najlepszą techniką pozwalającą scharakteryzować oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe, w tym wiązania wodorowe. Tę właśnie metodę zastosowała Habilitantka w swoich badaniach. Pewnym ograniczeniem ale jednocześnie zaletą „zamrożenia” cząsteczki w kryształ jest przyjęcie przez nią określonej konformacji, która jest skorelowana z czynnikami energetycznymi i sterycznymi, z wymogami najgęstszego upakowania oraz z wymogami symetrii. Jednym z ważnych czynników wpływających na konformację cząsteczek w kryształach są właśnie wiązania wodorowe. Stąd konformacja cząsteczki w fazie ciekłej czy gazowej, gdzie oddziaływania międzycząsteczkowe są z reguły słabsze lub zaniedbywane, może się różnić od tej w ciele stałym.

Głównym celem, jaki postawiła sobie dr Bartoszak-Adamska realizując pracę habilitacyjną, było określenie roli wiązania wodorowego w przyjmowaniu przez cząsteczki chemiczne określonej konformacji oraz aranżacji w kryształach, co zresztą zostało dobitnie ujęte w tytule rozprawy habilitacyjnej. Obiekty badań zostały ciekawie dobrane - występują w nich szerokie spektrum wiązań wodorowych, których systematyka została krótko omówiona w Autoreferacie. Są to zatem cząsteczki obojętne, jony i jony obojętne, które charakteryzują się stosunkowo dużą swobodą konformacyjną. W takich przypadkach wiązania wodorowe stanowią często istotny czynnik stabilizujący lub nawet determinujący określoną konformację.

Większość pomiarów dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na otrzymanych przez siebie monokryształach przeprowadziła Habilitantka w niskich temperaturach (100 – 140 K), co pozwoliło zmniejszyć drgania termiczne atomów w sieci kryształów i w konsekwencji uzyskać modele cząsteczek i oddziaływań międzycząsteczkowych o najwyższej

precyzji i dokładności, jakie można osiągnąć stosując sferyczny model atomu rozpraszającego promieniowanie rentgenowskie.

Główny wniosek z badań strukturalnych [H1 – H14] można podsumować stwierdzeniem, że kluczową rolę w przyjęciu określonej konformacji cząsteczek, jonów i zwitterjonów, a także w aranżacji tych elementów w sieci kryształu, odgrywają klasyczne wiązania wodorowe, a ich rola jest niezwykle zróżnicowana. Jednym z przykładów owej różnorodności jest konformacja cząsteczki o charakterze zwitterjonowym, 5,5'-dibromo-3-dietyl-aminometylo-2,2'-bifenolu, [H1], która została zdeterminowana przez utworzenie kooperatywnego antydromowego wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego  $N^+ \cdots H \cdots O^- \cdots H-O$ . Jego konsekwencją jest zahamowanie rotacji wokół centralnego wiązania chemicznego we fragmencie bifenolowym. Podobnego kooperatywnego wiązania wodorowego spodziewała się Habilitantka w kompleksie pochodnej guanidyny z 5,5'-dibromo-2,2'-bifenolem [H2], ale w strukturze sieci tego kryształu pojawiły się nieoczekiwane jony chlorkowe, które spełniły rolę konkurencyjnego akceptora wiązania wodorowego. Struktura [H1] jest szczególnie ważna, ponieważ jest ona modelem dla pomp protonowych. Natomiast struktura opisana w pracy [H2] pokazuje, jaki czynnik chemiczny, nawet niewielki, może tę funkcję zakłócić.

L-Selenometionina będąca przedmiotem pracy [H7] ma również charakter jonu obojnaczego, ale w tym przypadku struktura krystaliczna jest zdeterminowana międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi, a czynnik steryczny powoduje, że cząsteczki tego aminokwasu są upakowane w segmenty, których interfejsy hydrofilowe (polarne) i hydrofobowe są ułożone naprzemiennie. Wiązania wodorowe, które prowadzą do utworzenia dimerów, tworzą się w interfejsie polarnym. Oddziaływania międzycząsteczkowe w interfejsie hydrofobowym to przede wszystkim oddziaływania van der Waalsa.

Ciekawy przypadek został przedstawiony w strukturze opisanej w pracy [H10]. W tym związku zwitterjonowym czwartorzędowy atom azotu został zablokowany grupą metylową. Cząsteczka nie ma więc silnego donora protonu. Pozostały natomiast silne centra akceptorowe protonów w postaci grup karboksylanowych  $COO^-$ . Sieć krystaliczna stabilizuje się w tym przypadku poprzez krystalizację z cząsteczkami wody. Jest to zresztą ogólna tendencja zwitterjonów. Szczególnie interesującego przykładu zwitterjonu dostarcza struktura opisana w pracy [H12]. Zwitterjon ten został określony przez Autorów jako kation skoniugowany za pośrednictwem symetrycznego wiązania wodorowego  $O^{(\frac{1}{2})-} \cdots H^+ \cdots O^{(\frac{1}{2})-}$ . Fenomen ten, podobnie jak w cząsteczce opisanej w pracy [H10], jest skutkiem zablokowania czwartorzędowego atomu azotu grupą metylową, zaś wspomniane symetryczne wiązanie wodorowe różni strukturę cząsteczki i kryształu [H12] od struktury [H10]. Z kolei struktury [H3] i [H11] pokazują szczególny charakter zwitterjonów w kompleksach z kwasem salicylowym, cząsteczką bogatą tak w donory jak i akceptory wiązania wodorowego. W kryształach [H3] występują dwie te same jednostki strukturalne kompleksu, ale aranżacja wiązań wodorowych jest w nich różna. W każdej z tych aranżacji anionem stał się kwas salicylowy, oddając proton grupy karboksylowej grupie karboksylanowej pierwotnego

zwitterjonu N-metylomorfolino-betainy. Wskutek tego betaina straciła swój zwitterjonowy charakter, stając się klasycznym kationem. Ale ta zróżnicowana aranżacja wiązań wodorowych doprowadziła do szczególnego splatania się dwóch podsieci zgodnie z helikalną osią  $2_1$ . W [H11] kwas piperydino-3-karboksylowy zachował swój pierwotny charakter zwitterjonu również w kompleksie, jego konformacja jest stabilizowana wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym  $N^+ \cdots O^-$ . Kwas salicylowy nie ulega tutaj deprotonowaniu. Z kolei w kryształach [H8] elementy strukturalne są wynikiem utraty charakteru zwitterjonowego przez cząsteczkę kwasu 4-piperydynowego. W środowisku kwaśnym, grupa karboksylanowa została sprotonowana, a struktura krystaliczna jest stabilizowana wiązaniem wodorowym  $O-H \cdots Cl^-$  oraz wiązaniami wodorowymi między grupą amoniową i jonami  $Cl^-$ . W pracy [H13] Habilitantka odkryła rzadki przypadek struktury krystalicznej utworzonej w nietypowy sposób przez składniki chiralne, mianowicie kompleks kwasu *R/S*-piperydino-3-karboksylowego z kwasem (*2R,3R*)-winowym. Kwas winowy stosowany jest od bardzo dawna do rozdziału mieszanin racemicznych. W pracy [H13] natomiast, z powodu szczególnego usieciowania poprzez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, rozdział racematu kwasu piperydino-3-karboksylowego nie nastąpił.

Przykładem struktury, w której cząsteczki nie tworzą między sobą bezpośrednich powiązań za pomocą międzycząsteczkowych wiązań wodorowych mimo obecności silnych donorów i akceptorów wiązań wodorowych jest przypadek opisany w pracy [H5]. Aranżację cząsteczek determinują tu międzycząsteczkowe wiązania wodorowe z cząsteczkami wody i jonami bromkowymi, dzięki czemu tworzy się struktura kanapkowa (sandwiczowa). Z kolei w strukturze [H6] wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe determinują konformację kationu, natomiast duże aniony nadchloranowe tworzą własną podsieć. W jej wolnych przestrzeniach lokują się kationy organiczne.

Amid kwasu 5-fluorometylo-1- $\beta$ -*D*-rybofuranozylo-1*H*-[1,2,3]triazolo-4-karboksylowego, opisany w pracy [H14], został zsyntezowany jako potencjalny lek antywirusowy, który miałby zastąpić rybawirynę z powodu wzrastającej oporności wirusów na jej działanie. Habilitantka pokazała w pracy [H14], że cząsteczki tego związku tworzą pary poprzez związane wodorowo grupy amidowe części zasadowej cząsteczki. Jest to zasadniczo inna aranżacja niż w kryształach rybawiryny.

Nieklasyczne wiązania wodorowe  $C-H \cdots O$  to na tle innych wiązań wodorowych bardzo słabe oddziaływania. Są one jednak częstym „spoiwem” kryształów organicznych w przypadku braku silnych donorów i akceptorów. Rzadko jednak mają charakter determinujący upakowanie, zwykle inne jeszcze czynniki odgrywają rolę, na przykład oddziaływania elektrostatyczne czy zasada najgęstszego ułożenia cząsteczek. Wiązania wodorowe  $C-H \cdots O$  występują w prawie wszystkich zbadanych przez Habilitantkę strukturach [H3-H14]. W kryształach 4-*N,N*-dimetyloamino-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-onu, [H4], wiązanie  $C-H \cdots O$  ma charakter organizujący strukturę, prowadząc do utworzenia kwazicentrosymetrycznego dimeru. Obliczona energia tego wiązania jest wyjątkowo wysoka

jak dla tego typu oddziaływań. Jest to pierwszy opisany w literaturze przykład struktury krystalicznej z „silnym” wiązaniem C-H...O.

Podsumowując, prace dr Bartoszek-Adamskiej pokazują, że poznane dotąd reguły rządzące tworzeniem się wiązań wodorowych w kryształach nie są wystarczające i na ogół nie jesteśmy w stanie jednoznacznie przewidzieć aranżacji cząsteczek w kryształach, co czyni to zagadnienie fascynującym polem badawczym. Wszystkie struktury ujęte w rozprawie habilitacyjnej zostały starannie wymodelowane i udokładnione, a fakt że zostały opublikowane w czasopismach z listy filadelfijskiej świadczy o międzynarodowym uznaniu ich wartości. Rozprawa habilitacyjna dr Bartoszek-Adamskiej zasługuje na bardzo wysoką ocenę. **Całość jest spójna pod względem tematycznym i prezentuje oryginalne wyniki wnoszące istotny wkład do rozwoju wiedzy na temat roli wiązania wodorowego w aspekcie konformacji cząsteczek i ich kryształów molekularnych. Rozprawa robi bardzo dobre wrażenie, jest klarowna w zamierzeniu i konsekwentna w realizacji, a uzyskane wyniki są odkrywcze i niejednokrotnie zaskakujące.**

#### **Ocena działalności naukowej Habilitantki**

Dr Bartoszek-Adamska jest pracownikiem naukowym Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu od roku 1987, a od roku 1996 zatrudniona jest na Wydziale Chemii UAM na stanowisku adiunkta. Cała jej kariera naukowa jest związana z Grupą Badawczą prof. dr hab. Mariusza Jaskólskiego z Zakładu Krystalografii. Studia magisterskie na Wydziale Chemii UAM ukończyła z wyróżnieniem w roku 1987. W roku 1996 obroniła pracę doktorską wykonaną pod kierunkiem prof. dr hab. Mariusza Jaskólskiego, zatytułowaną „Badania strukturalne kryształów diamin alifatycznych i aromatycznych”. Praca ta została uznana przez Radę Wydziału Chemii UAM za najlepszą wśród wyróżnionych prac doktorskich obronionych na Wydziale Chemii UAM i w 2006 roku nominowana do nagrody Jego Magnificencji Rektora UAM.

Kandydatka odbyła kilka staży zagranicznych na uniwersytecie w Uppsali (Szwecja) oraz krótki staż badawczy w Ośrodku Synchrotronowym EMBL/DESY w Hamburgu (Niemcy) w roku 1999.

Dr Bartoszek-Adamska ma szczególną łatwość w nawiązywaniu współpracy naukowej zarówno z ośrodkami zagranicznymi (Szwecja, Indie, Ukraina, USA) jak i z grupami badawczymi w Polsce (jest ich kilkanaście), co zaowocowało ciekawymi wspólnymi publikacjami i to w dobrych czasopismach z listy filadelfijskiej. W moim przekonaniu jest to bardzo wartościowa cecha, decydująca dzisiaj często o światowej konkurencyjności badań naukowych i ich wyników.

Zainteresowania naukowe dr Elżbiety Bartoszek-Adamskiej związane są z wiązaniem wodorowym, co już omówiłam w ocenie merytorycznej habilitacji, a ciekawe ich przykłady są

niejednokrotnie właśnie wynikiem takiej współpracy. Przy okazji warto dodać, że Kandydatka uczestniczyła jako główny wykonawca lub wykonawca w pięciu grantach (MEN, KBN) realizowanych wspólnie ze współpracownikami.

Dorobek naukowy Habilitantki to łącznie 32 publikacje, z których 26 powstało po uzyskaniu stopnia doktora, a 29 prac zostało opublikowanych w czasopiśmie wymienionych w bazie JCR. Całkowita liczba cytowań publikacji Kandydatki wynosi według bazy *Web of Knowledge* 243, w tym 227 bez autocytowań. Indeks Hirscha według bazy *Web of Knowledge*  $h=9$ . Trzeba przyznać, że te dane scjentometryczne (pochodzące z września 2012 r.), które są przecież tylko **jednym z parametrów** oceny pracownika naukowego, są bardzo dobre. Co więcej, widać ich wyraźną tendencję wzrostową. Przegląd bazy *Web of Knowledge* z marca 2013 (a więc po upływie pół roku) daje 261 cytowań, bez autocytowań 245.

Dr Bartoszak-Adamska brała udział w wielu konferencjach naukowych krajowych i międzynarodowych prezentując wyniki swoich badań w 6 komunikatach ustnych, 1 wykładzie na zaproszenie oraz 17 plakatach na konferencjach międzynarodowych, a także w 5 komunikatach ustnych, 2 wykładach na zaproszenie oraz 15 plakatach na konferencjach krajowych. Wygłosiła również 6 wykładów na zaproszenie na innych uczelniach i ośrodkach naukowych, w tym 1 na uniwersytecie w Uppsali oraz 1 referat w jednostce macierzystej. Uczestniczyła również w kilku szkoleniach i warsztatach doskonaląc tym samym swój własny warsztat badawczy.

**Moja ocena działalności naukowej Habilitantki jest bardzo wysoka.**

### **Ocena dorobku dydaktycznego i organizacyjnego**

Jako pracownik uczelni akademickiej dr Bartoszak-Adamska uczestniczyła w organizacji i realizacji procesu dydaktycznego, prowadząc zajęcia z krystalografii, biokrytalografii, rentgenografii, krystalochemii, chemii fizycznej i chemii organicznej na różnych poziomach kształcenia (ćwiczenia laboratoryjne, ćwiczenia specjalistyczne, a także wykłady – w ramach zastępstw) i dla studentów różnych kierunków i różnych specjalności na Wydziałach Chemii oraz Biologii. Prowadzone przez nią zajęcia były zawsze bardzo wysoko oceniane przez studentów, w których opinii dr Bartoszak-Adamska jest: „kompetentna”, „świetnie przygotowana”, „zawsze gotowa do dyskusji i do pomocy”.

Warto także podkreślić działalność Habilitantki na rzecz organizacji życia naukowego. Była ona członkiem komitetów organizacyjnych czterech konferencji międzynarodowych w cyklu *Symposium on Organic Crystal Chemistry*, w lipcu 1992, sierpniu 1994, sierpniu 1997 i sierpniu 2001, a także krajowej konferencji *Kryształ Organiczne*, zorganizowanej w Poznaniu we wrześniu 1998 oraz współorganizatorką studenckich sesji naukowych na Wydziale Chemii UAM w latach 2006-2012. Zajmowała się również popularyzacją nauki, między innymi prowadziła w latach 1996-2005 zajęcia z rentgenografii i krystalografii dla uczniów szkół

średnich w ramach *Uniwersyteckich Drzwi Otwartych*. Poprzez „wychodzenie na zewnątrz” działalność ta jest niezwykle ważna w dobie konkurencji o utrzymanie dobrej kondycji Wydziału. Dr Bartoszak-Adamska jest od roku 2010 członkiem Rady Programowej Uniwersytetu Trzeciego Wieku. I tego typu działalność jest jedną z ważnych środowiskowo funkcji Uniwersytetu. W ramach Uniwersytetu Trzeciego Wieku Kandydatka wygłosiła w kwietniu 2010 w Szamotułach pod Poznaniem wykład zatytułowany *Symetria w przyrodzie, sztuce i w nauce* dla ponad 120 osób.

W 1997 roku dr Bartoszak-Adamska współorganizowała pierwsze w Polsce centrum egzaminacyjne Uniwersytetu Londyńskiego dla studiujących w trybie *distance-learning*. Przez kilka kolejnych lat przeprowadzała egzaminy na Wydziale Chemii UAM zgodnie z wymogami Uniwersytetu Londyńskiego dla uczestników kursów *Advanced Certificate*, w zakresie *Principles of Protein Structure* i *Protein Crystallography*. W ramach programu Socrates – Erasmus i współpracy z Birkbeck College Uniwersytetu Londyńskiego uczestniczyła w organizowaniu kursu „*Bioinformatics and Structural Genomics*” na Wydziale Chemii (2003), Biologii (2004), Fizyki (2005) Uniwersytetu im. A. Mickiewicza oraz na Uniwersytecie Przyrodniczym w Poznaniu (2011). Uczestniczyła również w szkoleniach dotyczących opracowania sylabusów zgodnie z wymogami Krajowych Ram Kwalifikacji (2011, 2012).

## Podsumowanie

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa habilitacyjna oraz dorobek naukowy dr Elżbiety Bartoszak-Adamskiej spełniają w zupełności wymagania merytoryczne i formalne stawiane w tym zakresie przez Ustawę. Opiniowana rozprawa habilitacyjna stanowi oryginalny i istotny wkład Autorki do rozwoju wiedzy o wiązaniu wodorowym, co szczegółowo pokazałam w omówieniu wyników Habilitantki.

Należy również wysoko ocenić ogromne zaangażowanie dr Elżbiety-Adamskiej w działalność dydaktyczną i w różnorodne formy pracy organizacyjnej służącej rozwojowi i popularyzacji nauki oraz Uczelni.

Powyższe konkluzje upoważniają mnie do wydania bardzo wysokiej oceny osiągnięć Kandydatki oraz do przedłożenia Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu wniosku o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

*Teresa Borowiał*