

Poznań, 22 kwiecień 2014r.

**Recenzja**  
**rozprawy habilitacyjnej dr Pawła Skowronka**  
**„Bez-templatowe syntezy cząsteczek makrocyklicznych i kowalencyjnych**  
**klatek molekularnych”**

Jako podstawę rozprawy habilitacyjnej, zatytułowanej „Bez-templatowe syntezy cząsteczek makrocyklicznych i kowalencyjnych klatek molekularnych”, dr Paweł Skowronek przedstawił cykl pięciu oryginalnych publikacji naukowych, w czterech z nich brał udział jako współautor (z wkładem własnym określanym jako 60% do 85%) oraz artykułu przeglądowego, jego wyłącznego autorstwa. Prace te ogłoszone zostały w latach 2005 – 2013 w czasopiśmie o wysokiej randze naukowej: *Chirality* ( 1.9 IF), *Tetrahedron: Asymmetry* (2.14 IF), *Organic Letters* (6.14 IF) oraz *Chemical Communication* (6.38 IF).

Rozprawa została opatrzona 24-stronnicowym komentarzem, w którym Autor omawia cele i wyniki realizowanych badań. Na całokształt jego dorobku naukowego składa się 25 publikacji związanych z tematyką badawczą prowadzoną na terenie Zakładu Stereochemii Organicznej, Wydziału Chemii UAM, w zespole profesora Jacka Gawrońskiego. Rezultaty badań, w których uczestniczył Habilitant prezentowane były także na krajowych i międzynarodowych konferencjach i zjazdach naukowych w postaci komunikatów i posterów. Jest on także współautorem rozdziału w serii monograficznej „*Applications in Stereochemical Analysis of Synthetic compounds, Natural Products, and Biomolecules*” (Vol. 2. Wiley 2012).

Prowadzone badania były finansowane przez siedem grantów naukowych, krajowych i międzynarodowych, w których p. Skowronek uczestniczył jako wykonawca, a w jednym jako kierownik grantu. Należy jeszcze dodać, że był dwukrotnie nagradzany przez Rektora UAM nagrodami: zespołową I i II stopnia.

Odbył także kilka długoterminowych zagranicznych staży naukowych. Jako stypendysta programu TEMPUS, będąc jeszcze studentem, spędził rok na University of Reading, w Reading, w Wielkiej Brytanii, przygotowując tam pracę magisterską, którą obronił na naszym Wydziale w 1993r. Roczny staż podoktorski odbył w 2001r w Uniwersytecie Stanu Nevada w Reno, USA, a przedtem przebywał przez 3-miesiące w Chalmers University of Technology w Goteborgu, w Szwecji.

W 1993 roku został zatrudniony jako nauczyciel akademicki na Wydziale Chemii UAM, gdzie obecnie zajmuje stanowisko adiunkta.

Podstawowym obiektem zainteresowań naukowych dr Skowronka były i są układy makrocykliczne. Badania jego wplatają się w szeroki nurt badań prowadzonych w zespole profesora Jacka Gawrońskiego, obejmujących, w najogólniejszym ujęciu, stereokontrolowaną syntezę organiczną (w tym układów makrocyklicznych) oraz zastosowania spektroskopii elektronowego dichroizmu kołowego w korelacji z technikami obliczeniowymi i danymi krystalograficznymi, do analizy subtelnej struktury związków organicznych (także układów makrocyklicznych). Te dwa nurty badawcze dają się wyraźnie zaobserwować także w badaniach opisanych przez dr Skowronka w rozprawie habilitacyjnej. Należy jednak zauważyć, że fakt ten nie znalazł należytego odbicia w tytule rozprawy, który sugeruje iż to synteza stała się podstawową dziedziną działalności naukowej Kandydata, tymczasem celem syntezy, prowadzonej wg znanych procedur, było nie tylko pozyskanie nowych związków makrocyklicznych ale przede wszystkim kompleksowe badania strukturalne i właśnie suma tych elementów stanowi istotę jego osiągnięć.

Synteza wielocłonowych związków pierścieniowych metodą cyklizacji dwufunkcyjnych pochodnych otwartopierścieniowych nie należy do zadań łatwych; komplikują ją konkurencyjne reakcje intermolekularne, które niejednokrotnie dominują nad procesami intramolekularnymi, co w konsekwencji prowadzi do niskich wydajności syntezowanych związków cyklicznych. Problem ten próbowano rozwiązywać na różne sposoby od metody wysokich rozcieńczeń, poprzez specjalnego typu aktywacje końcowych grup funkcyjnych po syntezy templatowe. Ostatnio, szerokie uznanie zyskała koncepcja *Dynamic Covalent Chemistry* polegająca na prowadzeniu cyklizacji w warunkach równowagi termodynamicznej, doprowadzając w ten sposób do produktu termodynamicznie najtrwalszego i to zwykle z wysoką wydajnością. Tę właśnie koncepcję, opartą o reakcję iminową, stosował dr Skowronek w syntezie związków makrocyklicznych. I tak w wyniku [3+3] cyklokondensacji (*R,R*)-*trans*-1,2-cykloheksanu (DACH) z dialdehydami aromatycznymi tworzyły się chiralne, nieracemiczne pochodne trianglimin o różnej wielkości pierścienia, z dobrą wydajnością, a reakcja hydrazydów kwasu winowego z aldehydem tereftalowym, bazującej także na tworzeniu wiązania iminowego C=N, doprowadziła do produktu [2+2] cyklizacji, także z dobrą wydajnością.

Cyklizacja iminowa okazała się wysoce użyteczną metodą syntezy organicznych klatek molekularnych – makrocząsteczek o usztywnionej strukturze trójwymiarowej, zawierających przestrzenie wewnątrzcząsteczkowe o zdolnościach chemisorbcyjnych, mogące posłużyć np. jako układy „gospodarz-gość” lub układy katalityczne. I właśnie w tej dziedzinie Kandydat może się pochwalić szeregiem oryginalnych osiągnięć związanych

z syntezą i strukturą, a także z mechanizmami tworzenia klatek molekularnych. Dokonał syntezy kowalencyjnej klatki molekularnej o rzadko spotykanej tetraedrycznej symetrii  $T$  w wyniku spontanicznej, jednoetapowej [6+4] cyklokondensacji DACH-u z 1,3,5-triformylobenzenem. Kolejną klatkę, o kształcie kubooktaedru, otrzymał prowadząc reakcję pomiędzy 4-*tert*-butylo-2,6-diformylofenolem i *cis,cis*-1,3,5-triaminocykloheksanem użytymi w stosunku stechiometrycznym 3:2. Ten wysoce symetryczny produkt [12:8] cyklokondensacji zawierający 24 wiązania iminowe, charakteryzował się dużą trwałością oraz ogromną przestrzenią wewnętrzną o rozmiarze  $2679\text{Å}^3$ , wypełnioną cząsteczkami wody i rozpuszczalnika.

Precyzyjne ustalanie subtelnej struktury złożonych cząsteczek organicznych, a do takich należą badane związki makrocykliczne, jest zagadnieniem trudnym, wymagającym kompleksowej analizy wielu czynników. Aby temu sprostać, Habilitant zrecznie korzystał z całego arsenału dostępnych technik badawczych, tak eksperymentalnych jak i teoretycznych, jakim dysponuje współczesna nauka. Standardowe metody spektroskopowe, stosowane do określania budowy „zwykłych” cząsteczek organicznych, uzupełniał wynikami analizy rentgenograficznej, modelowaniem molekularnym, analizą symetrii układów i wiązań. W przypadku pochodnych nieracemicznych, posługiwał się spektroskopią dichroizmu kołowego, korelując uzyskane dane eksperymentalne z wynikami obliczeń kwantowo-mechanicznych. Wiele istotnych informacji uzyskiwał z obliczeń teoretycznych dotyczące tak parametrów reakcji jak i budowy substratów czy produktów. Polegały one np. na wyznaczeniu ciepła tworzenia, obliczaniu entropii symetrii, struktury o minimum energetycznym.

W rozważaniach mechanistycznych, zastanawiając się nad istotą siły napędowej powodującą iż w prostej, jednoetapowej reakcji z udziałem wielu cząsteczek, powstaje tylko jeden produkt i to często z ilościową wydajnością, dr Skowronek przypisuje istotną rolę entropii symetrii. Wykazuje, że w jej wyniku następuje obniżenie energii cząsteczki produktu; np. w badanych przez siebie klatkach molekularnych o ok. 1.5 i 19 kcal/mol. Jest on gorącym zwolennikiem tego poglądu, a także roli symetrii w otaczającym nas świecie, czemu dał wyraz w swoim interesującym artykule przeglądowym „*Piękne cząsteczki*”. Podkreśla on też znaczenie wiązań iminowych  $C=N$  o konfiguracji *E* i wiązań wodorowych w makrocząsteczkach iminowych, dzięki którym następuje korzystne usztywnienie układu spowodowane ograniczoną możliwością zmian konformacyjnych.

Oceniając przeprowadzone badania nad związkami makrocyklicznymi, ich syntezą, strukturą i mechanizmem tworzenia, należy podkreślić biegłość z jaką dr Skowronek łączy w swych badaniach elementy klasycznej chemii organicznej z organiczną chemią

fizyczną i teoretyczną, posługując się standardowo różnego rodzaju technikami obliczeniowymi. Pozwoliło mu to na osiągnięcie interesujących wyników odnośnie planowania, oznaczania struktury i właściwości związków makrocyclicznych, zwłaszcza kowalencyjnych klatek molekularnych. Dowodzi to jego dojrzałości naukowej i zdolności do stawiania i rozwiązywania złożonych problemów badawczych, Należałoby życzyć, aby w przyszłości zainteresował się praktycznym wykorzystaniem swoich makrocząsteczek, np. jako katalizatory lub „naczynia” reakcyjne.

W podsumowaniu pragnę stwierdzić, że przedstawiony do oceny materiał dokumentujący działalność naukową dr Pawła Skowronka wskazuje na to, iż przeprowadzone badania wnoszą istotny wkład w rozwój wiedzy na temat projektowania, syntezy i oznaczania struktury makrocząsteczek organicznych, w tym także koncepcji dotyczącej roli symetrii (etropii symetrii, symetrii substratów i produktów) w procesach makrocyclizacji.

Pragnę dodać, że Kandydat posiada także doświadczenie w pracy dydaktycznej i organizacyjnej. Prowadził różnego typu zajęcia laboratoryjne (z podstawowej i zaawansowanej chemii organicznej, z syntezy związków organicznych i polimerów, z biochemii), a także proseminaria, np. z chemicznego języka angielskiego. Reprezentował nauczycieli akademickich w Radzie Wydziału Chemii UAM, sprawował rolę opiekuna roku, a obecnie pełni funkcję wydziałowego koordynatora e-learningu. Brał także udział w organizacji zjazdu PTCh i SITPCh w Poznaniu.

W moim przekonaniu, całokształt osiągnięć naukowych, doświadczenie w działalności dydaktycznej i zaangażowanie w pracach organizacyjnych dr Pawła Skowronka spełniają wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003r, i popieram wnioszek o nadanie mu stopnia naukowego doktora habilitowanego.

*Maura Rozwodomska*