

Gdańsk, 11.06.2019

Prof. dr hab. Tadeusz Połośki  
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 ze szczególnym uwzględnieniem rozprawy habilitacyjnej**

**dr Joanny Ewy Rode**

**p.t.** *Oddziaływania międzymolekularne monitorowane za pomocą spektroskopii oscylacyjnego dichroizmu kołowego*

Pani dr Joanna Rode ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego i obroniła pracę dyplomową z wynikiem bardzo dobrym uzyskując stopień magistra chemii we wrześniu 1999 roku. W 2003 r. odbyła 7-miesięczny staż naukowy w Oakland University w Rochester USA. Pracę doktorską dotyczącą reakcji cykloaddycji [2+2] kumulonów oraz spektroskopii układów o pierścieniach czteroczłonowych wykonaną pod kierunkiem prof. Jana Cz. Dobrowolskiego w Instytucie Chemii Przemysłowej obroniła z wyróżnieniem na Uniwersytecie Warszawskim w czerwcu 2006 roku. Po doktoracie została zatrudniona w Instytucie Chemii Przemysłowej na stanowisku adiunkta pozostając tam do 2013 r. a w kolejnym roku zmieniła miejsce pracy na IChO PAN oraz Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, gdzie pracuje do dnia dzisiejszego.

Na bogaty dorobek naukowy Pani dr Rode składa się 50 prac oryginalnych, które ukazały się w latach 2001–2018 oraz dwa rozdziały w monografiach. Znaczna część artykułów została opublikowana w bardzo dobrych czasopismach, takich jak *J. Phys. Chem.*, *J. Mol. Struct. (Teochem)*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *Chem. Soc. Rev.* czy *Chem. Phys. Lett.* Odzwierciedla to sumaryczny IF 146.047 oraz dobra średnia wartość 2.92 przypadająca na jedną publikację. Prace były cytowane 644 razy, a odliczając autocytowania 554 razy, co skutkuje bardzo dobrą wartością indeksu Hirscha = 15. Większość z nich, bo 31 oraz monografie zostało ogłoszone po uzyskaniu stopnia doktora; wszystkie są pracami zespołowymi, przy czym w większości z nich dr Rode jest pierwszym lub korespondencyjnym autorem. Do tego skrupulatnie wylicza swój procentowy udział w każdej z tych prac.

Ponadto, Habilitantka prezentowała swoje wyniki wygłaszając referaty na 4 konferencjach naukowych oraz biorąc aktywny udział w 30 innych konferencjach zarówno krajowych, jak i międzynarodowych. Cały dorobek jest zwarty tematycznie i sprawia bardzo dobre wrażenie. W zasadzie wszystkie publikacje dotyczą zastosowania obliczeniowych metod kwantowo-mechanicznych w rozwiązywaniu problemów spektroskopowych lub stereochemicznych. Niewątpliwie duży wpływ na karierę naukową Habilitantki wywarła współpraca z profesorami Joanną Sadlej i Janem Cz. Dobrowolskim.

Podstawę pracy habilitacyjnej stanowi 11 publikacji oryginalnych w tym dwie przeglądowe ogłoszonych w latach 2007–2018, przy czym w 7 z nich Habilitantka jest pierwszym i wiodącym autorem. Ich tematyka jest jednolita i dotyczy zastosowań spektroskopii oscylacyjnego dichroizmu kołowego (VCD) w badaniach oddziaływań międzycząsteczkowych.

Spektroskopia dichroizmu kołowego (CD) oddaje wciąż nieocenione usługi w badaniach stereochemicznych pozwalając nie tylko na określanie konfiguracji absolutnej cząsteczek, ale również, dzięki swojej czułości, na rejestrację subtelnych zmian geometrii molekularnej cząsteczek chiralnych. Ubolewać należy, że mimo to należy ona do rzadziej stosowanych i wyjątkowo niedocenianych dziedzin spektroskopii. Jeszcze rzadziej spotykane są widma chiralooptyczne w zakresie podczerwieni czyli spektroskopia VCD. Ponieważ widma w zakresie IR są znacznie bogatsze w sygnały niż widma elektronowe interpretacja wielu efektów Cottona odpowiadających przejściom oscylacyjnych pozwala z większą pewnością przypisać konfigurację i konformację badanym tą metodą cząsteczkom niż to jest możliwe w przypadku elektronowych widm CD. Warunkiem jest zastosowanie zaawansowanych metod obliczeniowych w analizie widm VCD. Pojawienie się komercyjnych spektropolarymetrów do pomiarów widm VCD oraz rozwój metod obliczeniowych pozwala mieć nadzieje na upowszechnienie tej techniki spektroskopowej.

Pani dr Joanna Rode jest jednym z nielicznych w kraju jak i na świecie specjalistów stosujących tę metodę do rozwiązywania konkretnych problemów fizyko-chemicznych. Z dużym zainteresowaniem przeczytałem jej obszerny autoreferat pozwalający skonfrontować spojrzenie teoretyka i eksperymentatora na podobne tematy. Osią jej zainteresowań są oddziaływania cząsteczek chiralnych z achiralnymi monitorowane przy pomocy VCD. W wyniku takich oddziaływań pojawiają się w widmach pasma pochodzące od oscylacji cząsteczek achiralnych, które to zjawisko Autorka nazywa transferem chiralności (chirality transfer). Nie uważam tego terminu za właściwy, chociaż używają go również inni autorzy. Cząsteczka wody czy  $\text{BF}_3$  nie stanie się chiralna w jakikolwiek sposób wiążąc się z chiralną



molekułą a to sugeruje ta nazwa. Powodem pojawienia się efektu Cottona jest redystrybucja gęstości elektronowej w  $\text{H}_2\text{O}$  czy  $\text{BF}_3$  wynikająca z wpływu otoczenia. Od dawna znane jest zjawisko pojawienia się czynności optycznej w układach achiralnych przez wpływ chiralnego rozpuszczalnika czy inkluzji w chiralnych molekułach gospodarza i najważniejszym terminem jest tu indukcja czynności optycznej czy indukowany efekt Cottona albo ICD. Owszem w przypadku cząsteczek konformacyjnie labilnych możliwe jest przyjęcie chiralnej konformacji przez wpływ otoczenia, ale tego też nie nazywałbym przeniesieniem chiralności. Ta nazwa jest właściwa i powszechnie używana dla reakcji chemicznych spotykanych w syntezie asymetrycznej czy chociażby w przegrupowaniach sigmatropowych. Takie jest moje zdanie chociaż sprawy nomenklaturowe nie są tu najważniejsze.

Jako modelowego układu do analizy oddziaływań międzycząsteczkowych, a w szczególności wiązań wodorowych, Habilitantka użyła cysteiny [H1]. W pierwszym kroku przeprowadziła analizę konformacyjną w fazie gazowej, co wymagało uwzględnienia 51 możliwych konformacji tej cząsteczki i przeprowadzenia obliczeń symulujących dla nich zarówno widma IR, jak i VCD oraz konfrontacji z widmami matrycowymi cysteiny. Kolejny krok to analiza widm VCD kompleksów 1:1 tego aminokwasu z wodą wymagająca pokonania szeregu trudności związanych z dużą liczbą możliwych struktur wynikającą z obecności czterech potencjalnych centrów tworzenia wiązań wodorowych w każdym z 50 możliwych konformerów [H2]. Ograniczenie ich liczby do kilku najstabilniejszych form pozwoliło rozwiązać problem. Ważnym rezultatem było pojawienie się w obliczonych widmach VCD sygnałów pochodzących od achiralnej cząsteczki wody. Rodzi się tutaj pytanie: na ile realistyczny jest model 1:1 Cys- $\text{H}_2\text{O}$ , a nie aminokwas otoczony wieloma cząsteczkami wody. Dużą wartość miałyby porównanie symulowanych widm z eksperymentalnymi jako weryfikacja wiarygodności obliczeń teoretycznych.

Podobny charakter mają prace Autorki dotyczące oddziaływań donorowo-akceptorowych analizowane na modelowych przykładach kompleksów na początek chiralnej sulfiniminy z  $\text{BF}_3$  [H3], a następnie chininy z  $\text{BF}_3$  [H4]. W wyniku dużego nakładu pracy wymagającego przeanalizowania wielu konformacji badanych związków (w przypadku chininy ok. 250!) uzyskano symulowane widma VCD. Tu również pojawiały się pasma charakterystyczne dla achiralnej cząsteczki  $\text{BF}_3$  pozwalające wnioskować które z potencjalnych centów donorowych oddziałuje z akceptorem i ewentualnie o geometrii powstającego kompleksu. Szkoda, że i tu brakuje odniesienia do eksperymentu, zwłaszcza w świetle pytań dotyczących wiarygodności symulowanych sygnałów VCD.

Szczerliwie rezultaty kolejnej pracy poświęconej symulacji widm VCD metioniny w fazie gazowej i roztworze wodnym są konfrontowane z eksperymentem [H7]. Autorka przeprowadziła zaawansowane obliczenia rozpatrując 1450 możliwych struktur, z których wyselekcjonowała ok. 100 stabilnych konformerów. Widma w roztworze uzyskała otaczając molekuły aminokwasu pięcioma cząsteczkami wody. Swoją drogą można podziwiać głębokie zaufanie teoretyka do rezultatów obliczeń, który zakłada, że jeśli te nie wykazują w jakimś elemencie zgody z eksperymentem to tym gorzej dla tego ostatniego. Przykład ze str. 23: skoro w obliczonym widmie dla zakresu  $1700 - 1550 \text{ cm}^{-1}$  jest kilka intensywnych pasm, a w eksperymentalnym nie ma ich wcale to „wynika to z przyczyn technicznych”.

Dyskusja oddziaływań międzycząsteczkowych oraz indukcji VCD w achiralnych molekułach w świetle współczesnych metod obliczeniowych znalazła się w dwóch artykułach przeglądowych, których Habilitantka była współautorem [H5,H6].

Praca nad tymi artykułami zainspirowała Autorkę do przeanalizowania wpływu stanu skupienia próbki na widma VCD. W szczególności współpraca z grupą prof. Kawęckiego dotycząca widm chiralnych sulfonamidów pochodnych tiofenu oraz izoindolinonów mierzonych, zarówno w cieple stałym, jak i w roztworze dostarczyła wartościowych rezultatów [H8,H9, H10]. Okazało się, że widma w stanie stałym bardzo różnią się od zmierzonych w roztworze. Analiza struktur krystalograficznych oraz uwzględnienie występującego nieuporządkowania w niektórych z nich pozwoliły uzyskać satysfakcjonującą zgodność obliczeń z eksperymentem. Praca Habilitantki nie ogranicza się do tylko do obliczania widm VCD ponieważ w przypadku wspomnianych wyżej sulfonamidów przeprowadziła symulację widm elektronowego CD [H10]. Ostatnio nawiązana współpraca z prof. Frelek dotyczy również widm ECD tym razem optycznie czynnych pochodnych chroman-6-olu, które okazały się bardzo mocno zależeć od rozpuszczalnika [H11]. Czasochłonne obliczenia kwantowo-chemiczne wykazały, że zależność ta jest rezultatem zmiennej orientacji grupy OH przy atomie C-6 chromanolu.

Podsumowując ocenę pracy habilitacyjnej Pani dr Joanny Rode pragnę stwierdzić, że tematyka badawcza realizowana przez Autorkę dotycząca symulacji widm VCD oraz analizy oddziaływań międzycząsteczkowych jest niezmiernie ważna pod względem poznawczym i stanowi poważny wkład w rozwój metod obliczeniowych w spektroskopii dichroizmu kołowego oraz zasługuje na twórczą kontynuację. Z kolei ponowne szczegółowe recenzowanie prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego Autorki nie ma sensu ponieważ wszystkie one zostały poddane merytorycznej ocenie przez recenzentów renomowanych czasopism przed akceptacją publikacji. Chociaż wszystkie są pracami



wieloautorskimi udział Habilitantki w powstaniu i koncepcji większości z nich był bez wątpienia decydujący, co potwierdzają załączone oświadczenia współautorów.

Pozostały dorobek naukowy dr Rode to 12 publikacji z okresu przed doktoratem oraz 7 ujętych w rozprawie doktorskiej, w znakomitej większości będących rezultatem współpracy z prof. Dobrowolskim oraz prof. Sadlej, jak też 18 późniejszych nieujętych w rozprawie habilitacyjnej powstałych we współpracy z wieloma autorami z kilku różnych ośrodków naukowych. Autorka daleka jest od wąskiej specjalizacji ponieważ ich zróżnicowana tematyka oscyluje pomiędzy modelowaniem reakcji chemicznych, analizą konformacyjną a symulacją widm IR, VCD i NMR. Warto w tym miejscu podkreślić, że umiejętność nawiązywania współpracy naukowej i wymiany doświadczeń z innymi ośrodkami badawczymi jest jednym z istotnych elementów oceny wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego.

Równie ważnym elementem jest umiejętność pozyskiwania środków na badania naukowe. Również i w tym względzie Habilitantka wykazała się dużą aktywnością kierując i biorąc udział w realizacji aż 10 międzynarodowych oraz krajowych projektów badawczych.

Ponadto pracując w instytutach naukowo-badawczych nie stroniła od działalności popularyzatorskiej prowadząc wykłady dla młodzieży ze szkół średnich.

**W podsumowaniu chciałbym podkreślić, że przedstawiona do recenzji rozprawa habilitacyjna w postaci cyklu jednotematycznych publikacji stanowi istotny wkład w rozwój metod obliczeniowych spektroskopii VCD a aktywność naukowa Joanny Ewy Rode, po uzyskaniu stopnia doktora, jak i cały jej dorobek naukowy odpowiada formalnym i zwyczajowym wymaganiom stawianym kandydatowi ubiegającemu się o stopień naukowy doktora habilitowanego nauk chemicznych. Na tej podstawie stwierdzam, że osiągnięcia naukowe dr Joanny Ewy Rode spełniają z naddatkiem kryteria określone w art. 16 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie Habilitantki do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.**

