

Prof. dr hab. Agnieszka Szumna
Molecular Recognition Group

tel.: +48 22 343 22 03

agnieszka.szumna@icho.edu.pl

<https://ww2.icho.edu.pl/z09/>



Instytut Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk

tel.: +48 22 343 23 20, fax: +48 22 632 66 81

Kasprzaka 44/42, 01-224 Warszawa

www.icho.edu.pl

Warszawa 01.02.2021

RECENZJA OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO ORAZ CAŁOKSZTAŁTU DOROBKU
DR. BARTOSZA SZYSZKO
W ZWIĄZKU Z JEGO WNIOSEM O NADANIE STOPNIA DOKTORA HABILITOWANEGO

Unikalne właściwości absorpcji i emisji światła, możliwości generowania różnego rodzaju jonów i rodników czynią porfiryny, porfirynoidy oraz ich pochodne grupą związków o niezwykle szerokich możliwościach zastosowań: poczynając od klasycznego zastosowania jako barwniki w biologii, poprzez wykorzystanie ich właściwości emisyjnych w mikroskopii, po bardziej złożone zastosowania wykorzystujące dynamiczną odpowiedź, jak w przełącznikach molekularnych, czy też możliwości przekazywania zaabsorbowanej energii, jak w fotochemii i fotokatalizie. Wszystkie te zastosowania bazują na interakcji porfirynoidów ze światłem widzialnym, które to światło jest naturalną siłą napędową w przyrodzie oraz stanowi niewyczerpane (przyjemniej w wyobraźalnym okresie czasu) źródło czystej energii. Z tych ważnych względów, zainteresowanie naukowe porfirynoidami nie słabnie od lat. Zaprezentowany przez dr. Szyszko cykl prac w dorobku habilitacyjnym mieści się również w tym intensywnie eksplorowanym nurcie badawczym. Wybór tematyki badawczej jest niewątpliwie słuszny, bo waga problemu jest duża, i zainteresowanie środowiska naukowego również (co przekłada się na cytowalność). Z drugiej strony jednak, taki wybór stanowi ogromne wyzwanie, bowiem konkurencja jest również duża i wiele zostało już odkryte, co czyni każde kolejne odkrycie trudniejszym. W tej konkurencyjnej dziedzinie Habilitant zdefiniował swoje osiągnięcie naukowe w oparciu o rozbudowane porfirynoidy i ich badania pod kątem przydatności dla konstrukcji układów supramolekularnych.

Sylwetka Habilitanta

Dr Szyszko wykonał pracę doktorską na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego pod opieką prof. Latosa - Grażyńskiego. Praca doktorska dotyczyła acenoporfirynoidów i zapoczątkowała wieloletnie zainteresowanie Habilitanta tą grupą związków. W ramach pracy Dr Szyszko otrzymał i scharakteryzował liczne porfirynoidy zawierające w swojej strukturze jednostki fenylenowe, naftalenowe oraz antracenowe. Wyniki jego pracy przed uzyskaniem stopnia doktora zostały opisane w 9 publikacjach, ulokowanych w bardzo dobrych czasopismach chemicznych. Dorobek ten jest imponujący zarówno jeśli chodzi o ilość publikacji, ilość zawartego w nim materiału, jak i jakość czasopism. Cieszy się również dużym zainteresowaniem w środowisku naukowym - te prace były cytowane już ponad 360 razy. Po doktoracie Dr Szyszko odbył staż na prestiżowym uniwersytecie Cambridge w niezmiernie prężnie działającej grupie prof. Nitschke, która zajmuje się chemią supramolekularną klatek molekularnych. W dobie obecnej ogromnej konkurencji na rynku pracy, już sama akceptacja kandydata na staż podoktorski takim miejscu jest niewątpliwie

dużym wyróżnieniem. Podczas stażu, Dr Szyszko zajmował się wbudowywaniem fragmentów porfirynowych od szkieletu klatek i badaniem procesów enkapsulacji różnego rodzaju gości w ich wnętrzu. Rezultatem tego stażu jest publikacja w znakomitym czasopiśmie *Nat. Communications*. Po stażu doktorskim Habilitant kontynuował badania w macierzystym zespole na Uniwersytecie Wrocławskim. Oprócz prac, które zebrał w cyklu habilitacyjnym, jest współautorem 6-ciu innych publikacji – wszystkie w bardzo dobrych czasopismach i wszystkie bliskie tematycznie prac zamieszczonych w cyklu habilitacyjnym.

Bez wątpienia przedstawione dokonania na Uniwersytecie Wrocławskim jak i doświadczenie zdobyte na Uniwersytecie Cambridge, wskazują, że Habilitant, zgodnie z wymogami ustawy, „wykazuje się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej”. Ponadto, należy zauważyć, że zaprezentowana ścieżka kariery naukowej jest modelowa – obejmuje wszystkie elementy, które są zwyczajowo uznawane za pożądane w procesie uzyskiwania samodzielności naukowej – bardzo dobry doktorat, z publikacjami w najlepszych czasopismach, staż podoktorski w jednej z czołowych grup w dziedzinie oraz zdobycie funduszy na samodzielne badania związane z habilitacją (grant SONATA, którego habilitant był kierownikiem).

Ocena dorobku dydaktycznego

Dorobek dydaktyczny Habilitanta jest niezwykle bogaty. Dr Szyszko prowadził liczne zajęcia seminaryjne i laboratoryjne dla studentów oraz zajęcia dla uczniów przygotowujących się do olimpiady chemicznej. Od 2015 roku pełni funkcję koordynatora zajęć laboratoryjnych dla specjalizacji chemia organiczna, dla których to zajęć opracował autorski program (dwa kursy, zarówno polsko- jak i anglojęzyczne), jest autorem skryptów i współautorem instrukcji do ćwiczeń. Prowadzi także wykład specjalizacyjny „Chemia organiczna szlaków metabolicznych”. Dr Szyszko zorganizował również nową pracownię dydaktyczną na Wydziale Chemii UWr – Pracownię Zaawansowanych Metod Syntezy (stworzenie koncepcji, zaprojektowanie, organizacja pracy) i objął jej kierownictwo (od 2017 roku). Wymienione osiągnięcia świadczą o ponadprzeciętnym zaangażowaniu Habilitanta w działalność dydaktyczną i organizacyjną.

Ocena osiągnięcia naukowego przedstawionego w cyklu publikacyjnym.

W skład powiązanego tematycznie cyklu publikacyjnego wchodzi 9 publikacji, w tym: 2 prace przeglądowe, 1 praca pochodząca z podoktorskiego stażu zagranicznego oraz 6 prac eksperymentalnych wykonanych w macierzystym laboratorium. W ośmiu z tych prac Habilitant jest pierwszym autorem i posiada duży wkład procentowy w rezultaty przedstawione w publikacji (60% i więcej). Dr Szyszko jest również współautorem korespondencyjnym w 7 z tych prac (wspólnie z byłym promotorem). Wspólnym motywem tych publikacji, spajającym je w tematycznie powiązany cykl, jest układ rozszerzonych porfirynoidów zawierających w swojej strukturze różną liczbę jednostek karbocyklicznych.

Swoje osiągnięcia naukowe Habilitant otworzył i zamknął pracami przeglądowymi w czołowych czasopismach chemicznych (**H2** w *Chem. Rev.* i **H9** w *ACIE*). W pracach tych, wspólnie z współautorami, zebrał i przedyskutował właściwości giętkich porifrynowidów (praca rozpoczynająca cykl habilitacyjny) oraz rozszerzonych karboporfirynoidów (praca kończąca cykl). Obydwa te przeglądy są ściśle związane z tematyką habilitacyjną i przedstawionym osiągnięciem. Zarówno

badania właściwości dynamicznych jak i modyfikacje strukturalne porfirynoidów aromatycznymi jednostkami karbocyklicznymi stanowią kluczowe zagadnienia w diskutowanych pracach eksperymentalnych.

Eksperymentalna praca **H3** przedstawia egzocykliczną modyfikację szkieletu fenatriporfiryny w celu otrzymania π -rozszerzonych azaacenoporfiryn. W odróżnieniu od większości znanych syntez rozszerzonych porfirynoidów, ścieżka syntetyczna przedstawiona w tej pracy nie bazuje na reakcji makrocyklizacji prekursorów: π -rozszerzonych fragmentów, pirolu i odpowiednich aldehydów, ale wykorzystuje egzocykliczną modyfikację makrocyklicznego substratu. Synteza wyjściowej fenatriporfiryny oraz jej utlenianie do układów typu dioxo były znane wcześniej (prace odpowiednio z 2015 i 2018 roku, niewchodzące do cyklu habilitacyjnego – swoją drogą nie rozumiem dlaczego). Unikalnym osiągnięciem Habilitanta wykazanim w pracy **H3** jest dalsze zastosowanie dioksofenatriporfiryny do reakcji z aromatycznymi *orto*-diaminami prowadzącej do π -rozszerzonych azaacenoporfiryn, oraz spektroskopowa charakterystyka serii otrzymanych produktów.

W pracy **H4** Habilitant przedstawił syntezę i charakterystykę hetero-2,7-naftiporfiryn - związków, w których jeden z pierścieni pirolu został zastąpiony układem 2,7-naftalenylowym, a kolejny odpowiednim 5-członowym pierścieniem heterocyklicznym zawierającym S, Se lub Te. Synteza tym razem została przeprowadzona w klasyczny sposób – z kluczowym etapem makrocyklizacji z udziałem 2,7-naftitripiranu. Część z tych produktów została otrzymana przez współautorów (według oświadczeń). Habilitant pełnił kluczową rolę w prowadzonych pracach, zaprojektował kluczowe syntez, nadzorował prace magistranta oraz przeprowadził charakterystykę spektralną. Habilitant określił właściwości strukturalne otrzymanych porfirynoidów, wykazał ich makrocykliczną niearomatyczność oraz nieplanarność.

W pracy **H5** Habilitant raportuje syntezę i charakteryzację kolejnego związku makrocyklicznego zawierającego tym razem 4 sprzężone jednostki pirolu oraz fragment dimetoksyfenatrenowy. Nieoczekiwanie, związek makrocykliczny okazał się być produktem dodatkowej wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji, która wprowadziła do związku makrocyklicznego układ 5 skondensowanych pierścieni o helikalnym skręcie. Dalsza reakcja tego układu doprowadziła do kolejnej cyklizacji i otrzymania związku, w którym helikalnie skręcony układ aromatyczny obejmuje aż 7 skondensowanych pierścieni. Otrzymane związki zostały wyczerpująco scharakteryzowane spektroskopowo przed Habilitanta, ich enancjomery rozdzielone, a ich właściwości wyjaśnione w oparciu o obliczenia teoretyczne (we współpracy, według oświadczeń). Cała praca **H5** pokazuje wyczerpującą strukturalną charakterystykę nowego, unikalnego helikalnego porfirynoidu, a udział Habilitanta w zaprojektowaniu i wykonaniu dużej części pracy syntetycznej i spektroskopowej jest dobrze udokumentowany.

W kolejnej pracy (**H6**) Dr Szyszko zademonstrował syntezę i charakteryzację kolejnego sprzężonego makrocykla zawierającego 4 pierścienie pirolowe i 2 jednostki dimetoksyfenatrenylowe. Otrzymany związek makrocykliczny wstępuje jako dwa konformacyjnie zablokowane izomery, w których izomeria wynika z odmiennego względnego położenia jednego z podstawników mezo-arylowych i powiązanych z tym zmian strukturalnych. Habilitant scharakteryzował spektroskopowo nowe sprzężone związki makrocykliczne, określił ich właściwości dynamiczne zarówno w formie wolnej jak i w formie kompleksów boru. Kolejne – bardzo złożone przemiany konformacyjne zachodzące pod wpływem procesów protonowania oraz

możliwości wiązania anionów przez niektóre z form - zostały bardzo dogłębnie zbadane za pomocą technik NMR i przedstawione w pracy **H7**. Zaobserwowane transformacje i właściwości poszczególnych konformerów (szczególnie ich zdolność do racemizacji) zostały wykorzystane do stworzenia systemu, w którym można w sposób dynamiczny kontrolować stereochemię. Wydaje się, że to właśnie ta publikacja, która pokazuje kunszt w planowaniu, wykonywaniu i interpretacji danych strukturalnych (szczególnie NMR) przez Habilitanta, jest jego głównym osiągnięciem. Pokazuje ona Habilitanta jako świetnego specjalistę, znakomicie przygotowanego do badań strukturalnych w roztworze. Potwierdzeniem tego faktu jest kolejna praca Habilitanta, **H8**, w której podobne procesy konformacyjne zostały zaobserwowane dla analogicznego sprzężonego związku makrocyclicznego zawierającego jednostki naftalenowe zamiast jednostek fenatrenylowych.

Wszystkie prace zawarte w cyklu habilitacyjnym jak również inne prace Habilitanta ulokowane są w najlepszych światowych czasopismach w dziedzinie chemii organicznej (*ACIE*, *JACS*, *OL* oraz czasopisma przeglądowe *Chem. Rev.* oraz *Chem. Soc. Rev.*) o wysokich współczynnikach oddziaływania. W mojej ocenie, dorobek publikacyjny Habilitanta plasuje go na najwyższym poziomie wśród habilitacji, które miałam okazję oceniać. Również inne dane scjentometryczne, takie jak liczba cytowań czy indeks Hirsha ($H=13$), są na wysokim poziomie. Nie mam wątpliwości, że Habilitant jest świetnie wykształconym chemikiem, specjalistą syntezy organicznej i spektroskopii NMR – zarówno jeśli chodzi o stronę eksperymentalną jak i o interpretację wyników. W swojej pracy zademonstrował unikalne osiągnięcie naukowe – otrzymał serię nowych porfirynoidów zmodyfikowanych jednostkami karbocyklicznymi i wyczerpująco scharakteryzował ich właściwości strukturalne. We wszystkich zebranych publikacjach uczestniczył w opracowaniu koncepcji badań, strategii syntetycznych, przeprowadzał i interpretował dane spektroskopowe oraz nadzorował pracę studentów. Zatem niewątpliwie „posiada w dorobku osiągnięcia naukowe albo artystyczne, stanowiące znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny...”, a przedstawiona praca habilitacyjna spełnia wymogi ustawy.

Chociaż zaprezentowany dorobek świadczy o wystarczającej samodzielności, dobrym warsztacie, umiejętności zdobywania funduszy i pracy ze studentami, należy również zauważyć, że główne osiągnięcie naukowe powstało na ugruntowanym polu – podobne modyfikacje porfirynoidów były badane od lat w macierzystym zespole (nawet przez samego Habilitanta podczas doktoratu). Podczas pracy habilitacyjnej Autor nie wyszedł znacząco poza ten bezpieczny obszar. Takie zachowawcze podejście uważam za główną słabość, którą akcentuję szczególnie na potrzeby Habilitanta, którego zachęcam do większego ryzyka naukowego w przyszłości. Ponadto, trudno jest mi również zgodzić się, że publikacja ze stażu podoktorskiego może być zaliczona do dorobku habilitacyjnego, zwłaszcza, że kilku współautorów deklaruje znaczący udział powstawaniu koncepcji tej pracy, a jej tematyka leży w głównym nurcie badawczym opiekuna zagranicznego stażu, który znacząco odbiega od pozostałych prac w cyklu habilitacyjnym. Do słabszych stron habilitacji należy również zagraniczna współpraca naukowa i rozpoznawalność habilitanta na arenie międzynarodowej - świadczy o tym mała aktywność konferencyjna – wśród wygłoszonych wykładów, znalazłam tylko jeden wykład na konferencji za granicą wygłoszony na zaproszenie oraz mała ilość wykonanych recenzji dla czasopism. Chociaż wymienione krytyczne uwagi nie pomniejszają samego osiągnięcia naukowego, niemniej jednak, uważam, że powinny zostać poważnie rozważone przez Kandydata, ponieważ podejmowanie ryzyka naukowego i ustanowienie

własnego zakresu specjalizacji jest szczególnie istotne do ustanowienia dobrze prosperującej grupy badawczej w przyszłości, a taki jest przecież następny krok na drodze zawodowej.

Podsumowanie

W mojej opinii, przedstawiony w postępowaniu habilitacyjnym dorobek dotyczący zarówno osiągnięcia naukowego jak i pozostałego dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego Dr. Bartosza Szyszko spełnia wymogi formalne ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”, jak również zwyczajowe wymogi dotyczące jakości dorobku naukowego i jego nowatorstwa. Dlatego, wnoszę o nadanie dr. Bartoszowi Szyszko stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych.