

Profesor dr hab. Janusz Szklarzewicz
Wydział Chemii UJ
Ul. Gronostajowa 2, Kraków

2019.06.15

Recenzja osiągnięcia naukowego
pt. „Chiralne kompleksy wanadu(V) i molibdenu(VI) z zasadami
Schiffa. Synteza, badania strukturalne i spektroskopowe
oraz aktywność katalityczna w reakcjach utleniania”
oraz całokształtu dorobku naukowego
dr Grzegorza Romanowskiego

Pan dr Grzegorz Romanowski jest pracownikiem Pracowni Chemii i Analityki Kosmetyków Katedry Chemii Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego zatrudnionym obecnie na stanowisku adiunkta. Pracę magisterską zatytułowaną „Kompleksy niklu(II), miedzi(II) i cynku(II) z oktaaryloksyfталocyjaninami” obronił w 1996 r., a stopień doktora uzyskał w 2004 r. za pracę „Nowe kompleksy Ni(II), palladu(II) i wanadu(V) z niesymetrycznymi zasadami Schiffa”. Promotorem obu prac był prof. dr hab. inż. Edmund Kwiatkowski. Jeśli chodzi o karierę zawodową, to Pan Romanowski został zatrudniony w 1996 roku jako asystent w Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemii UG a od 2004 r. jest adiunktem w tej katedrze.

Ocena osiągnięcia naukowego

W skład rozprawy habilitacyjnej wchodzi cykl 11 publikacji z lat 2008-2018, o wysokich współczynnikach oddziaływania, z sumarycznym IF = 25.714. Prace były cytowane 247 razy (219 bez autocytowań), IH = 13, w sumie wszystkie prace (również te nie wchodzące w skład osiągnięcia) były cytowane 429 razy. W pracach będących podstawą osiągnięcia Pan Romanowski z sukcesem przeprowadził syntezę 124 związków [w tym 27 z Mo(VI)], dla 9-ciu z nich rozwiązano strukturę na monokryształach. Publikacje są zdecydowanie monotematyczne, nawet Autor zawsze stara się umieścić opis 10 syntez w każdej z nich [z wyj. pozycji H7 (16), H8 (20) i H9 (7)], a układ prac jest bardzo podobny, trochę tylko zmienny w zależności od wymagań czasopisma. Prace oczywiście dotyczą różnych związków, ale są dosyć „sztamkowe”.

Wszystkie 124 związki będące przedmiotem osiągnięcia, są to kompleksy wanadu(V) i Mo(VI) a więc na najwyższych możliwych stopniach utlenienia, co daje też ich najwyższą trwałość. Jako ligandy zastosowano trójwiążące zasady Schiffa. Jako aminy użyto chiralne diaminy: 1S,2S(-)-1,2-difenylo-1,2-diaminoetan, 1R,2R(+)-1,2-difenylo-1,2-diaminoetan i R(-)-1,2-diaminopropan a jako aldehydy całą gamę pochodnych aldehydu salicylowego lub ketonów na bazie 2-hydroksybenzenu. W większości publikacji (poza H1 i H2) stosowano jednak monoaminy: S(+)-2-amino-1-propanol, S(+)-1-amino-2-propanol R(-)-1-amino-2-propanol, R(-)-2-amino-1-propanol, 1R,2S(-)-norefedrynę, R(-)-fenyloglicynol, S(+)-isoleucynol, 1S,2R(+)-2-amino-1,2-difenyloethanol – aminy te ostatecznie były podstawnikami ON donorowymi. Jest to dominujący rodzaj liganda, zarówno dla kompleksów wanadu jak i molibdenu. Tak więc ogólnie ligandy miały charakter ONN lub ONO donorowy. Nie jest dla mnie jasne (nie znajduje się to wyjaśnienie w

publikacji ani w autoreferacie), czy zasady Schiffa typu „half unit” na bazie diamin powstawały samoistnie, czy też było to wymuszane stechiometrią reakcji. Jedyne wyjaśniające zdanie „Ten dioxovanadium(V) complexes incorporating 1:1 condensation products of chiral 1,2-diphenyl-1,2-diaminoethane and aromatic o-hydroxyaldehydes...” (stosowane zarówno w publikacji H1 jak i H2) nic nie wyjaśnia, podobnie w warunkach syntezy nic nie napisano o ilości stosowanego aldehydu. Jest to jednak ciekawy problem, bo w warunkach stosowanych w publikacji H1 i H2 powinny powstawać symetryczne zasady Schiffa, jeśli takie nie powstawały to albo było to wymuszone stechiometrią reakcji albo bardziej prawdopodobne jest, że wskazuje to na problemy z koordynacją czterowiązującego liganda do wanadu. Problem jest tym bardziej ciekawy, że (jak wykazała analiza widm NMR) w roztworze kompleksy te są monomerami, podczas gdy w fazie krystalicznej są dimerami, co wskazuje albo na zmianę liczby koordynacji (wzrost) w trakcie krystalizacji, lub na koordynację rozpuszczalnika w roztworze. Szkoda, że te problemy nie zostały wyjaśnione.

W zaprezentowanych pracach, oprócz dosyć standardowych metod syntezy, widać dużą biegłość w opisie widm IR, NMR, UV-VIS, w tym widm dichroizmu kołowego. Bardzo dużo wkładu widać też w pomiarach aktywności katalitycznej badanej na standardowych substratach.

Habilitant wykazał przydatność otrzymanych kompleksów w reakcjach enancjoselektywnej sulfoksydacji wybranych modelowych siarczków organicznych do sulfotlenków. Stosowano w tych badaniach różne utleniacze (jak np. 30% H₂O₂ czy wodoronadtlenki organiczne – np. kumenu) otrzymując z dobrą wydajnością produkty. Jako osiągnięcie podane jest też zoptymalizowanie warunków reakcji utleniania modelowych alkenów (styrenu i cykloheksenu) wykazujące, że znacząca część zsyntezowanych kompleksów posiada wysoką aktywność katalityczną i selektywność w kierunku otrzymania epoksydów. Szczególnie dobre wyniki uzyskano dla utleniania siarczku fenylo-metylowego oraz benzylo-metylowego na kompleksach wanadu z zasadami Schiffa opartymi na diaminach oraz na kompleksach molibdenu. Wydaje się jednak, że enancjoselektywność nie jest jakaś szczególnie wysoka i zawsze będzie oznaczała konieczność rozdzielenia produktów reakcji. Z kolei katalityczne utlenianie styrenu, z wykorzystaniem badanych kompleksów, wykazało, że dają się osiągnąć wydajności produkcji styrenu na poziomie 80% (kompleksy wanadu i molibdenu) jednak kompleksy wanadu w większości przypadków są tutaj zdecydowanie lepsze. Dla utleniania cykloheksenu, kompleksy molibdenu są generalnie aktywniejsze (zarówno pod względem wydajności jak i selektywności), choć w obu typach związków można znaleźć porównywalnie aktywne układy.

Moje uwagi dotyczą opisów stosowanych powszechnie przez Autora. I tak już w publikacji H1, Autor nazywa swoje kompleksy wanadu „chiralnymi”. Jest to oczywista nieprawda, gdyż chiralne związki mogą występować wyłącznie w 22 grupach przestrzennych: $P_{41}-P_{43}$, $P_{4122}-P_{4322}$, $P_{41212}-P_{43212}$, $P_{31}-P_{32}$, $P_{3121}-P_{3221}$, $P_{3112}-P_{3212}$, $P_{61}-P_{65}$, $P_{6122}-P_{6522}$, $P_{62}-P_{64}$, $P_{6222}-P_{6422}$, $P_{4132}-P_{4332}$. Kompleksy opisane w pracach nie należą do żadnej z tych klas. Ligandy owszem mogą być chiralne, ale już sam rzut okiem na prezentowaną strukturę wskazuje, że mamy do czynienia z mieszaniną izomerów, nie do rozdzielania dzisiejszymi metodami. Podobnie w publikacji H2 i dalszych. Tymczasem jako osiągnięcie habilitant podaje „otrzymałem z wysoką wydajnością i czystością nowe chiralne katalizatory, tj. kompleksy wanadu(V) i molibdenu(VI) z zasadami Schiffa pochodnymi chiralnych diamin i aminoalkoholi”. W chemii organicznej podanie, że otrzymano czyste chiralne kompleksy oznacza zwyczajowo, że rozdzielono izomery optyczne. Tutaj, ze względu na fakt, że kryształy nie są chiralne, można mówić o mieszaninie izomerów. Nie są to więc w klasycznym ujęciu związki czyste. Wiadomo ponadto, że w katalizie, izomery optyczne mogą mieć różną aktywność katalityczną, również pod

tym względem uzyskane związki nie są „czyste”, a w katalizie uzyskamy uśrednioną reaktywność obu izomerów.

Nie wskazuję na błędy drukarskie w autoreferacie, bo jest ich bardzo mało (np. str. 8 „po zmieszaniu wanadan(V) trietylu z diamina” zamiast „wanadanu(V)”, jednak Autor czasem używa dziwnego tłumaczenia, np. bazy Schiffa (st. 7 druga linijka od dołu) zamiast zasady Schiffa. Podobnie zdanie (H1) „Różnice w częstotliwości drgań rozciągających V=O wskazują na różne oddziaływania i/lub różne długości wiązań tej grupy [23], dlatego różnica tylko 13 cm⁻¹ występująca dla kompleksu dioksowanadu(V) z zasadą Schiffa pochodną aldehydu 5-nitrosalicylowego i 1S,2S(-)-1,2-difenylo-1,2-diaminoetanu w porównaniu z 75 cm⁻¹ dla takiego dwurdzeniowego kompleksu (pochodnego aldehydu 4,6-dimetoksyalicylowego) sugeruje dla tego pierwszego związku znacznie mniejszą różnicę pomiędzy długościami wiązania V=O w ugrupowaniu cis-VO₂ niż 0.053(4)Å jak to wynika z analizy rentgenostrukturalnej [H1].” może być opacznie zrozumiane, że struktura pokazuje niewłaściwe długości wiązań, tymczasem Autor robi tu porównanie pomiędzy danymi dla struktury kompleksu 4 a danymi z IR dla związku 7, dla którego nie wyznaczono struktury krystalograficznej. Kolejnym punktem do dyskusji jest rozumienie liganda jako „innocent” lub „noninnocent”. Habilitant stosuje dziwne określenie: „Innocent”, czyli takie, które wpływają na niskoenergetyczne przejścia CT..” oraz „noninnocent” co oznacza, że delokalizują wydajniej gęstość elektronową w kierunku metalu”. Tymczasem w chemii koordynacyjnej zupełnie inaczej rozumie się te dwa określenia a przynajmniej ja nigdy nie spotkałem się z podejściem opisywanym przez Habilitanta.

W podsumowaniu chciałbym stwierdzić, że moja ocena osiągnięcia naukowego pana dr. Grzegorza Romanowskiego jest pozytywna. Zarówno IH, liczba cytowań czy IF są odpowiednio wysokie. Prace opisują bardzo dużą liczbę związków i zawierają bardzo szczegółową charakterystykę fizykochemiczną, włącznie z dużą liczbą rozwiązanych struktur na monokryształach. Szczególnie dużo wykonano pomiarów aktywności katalitycznej. Prace są jednak wręcz nużąco monotematyczne i generalnie uznają to za minus tego osiągnięcia. Związki posiadają typową strukturę i właściwości w tej grupie i nie widać jakiegoś szczególnego przełomu czy w jakiejś nietypowej strukturze krystalicznej czy w wyjątkowo dobrej aktywności katalitycznej. Są raczej etapem i przyczynkiem w badaniach tej grupy kompleksów. Również sumaryczny IF wszystkich prac Habilitanta (43.698) nie jest jakiś imponująco wysoki.

Ocena pozostałych osiągnięć naukowych, dydaktycznych i organizacyjnych

Dr Grzegorz Romanowski aktywnie bierze udział w badaniach naukowych, nie tylko jako wykonawca w projektach ale i jako kierownik. Są to takie granty jak: grant promotorski KBN nr 7 T09A 132 20 (2003), główny wykonawca, „Nowe kompleksy wanadu(V), niklu(II) i palladu(II) z niesymetrycznymi ligandami.”, grant MNiSW nr N N204 0355 33 (2007), kierownik; „Synteza, charakterystyka spektroskopowa, struktura i własności katalityczne optycznie czynnych kompleksów wanadu(V) z zasadami Schiffa.”, grant MNiSW nr N N204 152836 (2009), wykonawca; „Opracowanie zależnych od temperatury oraz siły jonowej roztworu efektywnych potencjałów oddziaływań łańcuchów bocznych reszta aminokwasowych do pola siłowego UNRES do symulacji abinitio foldingu białek.”, grant NAWA nr PPN/BIL/2018/1/00008 w ramach wymiany bilateralnej naukowców pomiędzy RP a RFN na projekt „Nowe chiralne homogeniczne i heterogeniczne katalizatory oparte na kompleksach wanadu z zasadami Schiffa.” To również 8 grantów Wydziałowych na badania własne.

Pan Romanowski współpracuje z Instytutem Chemii Fizycznej PAN, Wydziałem Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu oraz Wydziałem Chemii Uniwersytetu

Wrocławskiego. W 2008 r. nawiązał współpracę z prof. Winfriedem Plassem z Instytutu Chemii Analitycznej i Nieorganicznej Uniwersytetu Friedricha Schillera w Jenie, a w 2009, 2012 i 2015 r. odbył tam staże w ramach programu DAAD. W 2010 r. uzyskał dofinansowanie (na lata 2011-12, 2013 i 2016) na wymianę studencką do w/w Instytutu co pozwoliło na wysyłanie studentów na staże zagraniczne. W roku 2012 rozpoczął także współpracę z dr hab. Aleksandrą Dąbrowską, prof. UG i dr. Jaromirem Kirą z Wydziału Chemii UG w projektach dotyczących badań potencjometrycznych, spektroskopowych i teoretycznych nad równowagami pomiędzy jonem oksowanadu(IV) a azydocukrami oraz równowagami pomiędzy jonem srebra(I) a eterami koronowymi z antrachinonem. Efektem tej ostatniej współpracy są dwie publikacje: „Spektroskopia NMR jako metoda określenia struktury anomerów 3-amino-2,3-dideoksy-D-heksopiranozydów etylu”, A. Dąbrowska, G. Romanowski, A. Barabaś, A. Kawecka, A. Chylewska, L. Chmurzyński, *Na pograniczu chemii i biologii*, 31 (2013) 161-166. oraz „3-azydo-2,3-dideoksy-D-heksopiranozydy n-propylu jako ligandy w reakcjach kompleksowania jonów VO²⁺: rozważania teoretyczne”, A. Barabaś, J. Kira, G. Romanowski, A. Chylewska, L. Chmurzyński, A. Dąbrowska, *Na pograniczu chemii i biologii*, 33 (2014) 207-214. Jeśli chodzi o wystąpienia konferencyjne po doktoracie to jest to 11 wystąpień w tym 3 zagraniczne (2 w Portugalii i jedno w Niemczech). Działalność naukowa, to również aktywny udział na zaproszenie w recenzowaniu publikacji naukowych (54 recenzje).

Za swoją działalność naukową po doktoracie, Pan dr. Romanowski uzyskał w 2014 roku Nagrodę Zespołową Rektora UG, III stopnia, za cykl publikacji dotyczących charakterystyki oddziaływań międzycząsteczkowych w roztworze oraz na granicy faz powierzchni materiałów oraz związków organicznych.

Jeżeli chodzi o działalność organizacyjną, to w 2009 r. został Pełnomocnikiem Dziekana Wydziału Chemii UG ds. Wymiany Zagranicznej Studentów i Doktorantów oraz wydziałowym koordynatorem programu Erasmus. Był członkiem Zespołu ds. zapewniania jakości kształcenia (2011-2015), jest (od 2013 r.) koordynatorem wydziałowym programu krajowej mobilności studentów i doktorantów MOST oraz (od 2016 r.) Pełnomocnikiem Dziekana Wydziału Chemii UG ds. wymiany zagranicznej studentów wyjeżdżających.

Działalność dydaktyczna to wykłady, konwersatoria i zajęcia laboratoryjne z przedmiotu Analiza Instrumentalna dla studentów kierunku Chemia studiów II stopnia, wykłady z Analizy Instrumentalnej dla studentów stacjonarnych kierunku Biologia Medyczna, Bezpieczeństwo Jądrowe i Ochrona Radiologiczna oraz dla studentów niestacjonarnych kierunku Chemia. Pan Romanowski prowadzi też zajęcia laboratoryjne dla studentów zagranicznych przyjeżdżających w ramach programu ERASMUS, a od roku 2018 także wykłady i seminaria. Ponadto, w roku 2011 prowadził wykłady, seminaria i ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu Analizy Substancji Chemicznych dla studentów studium podyplomowego „Ocena ryzyka dla nowych substancji chemicznych w kontekście europejskiego systemu REACH”. Szczegółowe tytuły prowadzonych ćwiczeń laboratoryjnych to: Chemia analityczna dla I-go i II-go roku Chemii, Ochrony Środowiska oraz Agrochemii (studia stacjonarne I stopnia); Chemia analityczna II dla II-go roku Chemii (studia stacjonarne I stopnia); Chemia ogólna i analityczna dla I-go roku Biologii (studia stacjonarne I stopnia); Metody analizy ilościowej dla II-go roku Chemii (studia stacjonarne I stopnia); Podstawy metod elektroanalitycznych dla II-go roku Chemii (studia stacjonarne I stopnia); Analiza instrumentalna dla I-go roku Chemii (studia stacjonarne II stopnia), I-go roku Chemii (studia zaoczne II stopnia) oraz dla studentów zagranicznych w ramach programu ERASMUS+; Analiza Instrumentalna w chemii dla III-go roku Bezpieczeństwa Jądrowego i Ochrony Radiologicznej (studia stacjonarne I stopnia); Surfaktanty dla II-go roku Chemii (studia stacjonarne I stopnia) oraz

Analityka substancji chemicznych dla studentów studiów podyplomowych „Ocena ryzyka dla nowych substancji chemicznych w kontekście europejskiego systemu REACH”. Działalność dydaktyczna to również cykle wykładów na zagranicznych uczelniach dla studentów i doktorantów, tj. na Uniwersytecie Friedricha Schillera w Jenie (Niemcy), w Bradford College University Centre (Wielka Brytania) czy na Uniwersytecie w La Lagunie (Hiszpania) (w sumie 11 wykładów na zaproszenie). Do działalności na pograniczu dydaktyki i działalności organizacyjnej zaliczyłbym popularyzację nauki: wystąpienia konferencyjne - T. Pluciński, G. Romanowski „Modele fizyczne w dydaktyce chemii”, XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk, 2006, T. Pluciński, G. Romanowski „Przydatne dydaktyczne demonstracje chemiczne”, XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk, 2006 oraz Warsztaty dla dzieci i młodzieży w ramach X Bałtyckiego Festiwalu Nauki, p.t. „Mały ekolog w laboratorium”, Gdańsk, 2012.

Bardzo aktywna działalność naukowo-dydaktyczna to również opieka na 7-ma pracami dyplomowymi i 20-ma pracami magisterskimi. Ogólnie muszę stwierdzić, że działalność dydaktyczna Habilitanta jest bardzo znacząca i ponadprzeciętna.

Podsumowanie

W podsumowaniu stwierdzam, że przedłożony zbiorczo cały dorobek naukowy jest znaczący. Publikacje stanowią zwartą całość dobrze zaplanowaną i zrealizowaną, choć bardzo monotematyczną. Pan dr Romanowski posiada wysokie kwalifikacje naukowe, ma swoją ustaloną ścieżkę badawczą potwierdzoną licznymi publikacjami i cytowaniami prac. Prowadzi aktywną współpracę na forum krajowym i zagranicznym i potrafi zdobywać środki na swoje badania. Jest więc dojrzałym i odpowiedzialnym naukowcem. Przedstawione dalsze plany badawcze wskazują na dojrzałość badawczą habilitanta. Działalność organizacyjna a zwłaszcza działalność dydaktyczna zasługują na wyróżnienie.

Uważam, że dorobek Pana dr Grzegorza Romanowskiego spełnia warunki wymagane do dorobku habilitacyjnego w myśl Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 1 września 2011, w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego (Dz.U. nr 196, poz. 1165); **Wnioskuje o dopuszczenie Pana dr Grzegorza Romanowskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.**

Prof. dr hab. Janusz Szklarzewicz