

Prof. dr hab. Leszek Z. Ciunik
Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
Tel. 71 375 7239
e-mail: leszek.ciunik@chem.uni.wroc.pl

Wrocław, dnia 10 października 2016 r.

Ocena dorobku naukowego rozprawy habilitacyjnej pt. *Charakterystyka wiązań chemicznych i oddziaływań niekowalencyjnych w oparciu o teoretyczny i/lub eksperymentalny rozkład gęstości elektronowej* pani dr Lilianny Chęcińskiej z Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego

Ocena formalna

W związku z otwartym na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego przewodem habilitacyjnym pani dr Lilianny Chęcińskiej zatrudnionej na etacie adiunkta w Katedrze Chemii Teoretycznej i Strukturalnej tegoż Wydziału, otrzymałem do recenzji zestaw dokumentów zgodny z Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30 października 2015 r. (dz. U. 2015, poz. 1842 z dnia 10 listopada 2015 r.).

Pani dr Lilianna Chęcińska ukończyła studia chemiczne na Uniwersytecie Łódzkim w 1999 r. po przedłożeniu pracy dyplomowej zatytułowanej *Oznaczenie i udokładnienie modelu próbnego struktury kryształu kompleksu monoestru fenyloвого kwasu tryfenylofosfoniometanofosfonowego z fenolem metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej* wykonanej w Zakładzie Krystalografii i Krystalochemii Wydziału Fizyki i Chemii UŁ pod kierunkiem dra Tomasza Olszaka. W tym samym roku rozpoczęła także studia doktoranckie. W 2003 r. przedłożyła Radzie Wydziału UŁ rozprawę doktorską pt. *Struktura cząsteczek i kryształów nowych pochodnych N,N'-podstawionego fosforylowanego tiomocznika* wykonaną pod opieką prof. dr hab. Marii Bukowskiej-Strzyżewskiej (PŁ). Od tego też roku jest zatrudniona na etacie adiunkta w Katedrze Chemii Teoretycznej i Strukturalnej Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego.

Ogólny dorobek naukowy pani dr Lilianny Chęcińskiej obejmuje 35 publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej oraz 7 raportów strukturalnych o sumarycznym współczynniku wpływu ok. 89 z czego po doktoracie opublikowała 32 artykuły i 7 raportów. Wyniki badań prezentowała również na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych w formie 44. komunikatów, 6. referatów (dwa wygłoszone samodzielnie) oraz na seminariach naukowych w Polsce i za granicą: na Uniwersytecie w Berlinie (FU Berlin), Getyndze, Poznaniu, Łodzi i Bremie. Powyższe informacje uzupełniają parametry bibliometryczne takie jak 319 cytowań (bez autocytowań), obecnie wg recenzenta 335 cytowań oraz indeks Hirscha 11 (w chwili pisania recenzji 12). Badania naukowe realizowała jako wykonawca uczestnicząc w dwu projektach badawczych: (1) *Charakterystyka konwencjonalnych i niekonwencjonalnych wiązań wodorowych w strukturach krystalicznych związków organicznych - badania rentgenograficzne, obliczenia ab initio, analiza topologiczna w oparciu o teorię Badera* (KBN, 2004-2007), (2) *Kompleksy srebra(I) z pochodnymi imidazolu i pirydyny - synteza, charakterystyka strukturalna, aktywność mikrobiologiczna i cytotoksyczna* (NCN, 2015-2018) oraz jako kierownik i wykonawca w grantach pomiarowych z ośrodka synchrotronowego Hasylab/DESY, Hamburg, Niemcy (2007-2012) i grantie obliczeniowym z ACK Cyfronet AGH, Kraków.

Na dorobek habilitacyjny składa się cykl 8. oryginalnych artykułów opublikowanych w takich czasopismach jak: *Chemical Physics* (IF 1,652), *Organic & Biomolecular Chemistry* (IF 3,562), *Carbohydrate Research* (IF 1,929), *Chemical Communications* (IF 6,834), *Acta Crystallographica B* (IF 2,184), *CrystEngComm* (IF 4,034), *ChemPhysChem* (IF 3,419) i *Molecules* (IF 2,416) o sumarycznym współczynniku wpływu ok. 26 i liczbie cytowań 89.

Wkład Habilitantki w badania naukowe oraz przygotowanie poszczególnych artykułów, wg oświadczeń współautorów, nie pozostawia wątpliwości co do Jej wiodącego udziału. Wprawdzie w pracy H8 z 2016 r. wynosi on tylko 20% (wg oświadczenia wkład Habilitantki w powstanie tej pracy polegał na zainicjowaniu projektu badawczego obejmującego m.in. obliczenia kwantowo chemiczne, wykonanie wszystkich eksperymentów i obliczeń krystalograficznych oraz obliczeń teoretycznych. Ponadto uczestniczyła w

interpretacji wyników oraz współtworzyła manuskrypt – wg recenzenta podany procentowy udział Habilitantki jest wobec powyższego oświadczenia znacznie zaniżony) to w pozostałych artykułach waha się od 65 do 80%. W 6 publikacjach pani dr Lilianna Chęcińska była pierwszym autorem, w 3 artykułach autorem korespondencyjnym.

Habilitantka odbyła szereg staży zagranicznych. Najdłużej bo 8 miesięcy przebywała na stażu podoktorskim w zespole prof. Petera Lugera na Wydziale Chemii w FU Berlin (2005/2006). Ponadto odbyła dwumiesięczne staże na Wydziałach Chemii Uniwersytetów w Getyndze (2010) i w Bremie (2014). W latach 2006-2012 spędziła łącznie 56 dni w ośrodku synchrotronowym Hasylab/DESY w Hamburgu wykonując pomiary dyfraktometryczne kryształów.

Pani dr Lilianna Chęcińska prowadziła różnorodne wykłady: z krystalografii, monograficzne, specjalizacyjne, seminaria i konwersatoria z chemii teoretycznej dla studentów studiów licencjackich i magisterskich na kierunku chemia, była opiekunem prac licencjackich (6) i magisterskich (10).

Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego.

Pani dr Lilianna Chęcińska za swe osiągnięcia naukowe uzyskała nagrodę zespołową Ministra Zdrowia (2005) oraz siedmiokrotnie nagrody zespołowe Rektora Uniwersytetu Łódzkiego za cykle publikacji.

Ocena badań naukowych

Twórcy rentgenowskich metod dyfrakcyjnych już na początku XX w. zdawali sobie sprawę, że ta, wówczas nowa, metoda badawcza może dostarczyć informacji o rozkładzie gęstości elektronowej w monokryształach. Na przeszkodzie stał wówczas niski poziom techniki pomiarów intensywności promieni dyfrakcyjnych. Sytuacja zaczęła się powoli zmieniać na przełomie lat 60/70-tych XX w. gdy w USA rozpoczęto wykonywać pomiary niskotemperaturowe na dyfraktometrach automatycznych. Opracowywano wówczas pierwsze procedury pomiarowe uzyskując spektakularne wyniki. Równolegle rozwijały się teoretyczne metody obliczeniowe co umożliwiała porównywanie wyników eksperymentalnych z przewidzianymi teoretycznie. Dalsze lata to systematyczne rozwijanie metod eksperymentalnych i teoretycznych. Towarzyszyło temu szerokie upowszechnienie metod do czego przyczynił się bardzo w latach 1990-tych zespół prof. Petera Lugera z FU Berlin, który propagował stosowanie pomiarów synchrotronowych do celów analizy rozkładu ładunku oraz upowszechnił program XD dra Tibora Koritsanszky'ego i wsp. do krystalograficznych obliczeń precyzyjnych map gęstości elektronowej z wykorzystaniem metod multipolowych. Dlatego nie dziwię się, że pani dr Lilianna Chęcińska swój pierwszy staż podoktorski spędziła w zespole prof. Petera Lugera. Był to wówczas jeden z najlepszych w Europie zespołów badawczych zajmujących się analizą rozkładu ładunku w kryształach. Sadzę, że Habilitantka przyjechała tam już dobrze przygotowana do pracy w laboratorium rentgenowskim ponieważ pierwsze prace wykonywała podczas studiów magisterskich i doktoranckich. Interesowała się również problemami teoretycznymi.

W 2006 r. opublikowała pierwszy artykuł **H1** (80% udział Habilitantki) z serii prac habilitacyjnych charakteryzujący wiązania wodorowe F-H...F-C oraz wpływ hybrydyzacji atomu węgla na właściwości akceptorowe fluoru. Jednym z ciekawszych wniosków na który chciałbym zwrócić uwagę jest „wpływ podstawnika fluorowego: energia wiążąca badanych kompleksów maleje wraz ze wzrostem liczby atomów fluoru bezpośrednio związanych z atomem węgla w cząsteczce akceptora, przykładowy szereg dla fluoropochodnych metanu: H_3C-F , H_2FC-F , HF_2C-F , F_3C-F ...” Aż szkoda, że w artykule nie zauważono, że ten efekt podstawnikowy jest niczym innym niż znanym w chemii organicznej tzw. *efektem anomerycznym* (A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer-Verlag, Berlin 1983) z czego wynika, że siła wiązania wodorowego może zależeć od wielkości efektu anomerycznego. Byłby to istotny wniosek natury chemicznej przekładający się na określone właściwości związków w roztworach. To oczywiście w żaden sposób nie umniejsza znaczenia uzyskanych wyników, które zaliczam do ważnych i interesujących. Być może analogiczne zjawiska towarzyszą zmianom efektu anomerycznego w innych grupach związków chemicznych i innych akceptorach wiązań wodorowych, czego niestety nie znajdziemy w tej publikacji.

Druga publikacja **H2** (75% udział Habilitantki) rozwiązuje szereg technicznych problemów jak odtwarzalność i przenaszalność właściwości topologicznych umożliwiających rozwijanie baz pseudoatomów co jest pomocne w modelowaniu makrocząsteczek. Do odpowiednich wniosków doprowadziły wysokorozdzielcze badania rentgenowskie tripeptydów. Niestety, w dyskusji dotyczącej tych problemów zabrakło mi trochę informacji o analogicznych pracach innych autorów, np. prof. W. A. Sokalskiego z Politechniki Wrocławskiej (P. Kędzierski, W. A. Sokalski, *Analysis of the transferability of atomic multipoles for amino acids in modeling*

macromolecular charge distribution from fragments, *J. Comp. Chem.* 22 (2001) 1082-1097) w której przedstawiono wyniki obliczeń dla wszystkich naturalnych aminokwasów oraz symetrycznych cyklicznych heksapeptydów.

Trzecia publikacja **H3** (70% wkład Habilitantki) powstała z potrzeby uporządkowania wiedzy dotyczącej sacharozy. Jest to w pewnym sensie zrozumiałe – prof. Peter Luger przez wiele lat, w celach dydaktycznych badał tę strukturę ze studentami w ramach kursu krystalografii (30 lat temu recenzent również wykonywał takie pomiary na potrzeby dydaktyczne w Arbeitsgruppe Luger). Większa siła wiązania wodorowego O1'-H10'...O2 od wiązania O6'-H60'...O5 o czym wspomina Habilitantka w Autoreferacie, jest z chemicznego punktu widzenia oczywista – dobrze, że wyniki teoretyczne to potwierdzają. Podobnie ma się z rozkładem gęstości elektronowej w obszarze anomerycznym cząsteczki sacharozy, który jest zgodny z odpowiednim wydłużeniem i skróceniem wiązań C-O.

Kolejna, czwarta publikacja **H4** (65% wkład Habilitantki) dotyczy międzycząsteczkowych oddziaływań niekowalencyjnych w trifluorometylowej pochodnej fullerenu, $C_{60}(CF_3)_{12}$. Jednym z ciekawszych wyników są kontakty pomiędzy niepodstawionymi grupami $-CF_3$ pierścieniami sześciocłonowymi o odległościach w zakresie oddziaływań stakingowych oraz kontaktami C...C ok. 3,1 Å. Co więcej, tak oddziaływujące ze sobą cząsteczki układają się w kolumny zorientowane wzdłuż najkrótszej stałej sieciowej c co oznacza, że oddziaływania te mają charakter przyciągający i zdaniem recenzenta decydują o powstawaniu kryształu. Otrzymanie odpowiednich kryształów do badań wysokorozdzielczych świadczy o dużych umiejętnościach eksperymentatorów. Obliczona powierzchnia Hirshfelda umożliwiła identyfikację oddziaływania, interesujący okazał się obliczony rozkład ładunku w cząsteczce.

Piąty artykuł **H5** (70% wkład Habilitantki) charakteryzuje oddziaływania niekowalencyjne w oparciu o eksperymentalny i teoretyczny rozkład gęstości elektronowej w kryształach pochodnych izoindolu. Scharakteryzowano słabe oddziaływania międzycząsteczkowe C-H...O, C-H... π , π - π oraz kontakty H...H. Określono udziały kowalencyjne i elektrostatyczne w poszczególnych kontaktach.

W artykule **H6** (80% wkład Habilitantki) dokonano porównania modelu multipolowego z rozkładem gęstości elektronowej z udokładniania funkcji falowej. Rezultaty badań umożliwiają polepszenie badań krystalograficznych. W pracy zaproponowano stosowanie tzw. modelu reprezentacji bazowej, uzyskanego z udokładniania funkcji falowej tzw. *X-ray wavefunction refinement* do badań eksperymentalnej gęstości elektronowej trzech pochodnych mocznika. Autorzy wykazali znacznie lepszą jakość uzyskanych wyników dla modelu reprezentacji bazowej aniżeli dla popularnej metody uwzględniającej asferyczne pseudoatomy z modelu multipolowego na co wskazują mapy szczytkowe gęstości elektronowej oraz wszystkie wskaźniki rozbieżności. Tę publikację zaliczyłbym do prac fundamentalnych dla tej metody badawczej. Przedstawiono w niej wszystkie etapy obliczeń i badań. Może stanowić wzorzec w postępowaniu dla innych badaczy. Nic dziwnego, że opublikowano ją w tak renomowanym czasopiśmie jak *Chemical Communication*. Należy podkreślić, że udział Habilitantki na powstanie tego artykułu był bardzo duży.

Kolejne dwie publikacje są kontynuacją obliczeń z wykorzystaniem udokładniania funkcji falowej. W pracy **H7** (70% wkład Habilitantki) określano parametry Lokalizowalności Elektronowej (ELI-D) dla trzech difluoroboranów. Parametry te obliczono dla cząsteczek w fazie gazowej po optymalizacji geometrii oraz dla modelu teoretycznego zgodnego z geometrią krystalograficzną. Jako osiągnięcie Habilitantka wskazuje uzyskanie parametrów ELI-D z funkcji falowej dopasowanej do danych rentgenowskich. **H7** to trzeci artykuł dostępny w literaturze prezentujący możliwości nowej metody.

Ostatni artykuł **H8** objęty rozprawą habilitacyjną, w którym Habilitantka ma najmniejszy, bo 20% udział, dotyczy struktury elektronowej flawononu i jego kompleksu z palladem(II). Eksperymenty krystalograficzne i obliczenia teoretyczne wykonano analogicznie jak w poprzednio opisanym artykule **H7**. W tym miejscu chciałbym ponownie zwrócić uwagę, że akceptując oświadczenie Habilitantki oraz pozostałych Autorów, należy Jej 20% udział w powstaniu artykułu uznać za nie adekwatny do rzeczywistego wkładu w powstanie artykułu. Moim zdaniem jest on mocno zaniżony. Analiza tytułu publikacji *New Look on 3-Hydroxyimino flavanone and Its Palladium(II) Complex: Crystallographic and Spectroscopic Studies, Theoretical Calculations and Cytotoxic Activity* oraz jej treść wskazują, że co najmniej połowa artykułu dotyczy wyników uzyskanych przez Habilitantkę. Potwierdzają to również badania przez Nią wykonywane, które miały częściowo charakter nowatorski podczas gdy pozostałe, jak synteza, interpretacja badań spektroskopowych czy aktywności biologicznej miały charakter badań rutynowych. Jeżeli uwzględnimy informację, że była inicjatorem badań – jestem głęboko przekonany o błędzie w ocenie wkładu intelektualnego i wkładu pracy Habilitantki w powstanie tego artykułu.

Podsumowując tę część Autoreferatu można stwierdzić, że dr Lilianna Chęcińska w ostatnich latach nawiązała współpracę z najlepszymi ośrodkami europejskimi, w których poznała najbardziej zaawansowane metody eksperymentalne i teoretyczne umożliwiające precyzyjną charakterystykę rozkładu gęstości elektronowej w kryształach i cząsteczkach. Potwierdzeniem tego są wyniki badań przedstawione w ośmiu artykułach H1 – H8. Badania przez Nią prowadzone dotyczą fundamentalnych problemów chemii – rozkładu ładunku oraz natury oddziaływań międzycząsteczkowych i wiązań w związkach chemicznych.

Inne badania

Pani dr Lilianna Chęcińska współpracuje głównie ze stałą grupą współpracowników. Zazwyczaj uczestniczy w interdyscyplinarnych badaniach wykorzystując w nich swą wiedzę krystalograficzną. Badania obejmują związki koordynacyjne palladu, platyny, rutenu, srebra, miedzi i innych metali oraz związki organiczne w ramach szeroko zakrojonych poszukiwań nowych środków antybakteryjnych i cytotoksycznych. Badania te są realizowane we współpracy z zespołem prof. Justyna Ochockiego i finansowane aktualnie przez grant NCN.

Uwagi końcowe

Przedstawiony mi do oceny dorobek naukowy świadczy, że pani dr Lilianna Chęcińska rozwija własną tematykę badawczą. Wykazała się sporymi zdolnościami w zakresie trudnych technik eksperymentalnych oraz obliczeń teoretycznych, interpretuje wyniki badań strukturalnych, jest również organizatorem badań umiejącym nawiązywać współpracę naukową. Świadczy to o Jej samodzielności w prowadzeniu badań. W tym miejscu jeszcze raz warto podkreślić fakt, że Jej publikacje mają charakter fundamentalny. Uważam, że wyrasta na jednego z liderów wysokorozdzielczych badań krystalograficznych w Polsce.

Stwierdzam, że pani dr Lilianna Chęcińska spełnia ustawowe wymagania (Ustawa z dnia 14 marca 2003 O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki; Dz. U. z 2003 r., nr 65, poz. 595) stawiane kandydatom podczas ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych, w dyscyplinie – chemia. W związku z tym stawiam wniosek o dopuszczenie Jej do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

