

Recenzja wniosku dr Michała Rachwalskiego o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Dr inż. Michał Rachwalski z Katedry Chemii Organicznej i Stosowanej Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego kieruje wniosek do Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego. Jako osiągnięcie naukowe poddawane ocenie proponuje „Chiralne połączenia azirydynowe jako wysoce wydajne katalizatory wybranych reakcji syntezy asymetrycznej”. Osiągnięcie zostało zaprezentowane w cyklu 6 prac ogłoszonych w 2013, w *Tetrahedron: Asymmetry* (IF = 2,115), znanym czasopiśmie publikującym prace stereochemiczne. Publikacjom przedstawionym do oceny towarzyszy komentarz łączący całość rozprawy. Ułatwia on, niewątpliwie, śledzenie kolejnych kroków Habilitanta w wyjaśnieniu przebiegu badanych reakcji.

Jedna z prac jest monoautorska, w pozostałych pięciu Habilitant jest autorem do korespondencji, a jego udział waha się od 20 do 70%. Odpowiednie oświadczenia potwierdzające udziały współautorów publikacji zostały dostarczone i nie budzą żadnych wątpliwości. Można domniemywać, że kluczową osobą obok Habilitanta jest prof. Stanisław Lesiak, który swój udział w pracach stanowiących podstawę wniosku ocenia tylko na 10 – 20%. Figuruje on jednakże jako współautor prac nad azirydynami jeszcze z przełomu lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych ubiegłego wieku, zatem współpraca z nim i jego doświadczenie były dla Habilitanta zapewne bardzo pomocne.

Niewątpliwie tematyka badawcza dr Rachwalskiego wypływa z doświadczeń jego pracy w centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, a także kierunków uprawianych w Uniwersytecie Łódzkim przez zespół prof. R. Bartnika i prof. St. Lesiaka. Warto podkreślić, że tematyka habilitacji dr Rachwalskiego jest wyjątkowo spójna i ogłoszona nie tylko w ciągu jednego roku, ale również w tym samym czasopiśmie. Dla mnie, recenzenta wielu rozpraw habilitacyjnych, jest to sytuacja wyjątkowa, nie tylko ze względu na czas i miejsce ogłoszenia wyników, ale przede wszystkim, ponieważ świadczy o zaplanowaniu tematu habilitacji przed jej rozpoczęciem, a więc o niekwestionowanej samodzielności naukowej wnioskodawcy.

W ogromnej większości przypadków recenzowanych przeze mnie habilitacji odnosiłem wrażenie, że temat rozprawy był precyzowany po zgromadzeniu materiału doświadczalnego i opublikowaniu prac, często po uzgodnieniach z dotychczasowym przełożonym. Moja uwaga nie oznacza, że dr Rachwalski jest pionierem badań nad wpływem reszty azirydyny na przebieg reakcji chemicznych. Szczególne właściwości tomu azotu azirydyn do tworzenia trwałych kompleksów z halogenkami cynku są znane z literatury i, jak wspominałem wyżej, były badane jeszcze na początku lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku przez zespół prof. R. Bartnika. Obserwowano wówczas wysoką diastereoselektywność reakcji przebiegających w pobliżu chiralnego fragmentu azirydynowego. Te szczególne właściwości pierścienia azirydyny są rezultatem znacznego spowolnienia inwersji wokół atomu azotu, które jest efektem zwiększenia charakteru „p” wiązań. W przypadku wprowadzenia dodatkowego heteroatomu do chiralnej pochodnej np. atomu chloru do atomu azotu, lub atomu tlenu do pierścienia trójczłonowego (oksazirydyna), możliwym jest rozdzielenie diastereoizomerów.

Po zakończeniu doktoratu dr Rachwalski jest członkiem zespołu mieszanego, UŁ/CBMiM, który przenosi fragment azirydyny do chiralnego diarylowego sulfotlenku, otrzymywanego w CBMiM przez enzymatyczną desymetryzację. Tak uzyskany ligand, który oprócz azirydyny zawierał benzylową grupę hydroksylową, zostaje użyty w reakcjach addycji dietylocynku do aldehydów i do α,β -nienasyconych związków karbonylowych, a także fenyloacetyleny w obecności dietylocynku oraz do aldehydów skutkując dobrymi, a nawet wysokimi nadmiarami enancjomerycznymi. Te prace, choć niewątpliwie związane z tematem wniosku, nie są do niego zaliczone.

Dr Rachwalski postanawia otrzymać chiralne ligandy o strukturze aminoalkoholi, w których funkcją aminową jest reszta azirydyny. Testowanymi reakcjami, tak jak poprzednio, jest addycja dietylocynku, lub fenyloacetyleny w obecności dietylocynku do aldehydów aromatycznych, lub n-propanalu, a także addycja dietylocynku do α,β -nienasyconych związków karbonylowych. Azirydyny zawierają w pierścieniu trójczłonowym podstawnik izopropylowy w konfiguracji (S) i (R), podstawnik metylowy w konfiguracji (S), a także dwa geminalne podstawniki metylowe. Fragment alkoholowy stanowi resztą achiralną, lub chiralną. W pierwszej z prac jest to achiralny fragment fenolu, lub alkoholu benzylowego. W drugiej i trzeciej jest to reszta fenylo-hydroksy-etylowa otrzymywana z kwasu migdałowego. W czwartej, jest to reszta 2-hydroksy-propylowa otrzymywana z kwasu mlekowego. W

piątej do azirydiny dołączony jest fragment reszty limonenu, a w szóstej, atom azotu azirydiny podstawiony jest tritylem, a podstawnikiem w pierścieniu trójczłonowym jest reszta karbonylo-semikarbazydowa. W pierwszych pięciu pracach konstrukcja liganda jest podobna. Do atomu azotu C-podstawionej azirydiny przyłączony jest fragment z grupą hydroksylową. Atom cynku koordynowany jest przez atom azotu i grupę hydroksylową. W szóstej pracy koncepcja liganda była inna. Do azirydiny miał być przyłączony pierścień triazolu, otrzymany przez cyklizację karbonylo-semikarbazydu. Okazało się jednakże, iż taki związek jest praktycznie nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych. Zatem nie mógł być użyty jako chiralny ligand w reakcji alkilowania. Habilitant zdecydował użyć w tym celu otwarty karbonylo-semikarbazyd. Choć uzyskana indukcja asymetryczna jest wysoka, trudno przewidzieć jak w tym przypadku wygląda kompleks dietylocynku z wielofunkcyjnym związkiem.

Wszystkie przebadane ligandy azirydino-alkoholowe zawierające centrum stereogeniczne w pierścieniu trójczłonowym pokazały wysokie indukcje asymetryczne. Stosunkowo najłabsze nadmiary enancjomeryczne dawały gem-dimetylo-podstawione azirydiny. Świadczy to o istotnym znaczeniu dla enancjoselektywności reakcji obecność centrum stereogenicznego w azirydynie i jego konfiguracji.

Pewnym niedosytem opiniowanego wniosku jest brak spójnego modelu stereochemicznego, który wyjaśniłby kierunek i wielkość indukcji asymetrycznej. Taki model, choć nie do końca odpowiada on ligandom Habilitanta, próbuje zaproponować zespół chiński (Ref. 9 w Autoreferacie). Oczekiwałbym od habilitanta odniesienia się do podobnego modelu, który wyjaśniałby preferowany kierunek indukcji asymetrycznej w badanych reakcjach, uzależniając go od struktury i konfiguracji liganda. Niestety, w żadnej z publikacji monotematycznego wniosku Habilitant nie cytuje wspomnianej wyżej pracy, choć została ogłoszona w 2011 r. Omawiając badanie indukcji asymetrycznej w reakcjach z udziałem dietylocynku trzeba przypomnieć, że ten odczynnik jest bardzo popularny i również wyjątkowy. W większości przypadków użycia daje on bowiem relatywnie wysokie indukcje, inne związki cynkoorganiczne nie zawsze dają tak dobre rezultaty.

Dr Michał Rachwański ukończył studia w Wyższej Szkole Pedagogicznej (obecnie Akademia im. Jana Długosza) w Częstochowie. Stopień doktora z wyróżnieniem uzyskał w 2008 r. w Centrum Badań Molekularnych i

Makromolekularnych PAN na podstawie rozprawy zatytułowanej „*Katalizowane enzymami deracemizacja i desymetryzacja jako metody syntezy chiralnych połączeń heteroorganicznych*”, którą wykonał pod kierunkiem prof. Piotra Kiełbasińskiego. Po doktoracie podejmuje pracę w Katedrze Chemii Organicznej i Stosowanej Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Jeszcze przed ukończeniem doktoratu kilkakrotnie odwiedza prof. F. Rutjesa w Uniwersytecie w Nijmegen i prof. Schreiner w Uniwersytecie w Giessen. W 2012 dr Rachwalski wyjeżdża na roczny staż naukowy do Uniwersytetu w Nijmegen do zespołu prof. F. Rutjesa.

Dr Rachwalski jest aktywnym nauczycielem akademickim, prowadzi zajęcia laboratoryjne z chemii organicznej. Jest opiekunem i recenzentem prac dyplomowych. Brał udział w trzech projektach badawczych MNiL, MNiSzW i NCN.

Dr Michał Rachwalski ma znaczny dorobek publikacyjny wyrażający się 23 pracami, które zostały ogłoszone w znanych czasopismach, z których, bez wątpienia, ulubionym Habilitanta jest *Tetrahedron: Asymmetry*. Warto wspomnieć też o pracy przeglądowej ogłoszonej z prof. Rutjesem w prestiżowym czasopiśmie *Chemical Society Review*, która omawia enzymatyczne i chemiczne deracemizacje racemicznych związków. Habilitant legitymuje się również licznymi doniesieniami konferencyjnymi, zarówno ustnymi komunikatami, jak i posterami, a także wykładami w odwiedzanych uczelniach.

Działalność badawcza Dr Rachwalskiego zostaje dostrzeżona w nowym miejscu pracy. Habilitant uzyskuje Nagrodę Naukową Fundacji Uniwersytetu Łódzkiego dla Młodego Naukowca.

Podsumowując uważam, że interesujący temat przedstawiony w postępowaniu o nadanie stopnia doktora habilitowanego, a także dorobek naukowy dr Michała Rachwalskiego spełniają wymagania Ustawy o Stopniach Naukowych i Tytułach Naukowych. Analizując dorobek, a także treść prac stanowiących podstawę wniosku, uważam dr Rachwalskiego za wartościowego pracownika naukowego, który niewątpliwie ma możliwości dalszego, samodzielnego rozwoju. Pokazał, że potrafi zaproponować samodzielny temat, zdobyć finansowanie (projekt SONATA), wykonać w krótkim czasie i rozliczyć wyniki publikacjami w dobrym czasopiśmie naukowym.

Z pełnym przekonaniem wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego o nadanie dr Michałowi Rachwalskiemu stopnia doktora habilitowanego.



4