

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](mailto:leszek.ciunik@chem.uni.wroc.pl)

Wrocław, dnia 27 grudnia 2018 r.

**Ocena osiągnięcia naukowego pt. *Synteza, analiza strukturalna i spektroskopowa oraz modelowanie kwantowo-chemiczne soli i betain zawierających czwartorzędową grupę amoniową* pani dr inż. Anny Komasy z Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu zgłoszonego w ramach postępowania habilitacyjnego w dziedzinie nauk chemicznych, w dyscyplinie chemia**

#### Ocena formalna

W związku z otwartym na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu postępowaniem habilitacyjnym pani dr inż. Anny Komasy zatrudnionej w Pracowni Chemii Związków Heterocyklicznych Zakładu Fizycznej Chemii Organicznej tegoż Wydziału, otrzymałem do recenzji zestaw dokumentów, w tym cykl publikacji powiązanych tematycznie, zgodny z Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora.

Pani dr inż. Anna Komasa ukończyła studia jako laureatka ogólnopolskiego konkursu *Primus Inter Pares* na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej w 1989 r. wykonując pracę dyplomową pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Jana Szymanowskiego zatytułowaną *Ekstrakcja kwasów nieorganicznych pochodnymi amin i alkoholami*. W 1997 r. na Wydziale Chemii UAM obroniła rozprawę doktorską pt. *Równowaga prototropowa w kompleksach zasad azotowych i tlenowych z fenolami* wykonaną pod kierunkiem prof. dra hab. Mirosława Szafrana. Od 1989 r. pani Doktor jest zatrudniona na Wydziale Chemii UAM, najpierw jako asystent a następnie na etacie adiunkta. W tym miejscu należy zauważyć, że w okresie lat 1997 – 2012 prawie dziesięć lat spędziła na urloпах macierzyńskich i wychowawczych.

Ogólny dorobek naukowy pani dr inż. Anny Komasy obejmuje 66 publikacji z czego 54 w czasopiśmie z listy filadelfijskiej. Sumaryczny współczynnik wpływu publikacji wynosi ok. 97. Wszystkie prace były cytowane 540 razy (bez autocytowań), indeks Hirscha wynosi 12. Wyniki badań prezentowała również na konferencjach naukowych w formie 46. komunikatów (głównie krajowych), była współautorką 8. referatów (z czego dwa wygłosiła osobiście w Polsce). Badania naukowe realizowała jako wykonawca uczestnicząc w dwóch projektach badawczych oraz będąc koordynatorem grupy badawczej oraz koordynatorem uczelnianym i dysponentem środków finansowych z ramienia UAM w ramach badań polsko-norweskich pt. *Superior bio-friendly systems for enhanced wood durability*.

Na dorobek naukowy zgłoszony w ramach postępowania habilitacyjnego składa się cykl 14. oryginalnych artykułów opublikowanych w *Journal of Molecular Structure* (IF ok. 1,5) – siedem prac, *Vibrational Spectroscopy* (IF ok. 1,9) – cztery prace oraz *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (IF ok. 2,5) – trzy prace, o sumarycznym współczynniku wpływu ok. 26 i liczbie cytowań ok. 300. Uwagę zwraca praca H1 opublikowana w *J. Mol. Struct.* **827** (2007) 101-107 pt. *Crystal and molecular structure of 4-carboxypiperidinium chloride (4-piperidinecarboxylic acid hydrochloride)*, która aktualnie doczekała się przeszło 250 cytowań. Pozostałe artykuły mają poniżej 10 cytowań każdy.

Wkład Habilitantki w badania naukowe oraz przygotowanie poszczególnych artykułów, wg oświadczeń współautorów, nie pozostawia wątpliwości co do Jej wiodącego udziału (średnio, wg oświadczenia Habilitantki

ok. 73%). W siedmiu artykułach jest pierwszym autorem, w pięciu - autorem korespondującym. Wśród zgłoszonych jako osiągnięcie naukowe jest również praca monoautorska Habilitantki. Wkład Habilitantki ogólnie dotyczył syntezy niektórych związków, otrzymywania monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenograficznych, badań spektroskopowych oraz obliczeń kwantowo-chemicznych. Badania dyfrakcyjne kryształów oraz obliczenia krystalograficzne wykonywali inni współautorzy. Niewątpliwie największy wpływ na tematykę i kształt artykułów Habilitantki wywarli prof. prof. Mirosław Szafran oraz Zofia Dega-Szafran. Wprawdzie oświadczenia o udziale procentowym sugerują ich niewielki wkład (pracy) ale intelektualny udział obojga Profesorów jest nie do przecenienia.

Habilitantka nie odbyła stażu zagranicznego.

Pani dr inż. Anna Komasa prowadzi zróżnicowane zajęcia dydaktyczne: laboratoryjne (podstawy chemii, chemia organiczna, materiały biomedyczne, spektroskopia, analiza instrumentalna i inne), proseminaria (chemia organiczna) i ćwiczenia rachunkowe (podstawy chemii). Jest kierownikiem laboratoriów studenckich. Była opiekunem prac licencjackich (8) i magisterskich (4). Prowadzi działalność popularyzatorską dla szkół, była opiekunem studentów. W 1991 r. uzyskała zespołową nagrodę JM Rektora UAM a w 1995 r. stypendium doktorskie.

### Ocena badań naukowych

Czwartorzędowe sole azotowe pojawiły się w literaturze chemicznej pod koniec XIX w. W tym samym czasie odkryto w burakach cukrowych betainę (*N,N,N*-trimetyloglicynę), która dała nazwę szerokiej grupie związków, głównie na bazie soli amoniowych, sulfoniowych lub fosfoniowych, tworzących zwitteriony. Hasło *betaine* pojawia się w Web of Science w przeszło 12 tys. artykułów naukowych, ostatnio w przeszło 600 rocznie. Jeżeli do tych artykułów dodamy liczne patenty obejmujące różnorodne aktywności biologiczne, zastosowanie w gospodarstwie domowym, w rolnictwie, w ochronie zdrowia i w przemyśle to uzyskamy dość skomplikowaną sytuację skazującą nowych badaczy na ryzyko kolizji tematycznej z innymi. Aby temu zapobiec należy wypracować własny, oryginalny temat badawczy. Zgłoszony przez panią dr inż. Annę Komasę zbiór czternastu publikacji stanowiących Jej osiągnięcie naukowe jest fragmentem badań zapoczątkowanych i do dzisiaj kontynuowanych na Wydziale Chemii UAM przez prof. prof. Mirosława Szafrana i Zofię Dega-Szafran.

Cel badań Habilitantka określiła jako *otrzymanie związków o zróżnicowanej strukturze i właściwościach fizykochemicznych oraz charakterystyka występujących w nich wiązań wodorowych (...) jak również oddziaływań elektrostatycznych* (str. 11). Tak ogólnikowo sformułowany cel poznawczy w połączeniu z dość enigmatycznym tytułem osiągnięcia naukowego (*Synteza, analiza strukturalna i spektroskopowa oraz modelowanie kwantowo-chemiczne soli i betain zawierających czwartorzędową grupę amoniową*) może sugerować chęć odkrywania całkiem nowych zjawisk czy nie zbadanych dotychczas zależności co pozycjonuje badania w okolicy badań podstawowych. Tak sformułowany cel nie stawia zbyt wygórowanych wymagań ale jest wygodny oraz bezpieczny ze względu na wspomniane kolizje tematyczne dla wykonawcy. Po przeszło stu latach od odkrycia betain, zgromadzono już dosyć duży bagaż informacji na ich temat. W dość zwięzły sposób przedstawiła to zresztą Habilitantka we wstępie do *Autoreferatu*. Czy można się w takim razie spodziewać, że cytowane założenia mogą doprowadzić do nowości naukowych? A może tak sformułowany cel badań jest jednak niewłaściwy? Na te pytania nie mam jednoznacznej odpowiedzi. Na pewno nie jest to cel ambitny. Sądzę też, a nawet jestem tego pewny, że w opisanej postaci byłyby również problemy z jego finansowaniem w ramach grantu naukowego. Mimo wszystko miałem nadzieję znalezienia bardziej szczegółowo opisanych celów badawczych lub chociaż uzasadnienia dla przeprowadzonych badań. Pod tym kątem przeanalizowałem artykuły **H1-H14** oraz *Autoreferat*. Śledząc tekst tego ostatniego można kolejno wyróżnić:

- badania kompleksów kwasu 4-piperydynokarboksylowego z chlorowodorem (**H1**), kwasem monochlorooctowym (**H2**) i 2,6-dichloro-4-nitrofenolem (**H3**), które uzasadniono podobieństwem kwasu 4-piperydynokarboksylowego do  $\gamma$ -aminokwasów (*Autoreferat*);
- badania dimetylofenylobetainy (**H4-H6**) i 4-*N,N,N*-trimetyloamoniobenzoesu (**H7**) z kwasami nieorganicznymi, karboksylowymi i 2,6-dichloro-4-nitrofenolem;
- badania pochodnych *N*-alkilo-3-oksopirydyniowych (**H8-H10**) jako przykład betain z efektem mezomerycznym;
- badania dimerów 3-hydroksypirydyny i 3-hydroksymetylopirydyny zawierające różnej długości łańcuch węglowy spinający pierścienie pirydynowe (**H11-H13**), których uzasadnieniem mogłyby być możliwości aplikacyjne niektórych z nich;

- badania tetrabromomiedzianu(II) i tetrabromocynkanu(II) bis(3-hydroksymetylopirydinio)propanu (**H14**) wykonano uzasadniając ciekawymi właściwościami magnetycznymi i biologicznymi soli zawierających kationy organiczne.

We wszystkich wymienionych przypadkach badano *wpływ wiązań wodorowych oraz oddziaływań elektrostatycznych na ich strukturę w kryształach oraz przy przejściu z fazy skondensowanej do roztworu lub do cząsteczki izolowanej*. Badania te mają wg Autorki kluczowe znaczenie w modelowaniu układów biologicznych. Do tego celu wykorzystywano krystalografię, spektroskopię i obliczenia teoretyczne.

W kolejnych rozdziałach *Autoreferatu* opisano bardzo szczegółowo syntezy związków, stosowane metody badawcze w tym spektroskopię w podczerwieni, NMR, UV-Vis oraz obliczenia kwantowo-chemiczne. Wszystko opisano drobiazgowo, wzorując się na rozprawach doktorskich, zarówno pod kątem teoretycznym (w tym liczne cytowania oryginalnych prac) jak i eksperymentalnym. Sądzę, że Habilitantka nie bardzo się orientowała na czym polega sztuka pisania *Autoreferatu*. Objętość Załącznika 3 wynosząca 69 str. znacznie przekracza spotykane dokumenty. Przy okazji polecam *Słownik terminów krystalograficznych* dostępny w Zakładzie Krystalografii, w szczególności w zakresie stosowania polskich nazw układów krystalograficznych. *Autoreferat* jest pełen tabel, rysunków, wykresów widm, zbyt szczegółowo opisanych struktur oraz różnorodnych korelacji co powieliła treść artykułów naukowych. Ogółem opisano badania dwudziestu dwóch związków. Czego w tym opisie zabrakło? Moim zdaniem porównań z analogicznymi związkami opisanymi w literaturze, np. kompleksów kwasu 4-piperidynokarboksylowego z  $\gamma$ -aminokwasami oraz wzajemnych porównań prezentowanych betain zarówno pod kątem budowy jak i właściwości fizykochemicznych, w szczególności opisu podobieństw i różnic w trakcie przemian fazowych o czym wspominała Autorka na str. 12. Może wówczas w *Autoreferacie* (str. 60) nie pojawiłby się wniosek 4: *wykazałam, że eksperymentalne widma w podczerwieni dobrze odzwierciedlają typ i moc wiązań wodorowych występujących w badanych kompleksach* oraz (str. 62) *Widma  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR potwierdzają strukturę związków, ich różnice konformacyjne oraz wpływ środowiska na przesunięcia chemiczne...* Podstawowym błędem Habilitantki jest utożsamianie wyników i wniosków. Stwierdzenie, że *po raz pierwszy zostały wyznaczone i wpisane do bazy danych (...) struktury krystaliczne trzynastu związków* (str. 59) może oczywiście tylko dziwić ponieważ drugi raz zazwyczaj nikt nie bada tych samych kryształów. Część *Podsumowanie i wnioski* pełna jest wniosków z gatunku „oczywistych oczywistości”, np. *Ta sama cząsteczka kwasu (...) może tworzyć z partnerami kwasowymi słabe wiązania wodorowe (H1), wiązania wodorowe średniej mocy (H2) lub bardzo silne wiązania wodorowe (H3)* (str. 59). Jako osiągnięcie są traktowane również opisy równowag kwasowo-zasadowych, charakterystyka wpływu kwasowości na struktury oraz zastosowanie obliczeń kwantowo-chemicznych do modelowania widm. Jak wcześniej napisałem, badania tetrabromomiedzianu(II) i tetrabromocynkanu(II) bis(3-hydroksymetylopirydinio)propanu wykonano uzasadniając je ciekawymi właściwościami magnetycznymi i biologicznymi soli zawierających kationy organiczne. Niestety, w pracy **H14** nie znalazłem niczego na ten temat. Nigdzie nie znalazłem również jakichkolwiek prób modelowania układów biologicznych na podstawie zdobytej wiedzy o oddziaływaniach międzycząsteczkowych. Jak widać, te informacje w *Autoreferacie* nie należały do istotnych.

Mam również kilka uwag krytycznych dotyczących interpretacji wyników badań krystalograficznych w publikacjach, które przytoczono również w *Autoreferacie*. Stwierdzenie na podstawie tabeli 2 w publikacji **H3**, że proton w wiązaniu wodorowym O(3)...H(3)...O(1) w kryształach kompleksu kwasu 4-piperidynokarboksylowego i 2,6-dichloro-4-nitrofenolu jest położony centralnie nie jest poprawne. Zdecydowało o tym szereg czynników: temperatura pokojowa pomiarów dyfraktometrycznych, mała kompletność pomiarów intensywności (62,1%) oraz duże wartości wskaźników rozbieżności ( $R_1 = 0,14$ ). Krótka odległość O(3)...O(1) 2,453(16) Å może jedynie sugerować takie położenie protonu. Jednak odchylenie standardowe  $\sigma = 0,04$  Å jednakowe dla obu odległości O...H informuje, że położenie protonu nie zostało dokładnie określone tzn. że nie wiadomo czy wiązanie jest symetryczne czy asymetryczne. Podobny problem lecz odwrotnie zinterpretowany występuje w publikacji **H7**. Wprawdzie analogiczne dane krystalograficzne przedstawione w tabeli 1 są lepsze niż w poprzednim przypadku, jednak ze względu na jeszcze większe odchylenia standardowe długości O(11)–H 1,1(1) i O(1)–H 1,33(8) Å, które mogą być spowodowane wieloma różnymi czynnikami, zależnymi od budowy kryształu lub jakości eksperymentu, nie można jednoznacznie uznać, jak to zrobiła Habilitantka, że wiązania mają zróżnicowane długości. Wyniki nie uprawniają do jakiegokolwiek szczegółowej charakterystyki wiązania wodorowego O(11)...H...O(1). W artykule **H10** przedstawiono strukturę krystaliczną kompleksu N-etylo-3-okspirydiniowego z kwasem kwadratowym. Strukturę krystaliczną rozwiązano bardzo poprawnie. W tabeli 2 podano liczbę udokładnianych parametrów równą 162 co oznacza, że były udokładniane tylko parametry dwóch z jedenastu atomów wodoru. Zgodnie ze zbiorem CIF zdeponowanym w Cambridge, były to atomy H(10) i H(11). W związku z tym pięć na sześć wiązań wodorowych

w tabeli 3 posiada nie właściwie zapisane parametry geometryczne. O ile wartości ich długości i kątów są poprawne o tyle wartości te nie powinny posiadać zapisanych odchyień standardowych. Na zakończenie uwag dotyczących badań krystalograficznych chciałbym stwierdzić, że umożliwiają one jedynie bardzo przybliżoną charakterystykę wiązań wodorowych. Szczególnie dotyczy to przypadku wiązań obarczonych silnym efektem polaryzacyjnym, w którym badania rentgenograficzne ze względu na swoją specyfikę oddziaływania z materią, dają bardzo przybliżone informacje o położeniu atomu wodoru. Jest to więc przypadek często spotykany w kryształach betain. Uważam, że Habilitantka zbyt dosłownie interpretuje wyniki krystalograficzne. Ponad to porównywanie ich z wynikami obliczeń teoretycznych, szczególnie DFT i wyciąganie wniosków o zmianach przy przejściach fazowych (czy chodzi o sublimację?) nie ma moim zdaniem najmniejszego sensu.

Podsumowując wyniki badań przedstawionych jako osiągnięcie naukowe pani dr inż. Anny Komasy stwierdzam, że Habilitantka wykonała swoje badania eksperymentalne profesjonalnie wykazując się znajomością prostej syntezy organicznej, umiejętnościami z zakresu badań różnymi metodami spektroskopowymi i obliczeń teoretycznych. W zakresie interpretacji badań krystalograficznych powinna korzystać w większym stopniu ze współpracy ze specjalistami. Prawie każda publikacja z osobna stanowi raczej niezależny rozdział badawczy. Słabością zaprezentowanego cyklu prac był brak jasno sprecyzowanego celu. W konsekwencji końcowe wnioski przedstawione w *Autoreferacie* były banalne lub ich zabrakło a Autorka skupiła się na różnorodnych szczegółach badań. Słabością *Autoreferatu* było również sygnalizowanie pewnych ciekawych problemów na początku i brak odniesień w podsumowaniu.

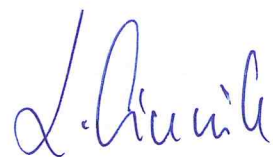
#### Inne badania

Po obronie rozprawy doktorskiej pani dr inż. Anna Komasa została również samodzielną autorką jednego i współautorką 33 artykułów w czasopismach z bazy JCR oraz samodzielną autorką jednego i współautorką 11 artykułów w czasopismach spoza bazy JCR. Jak sama pisze, Jej zainteresowania naukowe oscylowały wokół problemów dotyczących oddziaływań międzycząsteczkowych, w szczególności wiązań wodorowych w związkach organicznych. Badała pochodne flawiny, chinoliny, betainy, pirydyny, piperydyny, morfoliny i inne oraz ich sole i różnorodne kompleksy. Swój wkład w każdej z prac pani Doktor opisała dość precyzyjnie. Obejmuje on obliczenia teoretyczne, badania spektroskopowe, badania NMR, przygotowanie manuskryptów oraz korespondencje z recenzentami. Swój ilościowy wkład w powstanie każdego artykułu Autorka oszacowała między 10 a 50% (z wyjątkiem pracy monoautorskiej), średnio 28%. Artykuły w czasopismach spoza bazy JCR obejmują publikacje naukowe w *Annals of Polish Chemical Society*, w różnorodnych wydaniach konferencyjnych oraz w pracy zbiorowej Wydawnictwa Instytutu Technologii Drewna. Średni wkład ilościowy Habilitantki w powstanie tych artykułów przekraczał 50%. W 2012 r. dr inż. Anna Komasa nawiązała współpracę z Wydziałem Technologii Drewna Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu w zakresie badań antygrzybiczych właściwości otrzymywanych przez siebie związków. W następnym roku badania zaczęły być finansowane w ramach Programu Badań Polsko-Norweskich a pani Doktor została koordynatorem grantu na swojej uczelni oraz dysponentem finansów. Podsumowanie wyników uzyskanych w ramach tych badań objęło trzy publikacje z listy JCR, trzy publikacje w monografiach zjazdowych i piętnaście komunikatów konferencyjnych.

#### Uwagi końcowe

Jak pokazałem, przedstawionemu wnioskowi habilitacyjnemu daleko do ideału. Główną przyczyną jest brak wyraźnie sprofilowanego celu badań oraz dość nie przemyślana treść *Autoreferatu* zdominowana przez różnorodne szczegóły opisane wystarczająco dokładnie w oryginalnych artykułach naukowych. Konsekwencją braku jasnej koncepcji badawczej był brak dojrzałego podsumowania badań. Jest to dosyć dziwne bo badane związki jak i niektóre uzyskane wyniki wydają się być wdzięcznym obiektem do ciekawej interpretacji i nie banalnego podsumowania. Co więcej, Autorka dysponując wynikami badań strukturalnych oraz mając w zanadru własne wyniki badań biologicznych jak też liczne dane literaturowe, mogła je w interesujący sposób wykorzystać jako, z jednej strony uzasadnienie badań, z drugiej – uzupełnienie wniosków. Z tej możliwości jednak nie skorzystała, w każdym razie w *Autoreferacie* jest na ten temat tylko jedno zdanie. Na szczęście jest cykl artykułów naukowych, które bronią się znacznie lepiej aniżeli *Autoreferat* i stanowią najważniejszy element wniosku w sprawie postępowania habilitacyjnego. Ich treścią jest opis rzetelnie wykonanych, różnorodnych badań fizykochemicznych oraz prostych prac syntetycznych. Drobne uchybienia, które znalazłem nie umniejszają tych publikacji ponieważ dotyczą raczej sfery interpretacyjnej. Mam tylko nadzieję, że planując swoje przyszłe prace badawcze pani Doktor będzie w stanie lepiej uzasadniać wybór celów i środków aniżeli napisała to w *Autoreferacie*.

W związku z powyższym stwierdzam, że pani dr inż. Anna Komasa spełnia ustawowe wymagania stawiane kandydatom podczas ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych, w dyscyplinie – chemia. Wnoszę o dopuszczenie Jej do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'A. Komasa', is positioned in the upper right quadrant of the page.

