



DEPARTMENT OF CHEMISTRY

UNIVERSITY OF WARSAW

L. Pasteura 1, 02093 Warsaw, POLAND

Prof. Dr hab. Tadeusz Marek Krygowski



INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

Member of the Sub-committee on Structural and Mechanistic Organic Chemistry

Opinia o rozprawie habilitacyjnej pt.

„Badania strukturalne i spektroskopowe C-kwasów aktywowanych dwoma grupami sulfonylowymi”

oraz o dorobku naukowym dr Iwony Binkowskiej.

Dr Iwona Binkowska ukończyła w roku 1992 studia chemiczne na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu i tam obroniła w roku 1997 tezę doktorską pt. „Warunki powstawania aldehydów - produktów procesu ozonowania wody i ich analityka” wykonaną pod kierunkiem prof. dr hab. Jacka Nawrockiego.

Rozprawa habilitacyjna dr Iwony Binkowskiej dotyczy interesującej tematyki badawczej – zachowania ugrupowania C-H w pochodnych metanu aktywowanych dwoma grupami sulfonylowymi oraz para - podstawnikami oddziałującymi poprzez pierścień fenyłowy. Autorka zastosowała szeroki wachlarz metod mając na celu określenie czynników wpływających na kwasowość atomu wodoru w C_α-H. Podjęte przez Habilitantkę tematy uważam za ciekawe, omówię je w dalszej części opinii.

Dane bibliometryczne

Dr Iwona Binkowska opublikowała 25 prac w czasopismach ISI, z czego 7 przed doktoratem oraz 18 po doktoracie w tym 12 prac stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej. Jest to wynik nieco poniżej przeciętnego, a większość (10 z 12 stanowiących cykl habilitacyjny) z tych prac ukazało się w niezbyt prestiżowym czasopiśmie - J. Mol. Struct. o średnim IF ~1.5. W konsekwencji zaowocowało to dosyć niską liczbą cytowań (124), a bez autocytowań (60), zaledwie jedna praca była cytowana 20 razy a trzy inne ponad 10. Indeks Hirscha = 6. Reasumując, dane bibliometryczne dr I Binkowskiej są wyraźnie niższe od przeciętnej - co może być jednakże powodowane nieco niszowym charakterem Jej tematyki badawczej.

Ocena merytoryczna rozprawy habilitacyjnej oraz dorobku naukowego

Na rozprawę składa się dwudziestopięć stronicowy komentarz oraz 12 załączonych odbitek publikacji. Komentarz ten jednak niezbyt dobrze relacjonuje

FAX: (+48 22) 822-28-92

TEL.: (+48 22) 822-28-92

e-mail: tmkryg@chem.uw.edu.pl

Private: 04-923 Warsaw (Falenica) Bartoszycka 11^d tel: (+48 22) 872 48 79

najważniejsze osiągnięcia Habilitantki, nie zawsze przedstawiając je w jasny i logiczny sposób.

Zasadniczym zagadnieniem stanowiącym rdzeń rozprawy habilitacyjnej wydaje się być stan strukturalny i zachowanie ugrupowania C_{α} -H oraz jego otoczenia w pochodnych metanu aktywowanych dwoma (modyfikowanymi czasem) grupami sulfonowymi oraz podstawnikami oddziałującymi poprzez pierścień fenylowy.

Omówienie prezentowanych osiągnięć:

- (i) Wyznaczenie za pomocą metody miareczkowania konduktometrycznego w acetonitrylu pK_a czterech pochodnych para podstawionych fenilo (bisetylosulfonylo) metanu oraz pięciu pochodnych para podstawionych fenilo (bisbenzylo sulfonylo)metanu zgodne z pomiarami spektrofotometrycznymi pozwoliło na zinterpretowanie tych danych w ramach równania Hammetta ze stałymi $\sigma(-)$. Niezrozumiałe jest dla mnie dołączenie do rys. 2 rozprawy pochodnych (4-nitrofenylo) fenylocyjanometanu, gdyż w takim ujęciu otrzymujemy na wykresie tylko pojedynczy punkt a nie prostą regresyjną. Nie widzę też celowości w porównywaniu wartości pK_a zmierzonych w acetonitrylu z wartościami literaturowymi w wodzie i mieszaninach wody z DMSO (tablica 2). Zestawienie wartości stałych ρ dla $ArCH_2CN$, $ArCH_2SO_2Ph$ oraz $ArCH_2NO_2$ jest interesujące, tylko skąd pochodzą dane dla pochodnych cyjanowych i nitrowych? W domyśle jest chyba zawarte, że Ar zawiera podstawniki?
- (ii) Badania krystalograficzne dotyczyły wyznaczenia struktury 4-nitro fenilo [bis(etylosulfonylo)]metanu oraz jego kompleksu z silnie zasadową cząsteczką (1,5,7-triazabicyklo[4,4.0]dek-5-en). W cząsteczce 4-nitro fenilo [bis(etylosulfonylo)]metanu występuje wiązanie wodorowe $C7H...O(5)$, jest ono relatywnie silne (krótki kontakt $d(H...O)=2.371A$), nie ujawnia się jednak skrócenie wiązania C_1C_7 . Dla głębszej interpretacji przydało by się w tym miejscu porównanie z długością takiego wiązania w toluenie. Struktura kompleksu 4-nitro fenilo [bis(etylosulfonylo)]metanu z silnie zasadową cząsteczką 1,5,7-triazabicyklo[4,4.0]dek-5-enu wykazuje bogactwo oddziaływań wodorowych oraz zmian strukturalnych, zwłaszcza kątów walencyjnych ale także długości wiązań, ze znaczącym skróceniem wiązania C_1C_7 aż o $0.04A$, wydłużenie wiązania $C=S$ i skrócenie wiązania $S-C_{\alpha}$. Jakościowa dyskusja danych strukturalnych uzupełniona interpretacją opartą o obliczenia kwantowo-chemiczne na poziomie MP2/cc-pVDZ nie budzi zastrzeżeń, jednak twierdzenie, że "obecność podstawnika nitrofenylowego nie jest znacząca" jest sprzeczna z interpretacją opartą o równanie Hammetta. Zamieszczenie Rys. 5 przedstawiającego

powierzchnie Hirshfelda (a nie Hirsfelda!) wydaje się być niezbyt potrzebne, skoro nie ma on poważniejszej interpretacji w tekście rozprawy.

- (iii) Eksperymentalne badania metodą EIS-MS 4-nitro fenylo [bis (etylo-sulfonylo)]metanu oraz jego kompleksu z (1,5,7-triazabicyklo [4,4.0]dek-5-enem wykazały, że fragmentacja nie zależy od rodzaju podstawnika w pierścieniu fenyłowym. Obliczone (metodami semiempirycznymi) ciepła tworzenia jonów molekularnych i jonów fragmentacyjnych wykazują korelacje ze stałymi Hammetta, niestety tylko dla trzech punktów!
- (iv) Uzupełnieniem przedstawionych wyników są pomiary spektroskopowe ^1H i ^{13}C NMR wspomagane obliczeniami. Uzyskane zależności między zmianami przesunięcia chemicznego $^{13}\text{C}_\alpha$ vs $\sigma(-)$ podczas jonizacji C-kwasów etylosulfonylowych i benzylosulfonylowych w acetonitrylu są interesujące, ale szkoda, że nie są podane równania regresji - porównanie wartości nachylenia obu prostych mogłoby być interesującym przyczynkiem do interpretacji różnicy we wpływie grup SO_2Et i $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ na strukturę elektronową na atomie C_α . Interesujące jest także wykazanie, że ładunek całkowity na C_α jest silnie skorelowany z gęstościami π -elektronowymi - brak jest jednak równania regresji i współczynnika korelacji.

Uważam, że przedstawione w rozprawie badania wnoszą nowe informacje o strukturze i właściwościach kwasowo-zasadowych C-kwasów aktywowanych dwoma grupami sulfonylowymi, a Habilitantka wykazała się umiejętnością współpracy ze specjalistami z różnych dziedzin chemii, chociaż nie zawsze wykorzystywała uzyskane ze współpracy wyniki w stopniu optymalnym. Z oświadczeń współautorów wynika, że wkład Dr Binkowskiej wynosi prawie 80%. Oprócz publikacji stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej, Dr Binkowska opublikowała po doktoracie 5 prac w czasopiśmie o obiegu międzynarodowym, 6 prac o znaczeniu lokalnym a także uczestniczyła w opracowaniu przeglądu do Wiadomości Chemicznych. Prawie we wszystkich tych przypadkach tematyka była blisko związana z równowagami kwasowo-zasadowymi w środowiskach aprotycznych, a czasem dotyczyła zagadnień związanych z ochroną środowiska przyrodniczego. Uczestniczyła też w 31 konferencjach, głównie krajowych prezentując przede wszystkim postery.

Dr I. Binkowska uczestniczyła w 3 projektach badawczych KBN (jeden promotorski) oraz w dwóch MNiSW jako wykonawca.

Ocena działalności dydaktycznej i organizacyjnej

W ramach działalności dydaktycznej Habilitantka prowadziła ćwiczenia z różnych działów chemii analitycznej i fizycznej zarówno dla studentów Wydziału Chemii jak i Wydziału Biologii, opracowała nowe zajęcia pt. "Metody spektralne"

była opiekunem roku, opiekunem prac licencjackich i magisterskich, a od 2013 kierownikiem ćwiczeń laboratoryjnych z "Fizykochemicznych podstaw życia".

Konkluzja

Reasumując stwierdzam, że dr Iwona Binkowska przedstawiła rozprawę habilitacyjną dotyczącą badań fizykochemicznych C-kwasów aktywowanych dwoma grupami sulfonilowymi, zawierającą elementy nowości naukowej, jednak jak wynika z wcześniej przedstawionych uwag na podstawie przedłożonej rozprawy (autoreferat i zbiór 12 publikacji) nie widzę na razie podstaw do pozytywnej konkluzji w mojej recenzji. W tej sytuacji proponuję skorzystanie z możliwości, jaką daje ustawa o stopniach i tytule naukowym, konkretnie z art. 18a pkt 10 stanowiącego "... w szczególnych przypadkach, uzasadnionych wątpliwościami komisji habilitacyjnej dotyczącymi dokumentacji osiągnięć naukowych, komisja może przeprowadzić z wnioskodawcą rozmowę o jego osiągnięciach i planach naukowych". Przypadek uważam za szczególny, jak uzasadniłem w recenzji.

Podsumowując proponuję Komisji podjęcie decyzji po rozmowie z Kandydatką.

Warszawa, 4 V 2015.


T. M. Krygowski