



Prof. dr hab. Bogusława Czarnik-Matusewicz

RECENZJA

dorobku naukowego i rozprawy habilitacyjnej Pani dr inż. Iwony Kowalczyk zatytułowanej „Synteza, badania spektroskopowe i strukturalne aminokarboksybetain i ich pochodnych”

Ocena rozprawy habilitacyjnej

Przedstawiona do recenzji rozprawa habilitacyjna Pani dr inż. Iwony Kowalczyk opiera się na cyklu 13 prac opublikowanych w latach 2005-2012 w czasopismach o międzynarodowym zasięgu, a ich łączny *impact factor* wynosi ponad 21. Głównym przedmiotem rozprawy jest dokładna charakterystyka związków należących do grupy betain, które ze względu na bipolarny charakter posiadają bardzo zróżnicowaną budowę. Dzięki temu betainy wykazują wiele różnic na poziomie struktury, równowag konformacyjnych, tworzonych wiązań wodorowych, co decyduje o ich różnorodnym wykorzystaniu, szczególnie jako substancji powierzchniowo czynnych. Habilitantka przy wyborze obiektów badań bazowała na doniesieniach literaturowych na temat zastosowań terapeutycznym i biobójczym betain. Kierując się tymi faktami zsyntezowała 17 nowych betain, których szczegółowy opis zdecydował o charakterze prac cyklu habilitacyjnego. Najliczniejsza grupa bazowała na pochodnych aminopirydyny i ich solach w postaci halogenowodoroków. Łącznie stanowiły 11 spośród wszystkich przebadanych związków a uzyskane dla nich wyniki opublikowano w 10 pracach spośród 13 wchodzących w skład cyklu habilitacyjnego. Kolejna grupa zawierała dwie pochodne i bazowała na N-podstawionych ftalimidach, a uzyskane dla nich wyniki były przedmiotem jednej publikacji. Również po jednej publikacji poświęcono prezentacji badań otrzymanych dla dwóch betain alifatycznych i dla dwóch podwójnych betain. Habilitantka omówiła szczegółowo te cztery grupy betain według następującego schematu: synteza - badania strukturalne - badania spektroskopowe. Wysoką spójność tematyczną 13 prac wchodzących w skład cyklu habilitacyjnego potwierdza analiza ich tytułów. Najczęściej powtarzaniem słowem, które występuje aż w 9 publikacjach, jest słowo „structure”. Także wybór czasopisma, w którym opublikowano prace z cyklu habilitacyjnego potwierdza ich duże pokrewieństwo tematyczne. Aż 11 razy prace ukazały się w Journal of

Molecular Structure, czasopiśmie cieszącym się dużą popularnością wśród badaczy zajmujących się analizą struktury związków z wykorzystaniem różnych metod. Często są to pionierskie doniesienia, jak w przypadku badanych betain, ponieważ prezentowane wyniki dotyczą po raz pierwszy zsyntezowanych związków. W ich opisie Pani dr Kowalczyk posługiwała się klasycznym zestawem 4 metod eksperymentalnych (spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia Ramana, magnetyczny rezonans jądrowy, pomiary rentgenostrukturalne), który uzupełniła obliczeniami kwantowo-chemicznymi. Taki układ stanowi obecnie kanon w badaniach struktury związków organicznych. Wybór szerokiego zestawu metod badawczych wymagał nawiązania współpracy naukowej z grupami stosującymi te metody.

Dla wszystkich nowo zsyntezowanych betain przeprowadziła dokładną analizę, która zawierała opis pojedynczej cząsteczki uzyskany na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych. W przypadku trzech publikacji, obliczenia te zostały wykonane we współpracy ze specjalistami. Są to dwie pierwsze prace cyklu i praca dotycząca obliczeń ab initio przesunięć chemicznych. W pozostałych 11 publikacjach już samodzielnie przeprowadziła obliczenia DFT pod kątem struktury, opisu przejść oscylacyjnych i przesunięć chemicznych protonów ^1H i atomów węgla ^{13}C w oparciu o program Gaussian.

Dla 8 z 13 badanych betain otrzymała monokryształy, dla których zostały przeprowadzone pomiary rentgenograficzne. Pani dr Kowalczyk po raz pierwszy przedstawiła szczegółową charakterystykę wiązań wodorowych zachodzących pomiędzy ugrupowaniami otrzymanych betain oraz analizę wpływu tych wiązań na ich strukturę i upakowanie w sieci. Wszystkie prace zawierające wyniki rentgenograficzne powstały we współpracy z profesorem Katrusiakiem (6 prac), profesorem Jaskólskim (2 prace) lub z doktor habilitowaną Bartoszką-Adamską (1 praca). Należy podkreślić, że do Habilitantki należał wybór obiektów badań, hodowla monokryształów, a następnie opracowanie uzyskanych wyników do publikacji. Jest to powszechnie praktykowany udział specjalistów z zakresu rentgenografii w pracach różnych zespołów, których szeroko zakrojone badania zawierają opis struktury na podstawie pomiarów dyfraktometrycznych. W badaniach opartych na pomiarach widm w podczerwieni oraz widm ramanowskich wszystkie etapy przeprowadziła samodzielnie korzystając z możliwości ich przedyskutowania w fazie redagowania tekstu publikacji z profesorem Zofią Dega-Szafran i profesorem Mirosławem Szafranem.

Dokonała analizy geometrii mostków wodorowych i określiła wpływ zmian w geometrii na parametry pasm widm oscylacyjnych. Przedstawiła porównanie dla każdego układu wyników obliczeń kwantowo-chemicznych z wynikami analizy rentgenograficznej i widmami oscylacyjnym zarejestrowanymi dla fazy stałej. Wyniki w podczerwieni uzupełniła o pomiary dla układów deuterowanych. Podstawienie izotopowe H/D pozwoliło na jednoznaczne przypisanie pasm pochodzących od różnych form drgań grup OH i NH. W celu określenia pozycji pasm, które wykazywały wysoką asymetrię kształtu i rozmytą strukturę zastosowała metodę drugich pochodnych oraz wyznaczała środki ciężkości tych pasm. Pomimo, że główny nacisk położyła na analizę przejawów spektralnych wiązań wodorowych przedstawiła dokładne przypisanie wszystkich pasm w całym zakresie średniej podczerwieni w oparciu o analizę rozkładu energii potencjalnej. W tym celu harmoniczne częstości obliczone w przybliżeniu DFT poddała skalowaniu stosując różne faktory dla różnej grupy drgań w myśl metody zaproponowanej w literaturze. Procedura ta pozwoliła uzyskać znacznie lepszą zgodność między wartościami teoretycznymi a eksperymentalnymi co potwierdził współczynnik dopasowania funkcją liniową położenia pasm skalowanych i eksperymentalnych.

Habilitantka do charakterystyki struktury badanych betain także zastosowała spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego. W przypadku jednej pracy skorzystała z pomocy dr Nowak-Wydry w przeprowadzeniu pomiarów magnetycznego rezonansu jądrowego. W pozostałych 12 pracach powołuje się na wyniki NMR, które pochodziły z samodzielnie wykonanych pomiarów. Dwuwymiarowe widma NMR w połączeniu z metodą NOESY wykorzystwała do dokładnej analizy wpływu różnych czynników, poczynając od warunków syntezy, na strukturę i równowagę konformacyjną badanych betain.

Bardzo dobrym przykładem świadczącym o umiejętności Habilitantki przełożenia wyników pochodzących z różnych technik na komplementarną wiedzę o badanym układzie jest dokładny opis równowagi prototropowej w kompleksie cyklicznym między chlorkiem 2-oxo-[1,2b][3,4]dihydropirydyniowym a chlorowodorkiem 3-(2-aminopirydyno)propioniowym. Natomiast w celu udowodnienia, że jony Br⁻ i cząsteczki wody są statystycznie nieuporządkowane w strukturze krystalicznej chlorowodorku bis(1-karboksyetylo-3-aminopirydyniowego) warsztat stosowanych metod poszerzyła o technikę różnicowej kalorymetrii skaningowej.

Podsumowując cykl habilitacyjny „Synteza, badania spektroskopowe i strukturalne aminokarboksybetain i ich pochodnych” dowodzi, że Pani dr inż. Iwona Kowalczyk jest bardzo doświadczonym fizyko-organikiem w zakresie syntezy związków z klasy betain oraz zastosowania eksperymentalnych metod fizykochemicznych, w połączeniu w metodami chemii kwantowej, w celu uzyskania dokładnego opisu właściwości strukturalnych i równowag konformacyjnych kontrolowanych poprzez wiązania wodorowe, oddziaływanie elektrostatyczne i różną reaktywność grup aminowych.

Ocena dorobku naukowego spoza cyklu habilitacyjnego oraz działalności dydaktycznej i organizacyjnej

Całkowity dorobek naukowy Habilitantki obejmuje 57 publikacji, z czego 36 znajduje się w bazie JCR. Sumaryczna wartość parametru IF wynosi ponad 53, indeks Hirscha 9, a całkowita liczba cytowań, bez autocytowań, 193. W pracach nie objętych cyklem habilitacyjnym dominuje synteza związków o potencjalnej aktywności przeciwdrobnoustrojowej i terapeutycznej i ich analiza strukturalna w oparciu o sprawdzony zestaw metod eksperymentalnych i obliczenia teoretyczne. Potwierdza to wysokie kwalifikacje Habilitantki w zakresie syntezy i badaniu struktury związków organicznych zaliczanych do pochodnych soli amoniowych. Pani dr Kowalczyk jest dobrze rozpoznawana w polskim środowisku akademickim jako specjalista w tej dziedzinie, dzięki aktywnemu udziałowi w corocznych Szkołach Fizyko-Chemii Organicznej i Zjazdach PTChemu. Również aktywnie uczestniczyła w cyklicznie odbywających się międzynarodowych konferencjach poświęconych spektroskopii molekularnej, a także w cyklicznych sympozjach na temat wiązania wodorowego. Po uzyskaniu stopnia doktora wyniki Jej badań były przedmiotem ponad 40 prezentacji posterowych oraz 11 komunikatów ustnych. Duża liczba publikacji spoza bazy JCR (21 pozycji) świadczy o intensywnym propagowaniu przez Habilitantkę prowadzonych badań naukowych poza środowiskiem uczelni, poprzez udział w różnego typu branżowych seminariach i publikowaniu artykułów w czasopismach skierowanych do nieakademickich odbiorców.

Praktycznie cała kariera naukowa Pani dr Kowalczyk przeplata się z Jej udziałem w 11 grantach badawczych, gdzie pełniła lub pełni rolę wykonawcy. Dowodzi to umiejętności Habilitantki współpracy w grupie w celu pozyskania pozastatutowych źródeł finansowania. Obecnie uczestniczy w Międzyrządowym Polsko-Chińskim Projekcie poświęconym

zastosowaniu układów micelarnych w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym. W ramach dwóch poprzednich projektów tego typu odbyła dwa dwutygodniowe staże na Huazhong University of Science and Technology w Wuhan. Współpracuje także z Wydziałem Biotechnologii i Nauk o Żywności na Politechnice Łódzkiej i Instytutem Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu.

Na bardzo pozytywną ocenę zasługuje działalność dydaktyczna i organizacyjna Habilitantki, która dotyczy prowadzenia licznych zajęć kursowych z zastosowania metod spektroskopowych w chemii organicznej na różnych kierunkach studiów dziennych i na studiach podyplomowych. Jako kierownik ćwiczeń zorganizowała pracownie z chemii sądowej i opracowała skrypt, również w języku angielskim. Posiada duży wkład w proces kształcenia poprzez opiekę promotorską nad 3 licencjatami i 14 pracami magisterskimi. Pełni też rolę promotora pomocniczego w jednym przewodzie doktorskim. Uczestniczyła w pracach Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej i organizacji Dni Otwartych dla przyszłych kandydatów. Dwukrotnie była powołana na opiekuna roku, a także brała udział w zajęciach skierowanych do uczniów szkół średnich i uczestników Olimpiad Chemicznych. W ramach działalności organizacyjnej brała udział w organizacji w Poznaniu międzynarodowego sympozjum.

Wnioski końcowe

Zarówno dorobek naukowy, jak i doświadczenie organizacyjne i dydaktyczne wskazują, że Pani dr inż. Iwona Kowalczyk jest samodzielnym i dojrzałym pracownikiem naukowym, a przedstawiony cykl prac „Synteza, badania spektroskopowe i strukturalne aminokarboksybetain i ich pochodnych” spełnia kryteria zwyczajowe i formalne określone w ustawie z dnia 14.03.2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami). Wobec powyższego wnioskuję o dopuszczenie Pani dr inż. Iwony Kowalczyk do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

B. Cramak - Motusiewicz

Wrocław, 20 marzec 2014.