

Wrocław, dnia 5 maja 2015 r.

Prof. dr hab. Leszek Z. Ciunik  
Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego  
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław  
Tel. 71 375 7239, kom. 691 968 240  
e-mail: [leszek.ciunik@chem.uni.wroc.pl](mailto:leszek.ciunik@chem.uni.wroc.pl)

**Ocena dorobku naukowego rozprawy habilitacyjnej pt. *Badania strukturalne i spektroskopowe C-kwasów aktywowanych dwoma grupami sulfonylowymi* pani dr Iwony Binkowskiej z Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza**

**Ocena formalna**

W związku z otwartym na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza przewodem habilitacyjnym pani dr Iwony Binkowskiej zatrudnionej na etacie adiunkta tegoż Wydziału, otrzymałem do recenzji zestaw dokumentów obejmujący: kopię dyplomu doktorskiego, przebieg wykształcenia wyższego i pracy zawodowej, dorobek naukowy w zakresie rozprawy habilitacyjnej w tym kopie dwunastu artykułów naukowych, listę pozostałych publikacji, omówienie osiągnięcia naukowego, wykaz osiągnięć naukowo-badawczych nie objętych rozprawą habilitacyjną, udział w realizacji programów badawczych, o działalności dydaktycznej, współpracy naukowej oraz spis wystąpień na konferencjach i innych. Wymienione dokumenty złożono w dwu wersjach językowych, polskiej i angielskiej. W otrzymanej dokumentacji brak informacji na temat staży naukowych.

Pani dr Iwona Binkowska ukończyła studia chemiczne na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w 1992 r. po przedłożeniu pracy dyplomowej zatytułowanej *Badania produktów ozonowania wody i ich izolacja i próba identyfikacji* wykonanej w Zakładzie Technologii Uzdatniania Wody pod kierunkiem prof. Jacka Nawrockiego. Kontynuując tę współpracę w ramach studiów doktoranckich, przygotowała i obroniła w 1977 r. rozprawę doktorską zatytułowaną *Warunki powstawania aldehydów – produktów procesu ozonowania wody i ich analiza*. W latach 1998 – 2008 była zatrudniona na Wydziale Chemii UAM w Zakładzie Chemii Ogólnej w grupie badawczej prof. Arnolda Jarczewskiego, w latach 2008 – 2014 w Pracowni Chemii Ogólnej pod kierunkiem dra hab. Włodzimierza Gałęzowskiego a obecnie w Pracowni Analizy Spektroskopowej Pierwiastków pod kierunkiem prof. Danuty Barańkiewicz.

Ogólny dorobek naukowy pani dr Iwony Binkowskiej obejmuje 25 publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej o sumarycznym współczynniku wpływu ok. 28 z czego po doktoracie opublikowała 18 artykułów w czasopismach o sumarycznym współczynniku wpływu ok. 22. Wyniki badań prezentowała również na konferencjach naukowych w formie 6. wykładów (z czego 1 po doktoracie) i 25. posterów. Powyższe parametry bibliometryczne uzupełnia ok. 60 cytowań (bez autocytowań) oraz indeks Hirscha 6. Badania naukowe realizowała uczestnicząc w pięciu projektach badawczych (w tym w granie promotorskim). Całkowity dorobek Habilitantki obejmuje ponadto publikacje w innych czasopismach i wydawnictwach zbiorowych oraz dwa rozdziały w książkach. Pani dr Iwona Binkowska jest również współautorką skryptów i materiałów dydaktycznych. W dorobku habilitacyjnym na który składa się cykl 11. oryginalnych artykułów oraz jedna praca przeglądowa, wyróżniającym się czasopismem ze względu na nieznacznie wyższy współczynnik wpływu (2,227) jest jedynie *International Journal of Mass Spectroscopy*. Pozostałe artykuły ukazały się w *Journal of Molecular Structure* (10) oraz *Comptes Rendus Chimie* (1). Wkład Habilitantki w poszczególnych artykułach, wg oświadczeń współautorów, nie pozostawia wątpliwości co do Jej wiodącego udziału. Wprawdzie w

pracy H1 z 2001 r. wynosi on tylko 35% to w pozostałych artykułach waha się od 70 do 100%. W 10 publikacjach pani dr Iwona Binkowska była głównym autorem (korespondencyjnym).

Pani dr Iwona Binkowska prowadziła różnorodne ćwiczenia laboratoryjne dla studentów Wydziału Chemii, Wydziału Biologii i Wydziału Fizyki UAM. W ramach studiów podyplomowych prowadziła wykład „Nowoczesne technologie w uzdatnianiu wody”. Jako pracownik naukowo-dydaktyczny uczestniczyła w pracach organizacyjnych na rzecz swojego Wydziału.

### Ocena badań naukowych

Związki chemiczne tworzące karboaniony pod wpływem działania silnej zasady na grupę metylenową noszą nazwę C-kwasów. Jako pierwszy C-kwasy zawierające dwie grupy sulfonowe zsyntezował MW Cronyn (1952) publikując wyniki w *J. Am. Chem. Soc.* **74**(5), 1225-1230 (w publikacjach i *Autoreferacie* Habilitantka podaje błędne dane literaturowe tej pracy) natomiast ich pierwsze wartości  $pK_a$  w układzie DMSO-woda opublikowali KP Ang i TWS Lee (1977) w *Aust. J. Chem.* **30**(3), 521-525. Pani dr Iwona Binkowska po obronie rozprawy doktorskiej w 1998 r. rozpoczęła badania mechanizmów reakcji serii C-kwasów disulfonylowych, pochodnych bis(etylosulfonylo)metanu i bis(benzylosulfonylo)metanu z silnymi zasadami organicznymi stawiając sobie następujące cele badawcze: (1) określenie kwasowości badanych C-kwasów w acetonitrylu, (2) charakterystykę produktów reakcji przeniesienia protonu pomiędzy badanymi kwasami i zasadami, (3) optymalizację możliwych struktur kompleksów C-kwasów z zasadami organicznymi w roztworach i próżni, (4) określenie struktury karboanionu aktywowanego grupami sulfonylowymi poprzez badania NMR prowadzące do ustalenia rozkładu ujemnego ładunku karboanionu. Niektóre z wymienionych błędnie nazwano celami badań naukowych jak np. (3) optymalizację możliwych struktur. To niestety szkolny błąd w którym myli się cel i środki do niego prowadzące. Moim zdaniem zabrakło w tej części Autoreferatu istotnego celu – określenia przyczyn stabilizacji karboanionu. Wprawdzie problem został zarysowany przez Habilitantkę we Wstępie (cz. 1.1, Zał. Nr 2), co więcej, stanowił motywację do podjęcia badań, jednak w dalszej części Autoreferatu pojawia się tylko nieznacznie zarysowany przy ocenie przesunięć chemicznych wywołanych deprotonacją C-kwasów. Przyczyny tego należy szukać w temacie rozprawy habilitacyjnej. *Badania strukturalne i spektroskopowe C-kwasów aktywowanych dwoma grupami sulfonylowymi* to raczej temat raportu badawczego aniżeli rozprawy naukowej.

Określając kwasowość C-kwasów w acetonitrylu na drodze miareczkowania konduktometrycznego Autorka potwierdziła przewidywane różnice kwasowości pomiędzy C-kwasami aktywowanymi grupami benzylosulfonylowymi i ich analogami etylosulfonylowymi. Wraz z literaturowymi wartościami stałych dysocjacji C-kwasów rozpuszczonych w DMSO i wodzie, Habilitantka stworzyła pełniejszą charakterystykę właściwości kwasowych badanych związków.

Badania strukturalne C-kwasów i produktów ich deprotonacji Habilitantka prowadziła w oparciu o badania krystalograficzne i spektroskopowe (NMR, IR i MS) oraz metody chemii kwantowej. O istnieniu struktur jonowych świadczyły też wyniki badań spektrofotometrycznych, konduktometrycznych oraz FT-IR. Badania krystalograficzne wykonano dla dwóch C-kwasów oraz jednej soli C-kwasu z silną zasadą organiczną TBD. W kryształach soli, jony powstałe na drodze przeniesienia protonu z atomu  $C_\alpha$  tworzą układy wiązań wodorowych pomiędzy donorami zasady  $>N-H^{\delta\oplus}$  i atomami tlenu dwóch grup sulfonylowych. Struktury pozwoliły zilustrować zmiany jakim ulegają C-kwasy podczas przeniesienia protonu. Dość spójny obraz oddziaływań pomiędzy obu jonami uzyskano z obliczeń kwantowo-mechanicznych. Wyniki były też generalnie zgodne ze strukturą krystaliczną soli. Nie potwierdziły istnienia wiązań wodorowych pomiędzy C-kwasem i zasadą TBD za pośrednictwem grupy nitrowej kwasu. Istnienie takich oddziaływań zaproponowano w pracy H1 na podstawie widm FT-IR. Bardzo szkoda, że wykorzystując metody krystalograficzne Autorka nie pokusiła się o wykonanie obliczeń rozkładu gęstości elektronowej i nie zastosowała analizy topologicznej co byłoby pomocne w charakterystyce tych związków, analizie rozkładu ładunków i charakterystyce wiązań chemicznych. Analizę rozkładu ładunku w C-kwasach Habilitantka

wykonała na podstawie badań FT-IR, NMR oraz ESI MS. Z badań FT-IR otrzymała informacje o kierunkach delokalizacji ładunku w karboanionach. Metoda spektrometrii mas pozwoliła na zaproponowanie schematu fragmentacji karboanionu molekularnego. Interesującym wynikiem jest wniosek mówiący, że fragmentacja karboanionów nie zależy od rodzaju podstawników w pozycji *para* pierścienia fenyloвого. Moim zdaniem najciekawsze wyniki uzyskano z badań  $^{13}\text{C}$  NMR (praca H10). Habilitantka wykonała ocenę przesunięć chemicznych wywołanych deprotonacją C-kwasów w DMSO i acetonitrylu. Zauważyła istnienie zależności pomiędzy przesunięciami chemicznymi atomu  $\text{C}_\alpha$  i gęstością elektronową na tym atomie. Na tej podstawie stwierdziła, że ujemny ładunek na centralnym atomie węgla wzrasta wraz ze wzrostem gęstości  $\pi$  elektronowej karboanionów.

Recenzowana rozprawa habilitacyjna pani dr Iwony Binkowskiej zawiera wiele cennych i interesujących odpowiedzi na szereg pytań dotyczących C-kwasów. Do badań zastosowała metody teoretyczne i eksperymentalne. C-kwasy starała się scharakteryzować w fazie gazowej, w roztworach oraz w fazie stałej (krystalicznej). Wykazała przy tym znajomość metod badawczych oraz umiejętność współpracy. Najważniejszy bo zasygnalizowany we Wstępie problem naukowy, który zainspirował Autorkę do badań – przyczyna stabilizacji karboanionów nie doczekał się jednak w Autoreferacie dyskusji. Opracowując Autoreferat Habilitantka nie ustrzegła się też pewnych błędów, np. na str. 8 (cz. 1.3, Zał. Nr 2) napisała: „Z uwagi na obecność dwóch elektronoakceptorowych grup sulfonowych aktywujących wiązanie węgiel-wodór o hybrydyzacji  $\text{sp}^3$ ,...” i zdanie następane: „Dla porównania, kolejne podstawienie protonu przez grupę metylową w cząsteczce metanu prowadzi do wzrostu kwasowości...”, na str. 30 (*tamże*): „Struktura produktów oraz reaktywność tej grupy związków w roztworach wynika bezpośrednio z przeprowadzonych przez mnie badań”. Inną słabością rozprawy, zdaniem recenzenta, było opublikowanie większości badań w jednym, mało dzisiaj znaczącym czasopiśmie. Sądzę, że niektóre wyniki zasłużyły na ulokowanie w czasopiśmie o większej sile oddziaływania.

#### **Inne badania**

Pani dr Iwona Binkowska uczestniczyła również w badaniach równowag i reakcji przeniesienia wodoru pomiędzy nitroalkanami i fosfazenami w THF oraz w badaniach strukturalnych pochodnych guanidyny. Badania zakończono dwoma publikacjami.

#### **Uwagi końcowe**

Pomimo pewnych uwag krytycznych, przedstawiony mi do oceny dorobek naukowy świadczy, że pani dr Iwona Binkowska rozwija własną tematykę badawczą. Wykazała się sporymi zdolnościami w zakresie trudnych technik eksperymentalnych, interpretuje wyniki badań strukturalnych, jest również organizatorem badań umiejącym nawiązywać współpracę naukową. Świadczy to o Jej samodzielności w prowadzeniu badań.

Stwierdzam, że pani dr Iwona Binkowska 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.

