



Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
Wydział Chemii,
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Plac Marii Curie-Skłodowskiej 3
20-031 Lublin



Tel. +48 81 537 5592

Fax: +48 81 533-33-48

e-mail: mkorolcz@poczta.umcs.lublin.pl

Prof. dr hab. Mieczysław Korolczuk

Lublin, 15.03.2018

RECENZJA

**rozprawy habilitacyjnej dr inż. Mariusza Pietrzaka pt. *Porfirynoidy i ich kompleksy – nowe koncepcje i zastosowania analityczne*
oraz ocena całokształtu dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego**

Informacje ogólne

Dr inż. Mariusz Pietrzak ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w 2003 r. uzyskując tytuł zawodowy magistra inżyniera. Rozprawę doktorską zatytułowaną *Badania wybranych metaloporfiryn jako jonoforów membran do detekcji potencjometrycznej i optycznej* wykonywał na macierzystym wydziale Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Elżbiety Malinowskiej. Po uzyskaniu stopnia doktora w 2008 r podjął pracę na Uniwersytecie Michigan w USA, a po powrocie do kraju w 2009 r. do chwili obecnej pracuje na stanowisku adiunkta w Zakładzie Mikrobioanalizy na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej.

Ocena rozprawy habilitacyjnej

Rozprawa habilitacyjna oparta jest na 14 pracach dotyczących zastosowania porfirynoidów i ich kompleksów do opracowania nowego typu elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem oraz do opracowania czujników optycznych. Jest to monotematyczny cykl prac.

Oceniając rozprawę habilitacyjną należy zaznaczyć, że Habilitant już wcześniej był dobrze przygotowany do prac związanych z planowaniem nowych jonoforów i konstrukcją elektrod ponieważ wykorzystywał metaloporfiryny jako jonofory w membranach elektrod jonoselektywnych w czasie przygotowywania rozprawy doktorskiej. Zaobserwowane wady takich elektrod starał się eliminować w badaniach będących podstawą rozprawy habilitacyjnej. Opisane w literaturze jonofory oparte na metaloporfirynach zawierających takie jony jak Al(III) czy Zr(IV) wykazywały wysoką selektywność, ale posiadały również wady, takie jak powolna i nie całkowicie odwracalna odpowiedź przy zmianie stężenia jonów fluorkowych. Takie zachowanie było tłumaczone występowaniem równowagi między dwoma formami kompleksów metaloporfiryn, a mianowicie monomeru i dimeru w membranie polimerowej. W celu uniknięcia tworzenia dimeru w pracy [H1] postanowiono zsyntezować związki podobne do porfiryn, które ze względu na efekt steryczny utrudniałyby tworzenie się dimerów. Synteza

takich kompleksów i zastosowanie ich w membranach do oznaczania jonów fluorkowych zakończyła się sukcesem w przypadku jonoforu w postaci kompleksu z Al(III). W celu uzyskania membrany o optymalnych parametrach Habilitant stosował różne rodzaje plastyfikatorów i dodatków jonowych. Analiza uzyskanych wyników pozwoliła Habilitantowi na wyciągnięcie wniosków odnośnie mechanizmu działania jonoforu i w konsekwencji na opracowanie membrany polimerowej o charakterystyce niewiele ustępującej klasycznej krystalicznej elektrodzie jonoselektywnej czulej na fluorki. Było to ważne osiągnięcie Habilitanta. Doświadczenie zdobyte przy konstrukcji elektrody fluorkowej wykorzystał Habilitant w trakcie konstrukcji elektrody selektywnej czulej na azotany(III). W tym przypadku w początkowych doświadczeniach wykorzystał jako jonofor kompleks Rh(III) z tetrafenyloporfiryń. Habilitant doświadczalnie wykazał, że zastosowany jonofor nie spełniał postawionych wymagań. Synteza nowych kompleksów Rh(III) z pochodną tetrafenyloporfiryń doprowadziła do uzyskania jonoforu o zadowalającej selektywności, ale elektroda cechowała się stosunkowo długim czasem odpowiedzi. W celu skrócenia czasu odpowiedzi Habilitant zastosował dodatek karboksylovanego PCW zamiast standardowych dodatków jonowych i uzyskał pożądaną selektywność. Otrzymana elektroda jonoselektywna charakteryzowała się bardzo dobrą selektywnością, krótkim czasem odpowiedzi i nachyleniem charakterystyki bliskim teoretycznemu. Na uwagę zasługuje fakt, że opracowana elektroda została z powodzeniem zastosowana do analiz realnych próbek o skomplikowanej matrycy. W kolejnej pracy Habilitant postanowił zbadać wpływ dodatków jonowych w postaci karboksylovanego i aminowanego PCW na parametry elektrod jonoselektywnych z membranami zawierającymi w swoim składzie opisane w literaturze jonofory. Stwierdził, że zastosowane dodatki jonowe ułatwiają otrzymanie miniatury planarnych elektrod jonoselektywnych dzięki zwiększonym siłom adhezji do wybranych podłoży. Habilitant stwierdził również, że badane dodatki nie są uniwersalne i w przypadku części badanych membran wpływały korzystnie na ich parametry, a w innych powodowały ograniczenie funkcji jonoforu. Bardziej szczegółowe badania dodatków karboksylovanego i aminowanego PCW na właściwości membran przedstawiono w pracy [H4]. Do badań jako jonofory wybrano cyrkonowe i glinowe kompleksy tetraazaporfin i ich pochodnych. Stwierdzono, że dodatek aminowanego PCW może wpłynąć na pogorszenie selektywności membran czulej na jony fluorkowe, zmieniając jednocześnie mechanizm działania jonoforu. Dalsze doświadczenia wykazały jednak, że możliwe jest zwiększenie selektywności membrany poprzez zastosowanie karboksylovanego PCW o większej zawartości grup karboksylowych. Uzyskano w ten sposób zbliżoną selektywność membrany zawierającej kompleksy Al(III) z tetraazaporfiryń do tej, w której jako dodatek do membrany stosowano sól tetrafenyloboranową. Jest to bardzo ważne osiągnięcie ponieważ nowo opracowana membrana charakteryzuje się większą trwałością. Dalszym celem Habilitanta było poprawienie charakterystyki uzyskanej elektrody jonoselektywnej poprzez obniżenie jej granicy wykrywalności [H5]. Nie było to zadanie łatwe. Wprowadzenie do membrany PCW o większej ilości grup karboksylowych lub nie stosowanych wcześniej plastyfikatorów nie doprowadziło do obniżenia granicy wykrywalności. Jednak zmiana pH pomiarów do niższej wartości pomimo, że prowadziła do obniżenia stężenia jonów fluorkowych doprowadziła do obniżenia granicy

wykrywalności dzięki mniejszemu wpływowi jonów OH^- . Obniżona w ten sposób granica wykrywalności była bliska tej uzyskanej dla elektrody zawierającej w składzie membrany tetrafenyloborany i bliska tej dla klasycznej krystalicznej elektrody fluorkowej. To kolejny sukces Habilitanta, ponieważ stosując tańszy dodatek karboksylowanego PCW zamiast tetrafenyloboranów uzyskał o wiele trwalszą membranę, uzyskując jednocześnie bardzo dobre parametry analityczne elektrody. Dodatek karboksylowanego PCW o czym już wspomniałem wcześniej i o czym pisze Habilitant w autoreferacie nie jest uniwersalnym dodatkiem jonowym i może prowadzić do zablokowania oddziaływania jonoforów z innymi anionami.

W wyżej opisanych pracach głównym celem było uzyskanie jak najlepszej charakterystyki analitycznej nowo opracowywanych elektrod. Dalszy cel jaki postawił sobie Habilitant to miniaturyzacja czujnika potencjometrycznego. W celu uzyskania lepszego przylegania membrany do podłoża zamiast PCW Habilitant zastosował polimer poliuretanowy [H6]. Przeprowadzone próby potwierdziły, że jonofor w postaci kompleksu Al(III) z tetraazaporfiryną wykazuje bardzo dobre parametry analityczne zarówno w obecności jak i nieobecności plastyfikatora co jest ważne biorąc pod uwagę możliwość wymywania składników membrany i wpływu tego zjawiska na trwałość membrany. Uzyskane wyniki były zadowalające, a wnioski z tych doświadczeń oraz doniesienia literaturowe dotyczące czujników membranowych doprowadziły do konstrukcji mikroczujników. Sposób postępowania był następujący: na podłożu złote w wyniku elektropolimeryzacji nałożono warstwę polimeru przewodzącego a następnie membranę. Optymalizacja składu membrany doprowadziła do uzyskania miniaturowego czujnika czułego na jony fluorkowe o dobrej charakterystyce analitycznej. W pracy [H7] zbadano wpływ podłoża membrany polimerowej na stabilność sygnału elektrod jonoselektywnych zawierających metaloporfiryny jako jonofory. Stwierdzono, że zastosowanie pasty grafitowej z olejem mineralnym może zapobiegać tworzeniu się warstwy wodnej i korzystnie wpływać na stabilność sygnału. W następnych pracach [H8 i H9] zaproponowano dwa układy przepływowo wstrzykowe do oznaczeń acetylocholin. W pierwszym z układów jako detektor zastosowano elektrodę jonoselektywną czułą na octany, w której jonoforem były kompleksy cyrkonu(IV) z porfirynami. W układzie przepływowym acetylocholina ulegała enzymatycznemu rozkładowi między innymi do octanów, na które czuła była wbudowana elektroda jonoselektywna. W drugim z układów zastosowano detekcję optyczną wykorzystując fakt, że forma obojętna i protonowana tetrafenyloporfiryny absorbują promieniowanie o różnej długości fali. Obie formy przy pH 4,5 występują w równowadze, która w obecności acetylocholin ulega przesunięciu do formy nieprotonowanej co wykorzystano z sukcesem do oznaczeń acetylocholin.

W kolejnych pracach [H10-H13] Habilitant jako cel badań postanowił wykorzystać porfiryny i metaloporfiryny jako znaczniki białek. Zaletą tych związków jest to, że możliwa jest detekcja zmian po przyłączeniu do białek za pomocą co najmniej trzech metod analitycznych, a mianowicie spektrofluorymetrii, spektrofotometrii UV-VIS i woltamperometrii. W celu dowiązania porfiryny lub metaloporfiryny do białek jeden z pierścieni fenylowych porfiryn był wzbogacony w grupę karboksylową. Stwierdzono, że w przypadku metod woltamperometrycznych można obserwować kilka sygnałów zależnie od zastosowanej

metaloporfiryny. Dalsze ciekawe badania dotyczyły wpływu białek na sygnały woltamperometryczne metaloporfiryn. W badaniach tych obserwowano wpływ elektrolitu podstawowego (chloranów(VII)) na rejestrowany sygnał, co przypisano zmianie struktury białek pod wpływem tego elektrolitu. Z kolei w badaniach spektrofotometrycznych i spektrofluorymetrycznych nie zauważono wyraźnego wpływu białek na uzyskiwane widmo. Brak wpływu białek na widmo większości porfiryn i metaloporfiryn doprowadził do wniosku, że mogą być one oznaczane za pomocą tych metod w obecności białek. W omawianych pracach nadal dążono do optymalizacji procesu dowiązania porfiryn lub metaloporfiryn do wybranych białek, a efektem tych badań było uzyskanie dobrej wydajności wynoszącej ponad 70 %, co potwierdzono kilkoma metodami analitycznymi. W pracy [H13] przedstawiono modelowy kompetencyjny test immunologiczny do oznaczania immunoglobulin G. W pacach [H10-H13] w kilku badanych układach osiągnięto postawiony cel i jest to ważne osiągnięcie. Jak zaznaczył Habilitant problemem znakowania białek będzie zajmował się także w dalszej pracy naukowej. Ostatnia praca w cyklu habilitacyjnym to praca przeglądowa, w mojej ocenie bardzo przydatna szczególnie dla naukowców rozpoczynających badania tej ciekawej grupy związków jakimi są porfiryny i ich pochodne oraz odpowiednie kompleksy z metalami.

W podsumowaniu pragnę stwierdzić, że opracowane elektrody jonoselektywne z matrycą polimerową do oznaczania fluorków i azotanów(III), zawierające nowo opracowane jonofory wykorzystujące pochodne porfiryn i ich kompleksy zostały dokładnie scharakteryzowane. Przedstawiono mechanizm działania tych sensorów, a uzyskana selektywność przewyższa tą podawaną w innych opracowaniach naukowych. Na uwagę zasługuje trwałość opracowanych sensorów, uzyskana między innymi dzięki wprowadzeniu do membrany karboksylowanego PCW. Sukcesem jest także opracowanie miniaturowego czujnika czułego na jony fluorkowe oraz opracowanie sposobu oznaczeń acetylocholinę w układzie przepływowo wstrzykowym, gdzie do detekcji zastosowano czujnik zawierający jako jonofor kompleksy cyrkonu(IV) z porfirynami. Zaletą prac dotyczących zastosowania porfiryn i metaloporfiryn jako znaczników białek jest możliwość wykorzystania różnych metod detekcji. Zatem mogę stwierdzić, że tematyka badań prowadzonych przez Habilitanta jest aktualna, a uzyskane wyniki w sposób istotny poszerzają wiedzę z zakresu zastosowania porfirynoidów i ich kompleksów w chemii analitycznej i, co wykazano w części prac zaproponowane nowe rozwiązania mogą być wykorzystane w praktyce.

W skład rozprawy habilitacyjnej wchodzi 14 prac, w tym jedna praca przeglądowa. Wśród prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego 11 posiada IF, a sumaryczny IF tych prac wynosi 35,965 i jest to wynik bardzo dobry. Udział własny oszacowany przez Habilitanta w większości prac (9) wynosi co najmniej 50 %. We wszystkich pracach będących podstawą osiągnięcia naukowego tworzył lub współtworzył koncepcję prac, co jest zgodne z oświadczeniami współautorów. W autoreferacie przygotowanym przez Habilitanta w sposób krótki i przejrzysty zostały przedstawione wyniki będące podstawą osiągnięcia naukowego. Biorąc pod uwagę powyższe dane naukowemetryczne osiągnięcia naukowego będącego podstawą do nadania stopnia doktora habilitowanego mogę stwierdzić, że osiągnięty wynik spełnia zwyczajowe i ustawowe wymagania stawiane kandydatom do uzyskania wyżej wymienionego stopnia.

Ocena całkowitego dorobku naukowego

Habilitant jest autorem lub współautorem łącznie 35 artykułów, w tym 28 znajdujących się w bazie JRC. Artykuły te były cytowane 257 razy, a indeks Hirscha Habilitanta wynosi 10. Jest także autorem rozdziałów w dwóch monografiach wydanych przez wydawnictwo Elsevier. Jest to dobry wynik. Swoje osiągnięcia naukowe prezentował również w formie referatów na czterech konferencjach międzynarodowych i sześciu konferencjach krajowych. Miał 8 innych wystąpień ustnych na konferencjach międzynarodowych i 11 na konferencjach krajowych. Ponadto prezentował wyniki na 37 konferencjach międzynarodowych i 30 krajowych. Te osiągnięcia oceniam bardzo wysoko. Zainteresowania naukowe Habilitanta są bardzo szerokie i dotyczą nie tylko potencjometrii, a w tym głównie zastosowania nowych jonoforów, ale również innych metod analitycznych. Habilitant prowadził badania w próbkach o klasycznych rozmiarach jak i mikropróbkach. Jest dobrze zaznajomiony z syntezą organicznych związków kompleksujących. Tematyka badań prowadzonych przez Habilitanta doceniana była także przez recenzentów projektów badawczych finansowanych przez instytucje zewnętrzne. Był wykonawcą w dwóch projektach międzynarodowych, czterech projektach krajowych, a obecnie jest kierownikiem projektu finansowanego przez NCN. Jest to ważne osiągnięcie Habilitanta. Osiągnięcia naukowe Habilitanta były wielokrotnie wysoko oceniane przez władze Uczelni w formie Nagród Rektora. Był także nagrodzony stypendium START przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej. Wszystkie przedstawione powyżej dane pozwalają mi wysoko ocenić całkowity dorobek naukowy Habilitanta.

Ocena działalności dydaktycznej i organizacyjnej

Działalność dydaktyczna dr inż. Mariusza Pietrzaka obejmuje prowadzenie laboratoriów, wykładów i ćwiczeń dla wielu kierunków. Należy zaznaczyć, że część wykładów i laboratoriów prowadzi w języku angielskim. W 5 przypadkach jest kierownikiem przedmiotu. Był kierownikiem i opiekunem odpowiednio 16 i 5 prac inżynierskich. Kierował również 12 pracami magisterskimi, a w sześciu był opiekunem naukowym. Był promotorem pomocniczym w dwóch przewodach doktorskich.

Dr inż. Mariusz Pietrzak brał udział w popularyzacji nauki jako wykładowca kursów naukowych, wykładowca szkoły letniej, prowadzący warsztaty naukowe. Brał także udział w innych formach popularyzacji nauki, np. w organizacji konferencji EUROANALYSIS XVII. Odbył trzy staże naukowe na Uniwersytecie Michigan w USA, w tym jeden kilkunastomiesięczny. Podsumowując mogę stwierdzić, że działalność dydaktyczna i organizacyjna jest bardzo bogata.

Wniosek końcowy

W podsumowaniu stwierdzam, że dr inż. Mariusz Pietrzak wykonał bardzo dobrze zaplanowane badania, świadczące o gruntownej znajomości tematyki z zakresu konstrukcji i zastosowania polimerowych elektrod jonoselektywnych z zastosowaniem nowych materiałów. Dla jonów fluorkowych i azotanowych(III) opracował elektrody o selektywności lepszej niż opisane w literaturze. Opracowane elektrody jonoselektywne mają szanse na praktyczne zastosowanie ponieważ charakteryzują się ponadto znaczną trwałością, niską granicą

wykrywalności i krótkim czasem odpowiedzi. Opracował również procedury potencjometrycznego i spektrofotometrycznego oznaczania acetylocholiny oraz procedury znakowania białek.

Na podstawie przedstawionych mi do oceny materiałów stwierdzam, że dorobek naukowy, ze szczególnym uwzględnieniem osiągnięcia naukowego oraz inne osiągnięcia Habilitanta spełniają wymagania stawiane pracom habilitacyjnym określone w Ustawie o stopniach i tytule naukowym i dlatego wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie dr inż. Mariusza Pietrzaka do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

