



Opole 06 listopada 2021

prof. dr hab. Jacek Lipok

jacek.lipok@uni.opole.pl

OCENA

Pracy doktorskiej Pana mgr inż. Mateusza Pawlaczyka

p.t.: „Synthesis and application of functional hybrid and polymeric materials in chemical analysis”

„Otrzymywanie i zastosowanie w analizie chemicznej funkcjonalnych układów hybrydowych i polimerowych”

przygotowanej pod kierunkiem prof. dr hab. Grzegorza Schroedera - promotora

oraz dr hab. Michała Cegłowskiego – promotora pomocniczego

Tworzenie nowych połączeń chemicznych posiadających zdefiniowane cechy i spełniających określone wymagania, jest jednym z najbardziej podstawowych nurtów badań kojarzonych z chemią jako dyscypliną nauki i sferą działalności aplikacyjnej. W przypadku dysertacji doktorskiej Pana mgr inż. Mateusza Pawlaczyka tytuł tego dzieła w sposób adekwatny odzwierciedla tematykę i zakres przeprowadzonych badań, można zatem uznać, że znacząca część kilkuletniej aktywności naukowej Doktoranta w pełni mieści się w tym klasycznym obszarze chemii. Warto jednak zauważyć, czego dowodem jest pełny wykaz osiągnięć, że aktywność badawcza Autora nie ogranicza się do jedynie tego obszaru dociekań.

Rozprawa doktorska, której ocenę powierzyła mi Wysoka Rada Naukową Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, została przygotowana w oparciu o spójny tematycznie cykl pięciu (5) prac, opublikowanych w adekwatnych merytorycznie, znaczących dla tego obszaru badań czasopismach z listy JCR. O randze tych czasopism świadczą bez wątpienia współczynniki ich oddziaływania (IF), których łączna wartość obliczona na podstawie danych zawartych w dysertacji wynosi 20,690, a średnia wartość przekracza 4,1.

Kompozycja niniejszej dysertacji, napisanej w języku angielskim, odpowiada konwencji dopuszczonej przez stosowne regulacje prawne w sytuacji, w której rozprawa jest podsumowaniem toku badań, których wyniki zostały już przez Autora opublikowane. Opracowanie to zawiera zestawy uporządkowanych informacji zamieszczone na 177 numerowanych stronach, wydrukowanych w klasycznej formie rozprawy doktorskiej. W strukturze pracy wyodrębnić można cztery zasadnicze części: (i) informacje o Autorze i Jego osiągnięciach naukowych, (ii) prezentację problematyki, celów i wyników przeprowadzonych badań zakończone podsumowaniem oraz stosownymi streszczeniami w języku angielskim i polskim, (iii) pełne teksty opublikowanych prac stanowiących podstawę ocenianej dysertacji, wraz z danymi uzupełniającymi omawiane wyniki doświadczeń (*supplementary information*), (iv) oświadczenie Współautora publikacji wskazujące na wiodący udział Doktoranta w toku badań i w przygotowaniu publikacji A1-A5.

Mimo, iż ze względu na przyjętą konwencję rozprawa doktorska Pana mgr inż. Mateusza Pawlaczyka wymyka się typowemu układowi dysertacji „eksperymentalnych”, tok narracji obejmuje wszystkie niezbędne i wymagane elementy. Poczynając od wykazu używanych skrótów i akronimów, poprzez wstęp literaturowy, prezentację założeń i celu pracy, dyskusję wyników i podsumowanie, rozprawa stanowi spójny merytorycznie opis problemów badawczych, których zgłębieniu Pan Mateusz Pawlaczyk poświęcił kilka lat zawodowego zaangażowania. Od strony formalnej organizacji dysertacji warto podkreślić dołączenie list cytowanej literatury do każdego z rozdziałów, w którym odnoszono się do już opublikowanych informacji. Na równie pozytywny komentarz zasługuje przemyślana sekwencja prezentowania problematyki podejmowanych badań, cechująca wszystkie cztery numerowane rozdziały dysertacji tzn. przegląd literatury, cele badań, dyskusję uzyskanych rezultatów oraz ich podsumowanie. Takie podejście ułatwia czytelnikowi percepcję kolejnych wątków opracowania i umożliwia docenienie wartości poznawczej kompletnego toku badań.

Kontynuując formalną ocenę rozprawy chciałbym zwrócić uwagę na jedynie nieliczne potknięcia redakcyjne, jak na przykład błędne przypisanie nazwy materiału hybrydowego zawierającego ugrupowania trietylenotetraminowe; rys.4, str. 32, opisanego jako DETA, zamiast TETA.

Obszar zainteresowań naukowych Autora został jednoznacznie zasygnalizowany już w treści „Przeglądu literatury”. Poczynając od zagadnień dotyczących w sposób ogólny chemii materiałów, czytelnik jest stopniowo przekonywany o wyjątkowej roli i znaczeniu materiałów hybrydowych, co Doktorant uzasadnia na dwa sposoby: (i) odwołuje się do możliwości definiowania struktury, a przez to i właściwości takich materiałów; zarówno tych tworzonych przez połączenie nieorganicznego nośnika z organiczną domeną funkcjonalizującą, jak i tych powstałych w wyniku przyłączenia organicznego receptora do

syntetycznego polimeru, (ii) wskazuje na szeroki wachlarz zastosowań praktycznych tak stworzonych materiałów. Odnosząc się do możliwości zastosowania materiałów hybrydowych Autor podkreśla zalety dendrymerów poli(amidoaminowych) (PAMAM), jako komponentów materiałów, których syntezie i badaniom właściwości sorpcyjnych poświęcił znaczącą część swojej rozprawy. Szczególną uwagę zwraca na wielorakie, możliwe oddziaływania fizykochemiczne PAMAM z „wiązanymi” substancjami, co w świetle licznych dowodów naukowych decyduje o wszechstronności poli(amidoamin) jako supramolekularnych czynników chelatujących. Przypuszczam, że poszukując analogów strukturalnych PAMAM, które dodatkowo cechowałyby się specyficznymi właściwościami użytkowymi, Pan mgr inż. Mateusz Pawlaczek zwrócił uwagę na deferoksaminy (DFO) – siderofor stosowany klinicznie w celu usunięcia nadmiarowej ilości jonów żelaza Fe(III) z płynów ustrojowych. Byłbym jednak rad, gdybym mógł poznać powody, dla których DFO jako skuteczny i specyficzny receptor jonów żelaza Fe(III), została włączona do niniejszych badań. Wyjaśnienie podane przez Autora na str. 30, dotyczące braku informacji o efektywności sorbentów zawierających deferoksaminy, nie współgra z danymi wskazującymi na zastosowanie tego związku w praktyce medycznej i analizie środowiska (str. 19-20).

Postulowane właściwości sorpcyjne materiałów hybrydowych zawierających PAMAM oraz deferoksaminy sprawiły, że jasno wyartykułowanym, głównym celem badań relacjonowanych w niniejszej pracy doktorskiej stało się określenie efektywności materiałów hybrydowych zawierających te receptory, w oznaczaniu i remediacji jonów metali przejściowych. Cel ten został dobrze uzasadniony dzięki prezentacji różnorodnych, możliwych oddziaływań fizykochemicznych pomiędzy molekułami odmiennych strukturalnie poli(amidoamin), a jonami metali, molekułami barwników syntetycznych oraz molekułami modulatorów metabolizmu. W przypadku niniejszych studiów wybranymi modulatorami metabolizmu były: kwas foliowy, kwas nikotynowy i ryboflawina – reprezentujące grupę witamin B oraz kwas salicylowy. Chociaż w publikacji A3 substancje te zostały wymienione jako związki modelowe, byłbym wdzięczny za przedstawienie argumentów przemawiających za doбором tych konkretnych związków chemicznych jako adsorbowanych i transportowanych „bioaktywnych molekuł o charakterze kwasowym” (*tłumaczenie recenzenta*). Intryguje mnie również kwestia czy istnieją znane Doktorantowi „bioaktywne molekuły o charakterze zasadowym”, które mogły by być równie skutecznie „wiązane i transportowane” przez materiały hybrydowe z receptorami PAMAM.

Naturalną konsekwencją wyboru materiałów hybrydowych jako obiektu badań, stał się dobór odpowiednich nośników receptorów. Kwestia ta została rozstrzygnięta w sposób racjonalny; grupę nośników nieorganicznych reprezentowały amorficzna krzemionka modyfikowana powierzchniowo grupami funkcyjnymi umożliwiającymi zakotwiczenie

zsyntezowanych dendrymerów oraz nanoczątki magnetytu, natomiast nośniki organiczne reprezentował kopolimer eteru metyloowo winylowego i bezwodnika maleinowego (PMVEAMA).

W równie racjonalny sposób dobrano cztery pochodne aminowe: etylenodiaminę (EDA), tris(2-aminoetylo)aminę (TREN), trietylenotetraminę (TETA) oraz 4,7,10-trioksa-1,13-tridekanodiaminę (TRI-OXA), które stały się syntonami dendrymerów PAMAM. Rdzeniem modelowych dendrymerów przeznaczonych do badań sorpcji jonów miedzi Cu(II), niklu Ni(II), kobaltu Co(II), syntetycznych barwników; czerwieni Kongo oraz żółci pomarańczowej, a także wspomnianych modulatorów metabolizmu, stała się TREN, a materiały hybrydowe uzyskano immobylizując dendrymery na amorficznej krzemionce. Chciałbym podkreślić, iż utworzone materiały hybrydowe zostały dobrze scharakteryzowane z wykorzystaniem metod analitycznych, dzięki czemu potwierdzono strukturę tych połączeń. To zaś istotnie wpłynęło na wiarygodność wyników prezentowanych w publikacjach A1 - A3, które wskazują na istotne zależności pomiędzy budową chemiczną dendrymerów PAMAM, w tym strukturą terminalnych amin, a ich właściwościami sorpcyjnymi wobec jonów Cu(II), Ni(II), Co(II) (A1, A2) oraz możliwościami transportu wspomnianych modulatorów metabolizmu, ustalonymi w warunkach *in vitro* (A3).

Biorąc pod uwagę niekorzystny wpływ poliamin na homeostazę aktywnie metabolizujących komórek, czego świadom jest Pan Mateusz podając stosowne informacje, chciałbym poznać Jego opinię odnośnie realnych możliwości wykorzystania materiałów hybrydowych zawierających receptory PAMAM, jako systemów transportujących leki.

Kolejne interesujące rezultaty uzyskano badając możliwości sorpcji materiałów hybrydowych utworzonych przez kopolimer PMVEAMA jako nośnik połączony kowalencyjnie z receptorem DETA zbudowanym z dietylenotriaminy stanowiącej rdzeń i tworzącej grupy terminalne. W tym przypadku polimer PMVEAMA-DETA okazał się wyjątkowo skutecznym sorbentem syntetycznych barwników azowych i dobrym transporterem testowanych modulatorów (A4). Warto podkreślić, iż polimer ten okazał się na tyle stabilny, że po uwolnieniu chelatowanych molekuł może być używany kilkakrotnie, wykazując przy tym akceptowalną utratę aktywności sorpcyjnej w kolejnych cyklach. Wynik ten należy uznać za szczególnie interesujący pod względem aplikacyjnym, w kontekście zatężania i/lub usuwania syntetycznych barwników azowych występujących jako zanieczyszczenia organiczne.

Zapewne korzystne cechy materiałów hybrydowych jako efektywnych sorbentów sprawiły, że przedmiotem studiów Pana Mateusza stały się także materiały funkcjonalne utworzone poprzez połączenie deferoksaminy – trihydroksamowego czynnika wyjątkowo skutecznie chelatującego jony żelaza Fe(III), z amorficzną krzemionką, nanocząstkami magnetytu lub z kopolimerem PMVEAMA. Wyniki tych dociekań zawarte w publikacji A5

wskazują, że wszystkie trzy połączenia skutecznie i selektywnie wiązały jony Fe(III), nawet w obecności innych jonów trójwartościowych i w złożonej matrycy, jaką było ludzkie serum.

Traktując zbiór rezultatów zawartych w pracach A1-A5 jako swoistą całość, można uznać, iż główny cel badań został osiągnięty – wytworzone przez Doktoranta materiały hybrydowe okazały się efektywnymi sorbentami jonów metali przejściowych. Ponadto, dzięki zastosowaniu dendrymerów PAMAM jako receptorów uzyskano materiały, które skutecznie wiążą i transportują barwniki azowe oraz małowcząsteczkowe, aromatyczne modulatory metabolizmu. Z kolei zastosowanie deferoksaminy jako receptora pozwoliło na uzyskanie materiałów selektywnie wiążących jony Fe(III) w złożonych matrycach biologicznych. Wymienione cechy uzyskanych materiałów, w opinii recenzenta predestynują te połączenia do zastosowania w analityce chemicznej środowiska przyrodniczego oraz w analityce medycznej, szczególnie na etapie przygotowania próbek pod kątem zateżania analitów.

Pisząc o wartości merytorycznej niniejszej dysertacji, chciałbym wyraźnie docenić warsztat badawczy Doktoranta, który dowiódł swoich kompetencji w zakresie: syntezy organicznej, immobilizowania dendrymerów i deferoksaminy na odpowiednich nośnikach, prowadzenia doświadczeń i pomiarów pozwalających na ocenę właściwości sorpcyjnych wytworzonych materiałów hybrydowych, w tym dobór najbardziej odpowiednich modeli termodynamicznych opisujących procesy sorpcji, transportu i uwalniania analitów. Na uznanie zasługuje także biegłość Doktoranta w wykorzystaniu metod i technik analitycznych (np. IR, NMR, analiza elementarna, ESI-MS, UV-VIS, TG) pozwalających na identyfikację wytworzonych materiałów oraz technik obrazowania SEM umożliwiających prezentację powierzchni tych materiałów.

Pragnę także zaznaczyć, że wyrażone bardzo nieliczne uwagi i prośby o dodatkowe wyjaśnienie niektórych zagadnień, w żaden sposób nie rzutują na moją bardzo pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Mateusza Pawlaczyka. Wartość wyników omawianych badań została już wcześniej doceniona przez wydawców i recenzentów publikacji A1 – A5 i co istotne znajduje uznanie badaczy już kilkunastokrotnie cytujących te opracowania. Na podkreślenie zasługuje to, iż we wszystkich pięciu publikacjach, będących relacjami kolejno realizowanych zagadnień badawczych, Doktorant jest pierwszym i „korespondencyjnym” Autorem. Fakt, iż prace te ukazały się w latach 2019-2021, jako naukowe zwieńczenie studiów doktoranckich rozpoczętych w roku 2017, w przekonaniu recenzenta wyróżnia samą dysertację, jak i osiągnięcia naukowe Pana Mateusza, jako młodego badacza. Mam również nadzieję, iż niebawem docenione zostaną także aspekty aplikacyjne badań Autora ocenianej dysertacji.

Jako, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 13 pkt.1 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z 14 marca 2003 r. o

stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (*Dz. U. z 2016, poz. 882*), wnoszę do Wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne, Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, o dopuszczenie Pana mgr inż. Mateusza Pawlaczyka do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

Ponadto, doceniając jakość prac badawczych, na podstawie których przygotowana została niniejsza dysertacja, kompetencje i zaangażowanie Doktoranta w tok prac laboratoryjnych oraz w przygotowanie publikacji, potwierdzone deklaracją Współautora, wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana mgr inż. Mateusza Pawlaczyka, w sposób zwyczajowo przyjęty przez Wysoką Radę Naukową Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.



Signed by /
Podpisano przez:

Jacek Marek Lipok

Date / Data:
2021-11-12 10:49



Opole 06 listopada 2021

prof. dr hab. Jacek Lipok

jacek.lipok@uni.opole.pl

UZASADNIENIE PROPOZYCJI WYRÓŻNIENIA

Pracy doktorskiej Pana mgr inż. Mateusza Pawlaczyka

p.t.: „Synthesis and application of functional hybrid and polymeric materials in chemical analysis”

„Otrzymywanie i zastosowanie w analizie chemicznej funkcjonalnych układów hybrydowych i polimerowych”

przygotowanej pod kierunkiem prof. dr hab. Grzegorza Schroedera - promotora

oraz dr hab. Michała Cegłowskiego – promotora pomocniczego

Rozprawa doktorska, której ocenę powierzyła mi Wysoka Rada Naukową Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, a której wyróżnienie niniejszym uzasadniam, została przygotowana w oparciu o spójny tematycznie cykl pięciu (5) prac, opublikowanych w adekwatnych merytorycznie, znaczących dla tego obszaru badań czasopismach z listy JCR. O randze tych czasopism świadczą bez wątpienia współczynniki ich oddziaływania (IF), których łączna wartość obliczona na podstawie danych zawartych w dysertacji wynosi 20,690, a średnia wartość przekracza 4,1. Wartość wyników omawianych badań została bez wątpienia doceniona przez wydawców i recenzentów publikacji A1 – A5 i co istotne znajduje uznanie badaczy już kilkunastokrotnie cytujących te opracowania. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, iż we wszystkich pięciu publikacjach, będących relacjami interesujących poznawczo i kolejno realizowanych zagadnień badawczych, Doktorant jest pierwszym i co niezwykle istotne „korespondencyjnym” Autorem. Na uwagę zasługuje również to, iż prace leżące u podstaw dysertacji doktorskiej Pana mgr inż. Mateusza Pawlaczyka ukazały się w latach 2019-2021, jako naukowe zwieńczenie studiów doktoranckich rozpoczętych w roku 2017 i stanowią niespełna połowę formalnego dorobku publikacyjnego zgromadzonego w latach 2018-2021 przez tego Autora. Zwracam również uwagę Wysokiej Rady na fakt, iż tematyka dorobku naukowego Doktoranta diametralnie

różni się od tematyki Jego projektów dyplomowych; licencjackiego i magisterskiego realizowanych na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Oznacza to, że Pan mgr inż. Mateusz Pawlaczyk zetknął się bliżej z badaniami nad materiałami hybrydowymi dopiero rozpoczynając studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w 2017 roku. Oznacza to także, biorąc pod uwagę termin złożenia rozprawy, iż w niespełna cztery lata, Doktorant włączył się w tok badań prowadzonych w zespole naukowym kierowanym przez Prof. Grzegorza Schroedera tak intensywnie i z tak znakomitym skutkiem, że realizując także własną tematykę badawczą, począwszy od 2018 roku jest współautorem jedenastu publikacji naukowych, z tej liczby w dziesięciu pracach jest pierwszym Autorem. W przekonaniu recenzenta takie dokonania wyróżniają nie tylko ocenianą dysertację i osiągnięcia naukowe Doktoranta, wyróżniają przede wszystkim Pana mgr inż. Mateusza Pawlaczyka, jako młodego badacza.

Uzupełniając uzasadnienie zwracam także uwagę na aktualność i potencjał aplikacyjny problematyki naukowej dotyczącej materiałów hybrydowych, których elementem strukturalnym są organiczne receptory, co przesądza o wartości merytorycznej niniejszej dysertacji. Ponadto, chciałbym wyrazić docenić warsztat badawczy Doktoranta, który dowiódł swoich kompetencji w zakresie: syntezy organicznej, immobilizowania dendrymerów i deferoksaminy na odpowiednich nośnikach, prowadzenia doświadczeń i pomiarów pozwalających na ocenę właściwości sorpcyjnych wytworzonych materiałów hybrydowych, w tym dobór najbardziej odpowiednich modeli termodynamicznych opisujących procesy sorpcji, transportu i uwalniania analitów. Na należne uznanie zasługuje także biegłość Doktoranta w wykorzystaniu metod i technik analitycznych (na przykład: IR, NMR, analiza elementarna, ESI-MS, UV-VIS, TG) pozwalających na identyfikację wytworzonych materiałów oraz technik obrazowania SEM umożliwiających prezentację powierzchni tych materiałów.

Podsumowując niniejsze uzasadnienie pragnę zatem docenić aktualność i wartość poznawczą tematyki dysertacji, jakość przeprowadzonych prac badawczych, na podstawie których przygotowana została niniejsza rozprawa, kompetencje i zaangażowanie Doktoranta w tok prac laboratoryjnych oraz szczególnie w przygotowanie publikacji, potwierdzone deklaracją Współautora. Dlatego też z pełnym przekonaniem wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana mgr inż. Mateusza Pawlaczyka, w sposób zwyczajowo przyjęty przez Wysoką Radę Naukową Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.



Signed by /
Podpisano przez:
Jacek Marek Lipok
Date / Data:
2021-11-12 10:50