

Kraków, dn. 24.04.2015

Recenzja

rozprawy doktorskiej P. mgr Michała Cegłowskiego pt.:

Funkcjonalizacja polimerów i nanomateriałów węglowych z zastosowaniem niskocząsteczkowych receptorów molekularnych.

Przedmiotem rozprawy doktorskiej Pana mgr Michała Cegłowskiego były różnorodne modyfikacje zaawansowanych materiałów, takich jak nanorurki węglowe oraz wybrane rodzaje samodzielnie otrzymywanych polimerów. Głównymi celami funkcjonalizacji tego rodzaju materiałów były trzy aspekty ich zastosowań:

1. zaprojektowanie nowych, bardziej skutecznych matryc dla jonizacji typu MALDI stosowanej w spektrometrii mas,
2. wytworzenie funkcjonalizowanych polimerów zdolnych do selektywnego kompleksowania wybranych dioli i cukrów
3. synteza polimerów umożliwiających efektywne wiązanie metali ciężkich w ciekłych próbkach (w tym środowiskowych).

Doktorant podjął ważny temat opracowania nowych materiałów, przydatnych w różnych gałęziach nauki i przemysłu, bazując na dwóch grupach dobrze poznanych substancji, posiadających olbrzymi potencjał aplikacyjny. Można stwierdzić, że właśnie potencjał leżący w modyfikacjach, zarówno materiałów węglowych, jak i wybranych polimerów decyduje o ich szerokim spektrum zastosowań, ograniczonym właściwie jedynie wyobraźnią eksperymentatorów, do których Doktorant niewątpliwie się zalicza.

W swojej pracy laboratoryjnej Pan mgr Michał Cegłowski zdecydował się na szereg udanych prób funkcjonalizacji komercyjnie dostępnych nanorurek węglowych dla potrzeb uzyskania nowego rodzaju matryc stosowanych w spektrometrii mas, dokładniej w instrumentach z jonizacją typu MALDI. W zamierzeniu badawczym, nowa matryca, będąca donorem protonów dla procesu jonizacji, w przeciwieństwie



do szeroko stosowanych obecnie matryc w postaci niskocząsteczkowych kwasów organicznych, miała być praktycznie niewidoczna na widmach masowych w niskim zakresie wartości m/z. Czyniłoby ją to doskonałą matrycą dla jonizacji i analizy substancji o niskiej masie cząsteczkowej przy pomocy wspomnianej już techniki MALDI. Obecnie instrumenty z jonizacją laserową wspomagana matrycą są relatywnie rzadko używane w analizie substancji o niskich masach cząsteczkowych ze względu na zestaw intensywnych sygnałów pochodzących w głównej mierze od matryc. Pomysł Doktoranta, prosty w swojej istocie, stanowił bardzo ciekawą alternatywę dla obecnie dostępnych matryc. Doktorant postanowił immobilizować przez wiązania: kowalencyjne oraz jonowe, powszechnie stosowaną matrycę, czyli kwas sinapinowy, na powierzchni nanorurek węglowych. Następnie wybrano kilka substancji o relatywnie niskich masach cząsteczkowych i przeprowadzono analizę MALDI-MS z zastosowaniem nowego materiału w odniesieniu do wolnego kwasu sinapinowego. Należy zaznaczyć, że w celu eliminacji przypadkowych lub nieprzewidzianych efektów jonizacji w tym źródle jonów, Doktorant porównywał aż pięć różnych materiałów w funkcji ich zdolności przenoszenia ładunku na wybrane anality po wzbudzeniu promieniem lasera. Były to kolejno: niezmodyfikowane nanorurki węglowe, nanorurki modyfikowane powierzchniowo grupami hydroksylowymi, karboksylowymi, kwasem sinapinowym oraz kwasem galusowym. Wyniki omówionych badań zostały przedstawione w dwóch artykułach opublikowanych w czasopiśmie „Rapid Communications in Mass Spectrometry” (IF=2,642).

Drugi kierunek badawczy Doktoranta to synteza i funkcjonalizacja polimerów o własnościach wskaźnikowych dla rozpuszczonych w wodzie dioli oraz wybranych cukrów oraz projektowanie polimerów o własnościach sorpcyjnych w odniesieniu do zanieczyszczeń środowiskowych: jonów metali ciężkich. W celu uzyskania materiału wykrywającego i wiążącego wybrane diole i cukrowce Doktorant posłużył się dwoma substratami: poli(eterem metylo-winylowym-alt-bezwodnikiem maleinowym) oraz kwasem 3-aminofenyloboronowym. Produkt kondensacji, zawierający grupy fenylboronowe cechował się szczególnie wysokim powinowactwem do rybonukleozydów cytydyny oraz urydyny, spośród kilkunastu innych, testowanych substancji. Doktorant, w pracy prezentującej wyniki omawianych badań (opublikowanej w „Journal of Applied Polymer Science” IF=1,64) przeprowadził również dojrzałą dyskusję pobocznych obserwacji, zarejestrowanych podczas prowadzenia eksperymentu.

Kolejny zestaw eksperymentów to próba uzyskania polimerów: poli(metylowodorosiloksanu) oraz stosowanego wcześniej poli(MVE-alt-MA), modyfikowanych podstawnikami pirydyno-pirazolowymi w celu wykorzystania powstałych cząsteczek jako sorbentów dla kationów wybranych metali, między innymi: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Parametry uzyskanych, funkcjonalizowanych

materiałów były charakteryzowane przy pomocy różnorodnych technik zaawansowanej analizy fizykochemicznej, między innymi technik analizy elementarnej, kalorymetrii różnicowej, skaningowej mikroskopii elektronowej czy termogravimetrii. W wyniku przeprowadzonych badań, w tym interakcji z wymienionymi wcześniej jonami, okazało się, iż uzyskane materiały posiadają parametry sorpcyjne umożliwiające zastosowanie ich w warunkach rekultywacji środowiska. Co więcej, możliwe jest wielokrotne stosowanie tych samych materiałów, dzięki możliwości regeneracji złóż polimerowych po desorpcji zaadsorbowanych metali przez proste odczynniki (np. HCl, EDTA). W zakresie badanej ilości cykli materiały zachowywały zdolności sorpcyjne a nawet, po pierwszym cyklu pracy, zwiększały swoją pojemność sorpcyjną wobec niektórych jonów. Wyjaśnienie zaobserwowanego zjawiska wzrostu pojemności sorpcyjnej zostało poddane przekonującej dyskusji. Opisane badania zostały opublikowane w czasopiśmie: „Chemical Engineering Journal” (IF=4,058).

Dysertacja została przygotowana jako zbiór pięciu publikacji oraz dwóch rozdziałów w monografiach, stąd jej objętość jest znacząco mniejsza niż objętości prac doktorskich przygotowywanych w formie rozległych opisów wykonanych badań. W niczym nie umniejsza to jakości prezentowanych wyników. Co więcej, opisany zakres badań i uzyskane dane jedynie zyskują na czytelności i spójności. Jako, że wyniki zostały opublikowane w czasopismach o uznanej reputacji, przechodząc przez wnikliwą ocenę kilkunastu niezależnych recenzentów wybranych przez redakcje periodyków, uznaję iż kolejna ocena metodologii badań lub dalsze dyskusowanie uzyskanych danych są bezcelowe. Podobnie udział Doktoranta w powstaniu prac jest bezdyskusyjny, jako że we wszystkich zaprezentowanych publikacjach jest On pierwszym Autorem a co więcej, w każdej z nich jest również Autorem Korespondującym.

Podkreślam, iż moja ocena prezentowanej pracy jest bardzo wysoka. Jedyne, z obowiązku recenzenta, chciałem poruszyć kilka drobnych kwestii, które nasunęły mi się po przeczytaniu zarówno treści wstępu, jak i poszczególnych publikacji.

Autor, w opisie którym opatrzył zestaw publikacji będący podstawą doktoratu, posługuje się nazwą: „kwas sinapowy”. Jakkolwiek nazwa jest prawidłowa, istnieje synonim nazwy tego związku w postaci: „kwas sinapinowy” lub „kwas synapinowy”. W istocie jest to wierne odwzorowanie nazwy anglojęzycznej (czyli: sinapinic acid) jednak, o ile spotykam się z tą nazwą w kontekście literatury polskojęzycznej, w mojej opinii nazwa „synapinowy” lub „sinapinowy” jest częściej stosowana, szczególnie wśród osób posługujących się techniką jonizacji MALDI.

Nie mogę całkowicie zgodzić się z dość kategorycznym twierdzeniem, że otrzymanie dobrej jakości widma masowego substancji o niskiej masie cząsteczkowej, przy pomocy techniki MALDI jest (zawsze) niezwykle trudne, co

wynika z kontekstu zdania w rozdziale „funkcjonalizacja nanorurek węglowych”. Z własnej praktyki wiem, że (przykładowo) niektóre dobrze jonizujące się oligopeptydy są doskonale widoczne w technice jonizacji MALDI, nawet jeśli ich jony pseudomolekularne są rejestrowane w zakresie m/z charakterystycznym dla jonów pochodzących od zastosowanej matrycy. Tym niemniej – duża część związków oznaczanych np. przy pomocy jonizacji typu electrospray, nie jest widoczna podczas wykorzystywania konwencjonalnego źródła jonów typu MALDI, co zresztą zostało przez Doktoranta pokazane w załączonych publikacjach.

Kategoryzowanie rybonukleozydów jako cukrów jest, co najmniej, nadmiernym uproszczeniem. Cytując fragment wstępu (z zachowaniem oryginalnej odmiany): „(...) uzyskany polimer charakteryzował się zdecydowanie większe powinowactwo do rybonukleozydów cytydyny oraz urydyny, niż do jakiegokolwiek innego cukru.” można odnieść wrażenie, iż Doktorant zrównuje rybonukleozydy z cukrami. Nomenklaturowo rybonukleozydy to N-glikozydy zawierające aglikon, tu w postaci zasady purynowej lub pirymidynowej (w omawianym przypadku pirymidyny: uracyl i cytozyna) oraz resztę cukrową (tutaj: rybozę).

W publikacji „Laser desorption/ionization mass spectrometric analysis of surfactants on functionalized carbon nanotubes” (Rapid Commun. Mass Spectrom. 2013; 27; 258-264) rysunki 5, 6 oraz 7 obrazują widma masowe poszczególnych analitów. Każda z osi rzędnych skalowana jest (prawidłowo) w zakresie 0-100% intensywności najbardziej intensywnego piku na wszystkich prezentowanych widmach masowych. Jako, że w każdym przypadku użyto takiego samego stężenia badanej substancji być może lepiej byłoby zaprezentować wyniki skalując widma w funkcji prądu jonowego najbardziej intensywnego spośród obrazowanych jonów? Na rysunkach można wprawdzie dostrzec (prawy górny róg każdego rysunku) wartość prądu jonowego dla najbardziej intensywnego piku na każdym widmie, jednak wyskalowanie wszystkich widm w ten sam sposób mogłoby, niejako *explicite*, ukazać optymalne warunki analizy. Identyczne zastrzeżenie dotyczy również widm prezentowanych w drugiej z prac opublikowanych w RCMS.

Czy w przypadku zastosowania nowych, zsyntetyzowanych matryc, Doktorant pokusił się o wyznaczenie LOD albo LOQ dla przykładowych próbek? Wyznaczenie tych parametrów również mogłoby być pomocne dla porównania przydatności nowych matryc w analizie z wykorzystaniem źródeł jonów typu MALDI.

Zwracam również uwagę, iż pomimo wysokiej istotności i aktualności tematu usuwania metali ciężkich z ciekłych próbek środowiskowych, którego podjął się Doktorant, uzyskiwanie polimerów chelatujących metale, rozpuszczalnych w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych niesie ze sobą istotne ograniczenie w stosowalności takich polimerów w warunkach oczyszczania środowiska naturalnego. W pracy opublikowanej w Chemical Engineering Journal (259, 2015,

885-893) opisano testowe usuwanie metali z próbki ciekłej dostarczonej przez firmę utylizacyjną, poprzez ekstrakcję jonów metali do fazy organicznej zawierającej zsyntetyzowany polimer. Fazą organiczną był dichlorometan, który z zasady nie powinien być uwalniany do środowiska. Pozumiem oczywiście pilotażowy charakter badań, jednakże z obowiązku Recenzenta zwracam uwagę na pojawiający się problem konfliktu problemu rekultywacji środowiska i jego potencjalnego zanieczyszczenia rozpuszczalnikiem organicznym.

Pomimo kilku wskazanych powyżej, drobnych uwag, przedłożona praca bezspornie spełnia wymagania zwyczajowe, jak również formalne Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz 595 ze zmianami Dz.U. z 2005 r. nr 164, poz 1365). W szczególności, jak stanowi artykuł 13 przytaczanej ustawy, dysertacja stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Kandydata w danej dyscyplinie badawczej a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. W zakresie sposobu przygotowania rozprawy potwierdzam (ponownie zgodnie z art. 13 ustawy), iż Doktorant bezsprzecznie dowiódł swojego indywidualnego wkładu w przygotowanie pracy.

W związku z powyższym, z przyjemnością wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pana mgr Marcina Cegłowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, w związku z wysoką istotnością badań, prowadzonych w dwóch kontekstach badawczych, w których widzę duży potencjał aplikacyjny i wdrożeniowy (tj. nowe, bardziej skuteczne matryce dla spektrometrii mas oraz problematyka związana z szeroko pojętą ochroną środowiska) składam wniosek o wyróżnienie przedstawionej mi do oceny pracy doktorskiej.

Kraków, dn. 24.04.2015

