



Prof. dr hab. Maria Nowakowska
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński
30-060 Kraków
ul. Ingardena 3

OCENA

dorobku naukowego i rozprawy habilitacyjnej Pana dr Marcina Karbarza

pt. „Funkcjonalizacja środowiskowo czułych żeli polimerowych”

Ocena rozwoju naukowego i całokształtu dorobku.

Pan Dr Marcin Karbarz jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, który ukończył w 2002 roku. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał w 2007 r. przedstawiając Radzie Wydziału Chemii UW rozprawę zatytułowaną: „Przejścia fazowe żeli związane z dużą zmianą objętości. Aspekty elektroanalityczne i fizykochemiczne”, przygotowaną pod opieką promotorską Pana prof. dr hab. Zbigniewa Stojka. Rada Wydziału podjęła uchwałę o wyróżnieniu tej rozprawy. W okresie studiów doktoranckich opublikował 5 prac w specjalistycznych czasopismach naukowych takich jak: *Polymer*, *Langmuir*, *J. Phys. Chem. B.* i *Electrocatalysis* oraz wygłosił dwa referaty na krajowych konferencjach naukowych. Badania realizowane w ramach pracy doktorskiej finansowane były z funduszy grantu promotorskiego. W tym okresie odbył także dwa staże naukowe w laboratorium prof. Costasa S. Patrickiosa na Uniwersytecie Cypryjskim, gdzie uczestniczył w realizacji projektu zatytułowanego : „A Model for the Microphase Separation

of Nonionic Model Networks in the Bulk and in Solvents". Staże te finansowane były z funduszy UE w ramach programu mobilności Marii Curie. Bezpośrednio po uzyskaniu stopnia doktora Pan Karbarz został zatrudniony na stanowisku adiunkta w Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Pan dr Karbarz wykazał się niezwykleymi zdolnościami w pozyskiwaniu funduszy na badania naukowe. W latach 2010-2012 uzyskał trzykrotnie finansowanie z Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na realizację projektów Iuventus Plus. W 2011 r otrzymał także fundusze z Narodowego Centrum Nauki na prowadzenie badań w ramach projektu Sonata. Kierował ponadto dwoma projektami finansowanymi ze środków przeznaczonych na rozwój młodej kadry naukowej na Wydziale Chemii UW. Uczestniczył jako wykonawca w realizacji kilku innych projektów.

Ogólny dorobek naukowy Habilitanta to 35 oryginalnych publikacji naukowych o sumarycznym Σ IF = 132.146, oraz 65 prezentacji (w tym 7 wystąpień ustnych i 40 prezentacji posterowych) na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Prace te były cytowane 283 razy, a Jego Indeks Hirscha wynosi 11. Przygotował także kilkanaście recenzji na życzenie redakcji czasopism naukowych. Uważam, że jest to dorobek bardzo solidny i wartościowy. Pan dr Karbarz prowadzi badania we współpracy z partnerami z krajowych i zagranicznych instytucji naukowych. Za wyniki swych badań uzyskał szereg nagród i wyróżnień.

Pan Dr Karbarz posiada bogate doświadczenie dydaktyczne. Prowadził szereg typów zajęć dydaktycznych, takich jak: proseminaria z chemii ogólnej, ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej, ćwiczenia rachunkowe z chemii ogólnej, laboratoria z chemii nieorganicznej I, laboratoria z chemii nieorganicznej II, pracownia z chemii nieorganicznej z elementami syntezy (Makrokierunek Inżynieria Nanostruktur oraz Energetyka i Chemia Jądrowa). Sprawował opiekę nad 8 studentami przygotowującymi prace magisterskie i 2 przygotowującymi prace licencjackie. Udzielał także wsparcia merytorycznego trójce doktorantów pracujących nad doktoratami w Jego grupie badawczej.

Pan dr Karbarz podejmował również szereg działań, których celem była popularyzacja nauki. Interesuje się ponadto problematyką dotyczącą komercjalizacji wyników badań: odbył kilka szkoleń dotyczących tej problematyki i 2 staże w przedsiębiorstwach. Od 2008 r. współpracuje z Urzędem Rejestracji Leków, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych (URPL) opracowując specjalistyczne ekspertyzy dokumentacji dotyczącej krajowych i europejskich procedur rejestracji weterynaryjnych

produktów leczniczych oraz uzyskiwania pozwoleń na prowadzenie badań klinicznych produktów leczniczych przeznaczonych dla ludzi.

Ocena rozprawy habilitacyjnej.

Na przedstawioną do oceny rozprawę habilitacyjną zatytułowaną: „**Funkcjonalizacja środowiskowo czułych żeli polimerowych**” składa się 12 monotematycznych publikacji. Prace te opublikowane zostały w prestiżowych czasopismach naukowych, takich jak *Soft Matter*, *Electrochemistry Communications*, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *Electroanalysis*, *RSC Advances* (3), *Journal of Materials Chemistry B*. (2), *Electrochimica Acta*, *Journal of Solid State Electrochemistry* i *Analyst*. Wszystkie publikacje są pracami wieloautorskimi. Po zapoznaniu się z informacjami przedstawionymi przez Habilitanta oraz stosownymi oświadczeniami współautorów, w tym z wyjaśnieniami Pana Prof. dr hab. Zbigniewa Stojka, który jest współautorem 9 publikacji, nie mam wątpliwości, że rola Pana dr Marcina Karbarza w sformułowaniu zasadniczych zagadnień badawczych przedstawionych w tych pracach, przeprowadzeniu doświadczeń i interpretacji wyników miała charakter zasadniczy, co uprawnia Go do przedstawienia ich jako elementów swojej rozprawy habilitacyjnej. Stwierdzenie to znajduje wsparcie w tym, że w 11 z 12 publikacji włączonych do cyklu prac zaliczonych do dorobku habilitacyjnego Pan dr Karbarz jest autorem korespondencyjnym. Prace te zostały opublikowane w okresie 2010-2016. Ich łączny impact factor wynosi 46.928 co daje wysoką wartość IF przypadającą średnio na pracę, wynoszącą prawie 3.91.

Treści zawarte w pracach odpowiadają zakresowi tematycznemu rozprawy. W pracy habilitacyjnej Pan dr Karbarz zaprezentował wyniki badań nad otrzymywaniem nowych wielofunkcyjnych żeli polimerowych reagujących nieciągłymi, skokowymi zmianami właściwości fizykochemicznych na kilka wybranych bodźców zewnętrznych. Badania te dobrze wpisują się w podejmowane w licznych laboratoriach oraz prezentowane w literaturze próby otrzymywania multifunkcyjnych, inteligentnych („smart”), dobrze zdefiniowanych materiałów polimerowych, w tym hydrożeli, oraz określenie zależności między ich budową/strukturą a właściwościami. W swych badaniach Pan dr Karbarz zwrócił uwagę na dwa istotne zagadnienia, a mianowicie, na możliwość otrzymania hydrożelu zdolnego do odpowiedzi na więcej niż jeden czynnik zewnętrzny, a także na to jaki wpływ mają rozmiary uzyskiwanych sieci polimerowych na szybkość ich odpowiedzi indukowanej zmianą

czynnika zewnętrznego i wywołane tym zmiany ich właściwości fizykochemicznych. Tę pierwszą właściwość uzyskiwały otrzymywane przez Niego hydrożele poprzez wprowadzanie do struktury makrocząsteczek obok grup czułych na zmiany temperatury także i takich reagujących na zmiany pH, zmiany pola elektrycznego czy obecność jonów (zdolność do kompleksowania wybranych kationów metali). Co istotne, w swych badaniach Habilitant nie ograniczył się w jedynie do otrzymania materiałów wielofunkcyjnych lecz badał także wpływ wprowadzenia do badanych hydrożeli grup funkcyjnych na ich właściwości, w tym także na zmiany indukowane pierwotnie obecnymi ugrupowaniami czułymi na dany bodziec. Tak więc np. badał wpływ na temperaturę objętościowego przejścia fazowego oraz na zdolność żelu do sorpcji wody wprowadzenia do hydrożelu zawierającego monomer termoczuły dodatkowo grup reagujących na zmianę pH, ugrupowań elektroaktywnych lub zdolnych do kompleksowania kationów metali. Wpływ rozmiarów obiektów hydrożelowych na ich właściwości studiował Habilitant otrzymując makrozele, mikrozele i filmy polimerowe tworzone na powierzchni elektrody.

Przedmiot badań przedstawionych w rozprawie habilitacyjnej Pana dr Karbarza należy zatem do interdyscyplinarnych nurtów badawczych lokujących się na pograniczu molekularnej inżynierii materiałowej, fizykochemii i chemii polimerów. Staranna analiza treści publikacji Habilitanta oraz przygotowanego przez Niego obszernego autoreferatu wskazuje, że badania zostały starannie zaplanowane, ich zakres tematyczny był bardzo szeroki, a uzyskane wyniki wnoszą istotne elementy nowości naukowej. Uzyskane wyniki są ważne tak z poznawczego punktu widzenia jak i w kontekście możliwych nowych zastosowań inteligentnych hydrożeli. Z listy zawierającej wykaz osiągnięć uznanych przez Pana dr Karbarza za najważniejsze przywołam poniżej te z nich, które w moim przekonaniu odznaczają się szczególnym nowatorstwem lub/i interesującym podejściem metodologicznym/warsztatowym.

Tak więc, w procesie polimeryzacji wolnorodnikowej N-izopropylakryloamid (NIPA) i akrylowych pochodnych α -aminokwasów (np. ornityny, lizyny) oraz sieciowania *N,N'*-metylenobisakryloamidem (BIS) otrzymał Pan dr Karbarz serię materiałów hydrożelowych czułych na zmiany temperatury, pH oraz stężenie jonów metali. Istotnym elementem nowości naukowej było tutaj użycie akrylowej pochodnej α -aminokwasu otrzymanej w procesie selektywnej modyfikacji jego grupy δ -aminowej. Zdolność α -aminokwasów do tworzenia kompleksów z jonami metali, w szczególności z jonami miedzi, wykorzystał Habilitant zarówno w procesie syntezy (działanie ochronne w stosunku do grup α -aminokwasów) jak i do uzyskania dodatkowej kontroli właściwości hydrożelu poprzez

modyfikację temperatury przejścia fazowego i stopnia pęcznienia, a wreszcie do kontrolowanej sorpcji/desorpcji metali. Precyzyjne zbadanie wpływu zmian pH i stężenia jonów metali na stopień pęcznienia tego typu materiałów był możliwy dzięki otrzymaniu mikrożeli na drodze polimeryzacji roztworowo-strąceniowej. Obserwowane zjawiska skorelował Habilitant z ustalającymi się w badanych układach równowagami kwasowo-zasadowymi oraz z wyznaczonymi wartościami stałych kompleksowania jonów metali i wpływem tych procesów na stopień usieciowania hydrożeli, a w konsekwencji na ich hydrofilowość/hydrofobowość.

Pan dr Karbarz zsyntetyzował także interesujący termoczuły, elektroaktywny materiał wprowadzając grupy ferrocenowe do hydrożelu uprzednio otrzymanego w procesie polimeryzacji wolnorodnikowej NIPA, BIS oraz otrzymanej diakrylowej pochodnej cystyny. W tym celu wykorzystał obecne w cząsteczce cystyny mostki disiarczkowe, które po redukcji ditiotreitolem (DTT) pozwoliły na uzyskanie grup tiolowych zdolnych do reakcji z ferrocenometanolem. Najważniejszą obserwacją było to, że objętość takiego hydrożelu i zdolność do pęcznienia może być kontrolowana stopniem utlenienia żelaza w kompleksie ferrocenowym.

Wykorzystując odpowiednio zmodyfikowany termoczuły hydrożel Habilitant otrzymał platformy umożliwiające detekcję oraz ilościowe oznaczanie cząsteczek DNA w oparciu o pomiar zmiany temperatury objętościowego przejścia fazowego tego materiału. Hydrożel ten przygotował w procesie kopolimeryzacji kwasu akrylowego (AA) z monomerami NIPA i BIS, a następnie jego modyfikacji go pojedynczymi nićmi ssDNA-NH₂ zawierającymi 20 nukleotydów. Ta metoda detekcji i oznaczania DNA wydaje się być bardzo atrakcyjna. Jej zaletą jest wysoka czułość (limit detekcji oszacowano na poziomie 1.7 pM), łatwość przygotowania próbki, prostota i niski koszt. Może ona zatem stanowić istotną alternatywę dla dotychczas stosowanych technik analitycznych.

Stosując metodę syntezy dwufazowej otrzymał Pan dr Karbarz dwuskładnikowe makrożelowe oraz dwu- i trójskładnikowe mikrożelowe materiały kompozytowe składające się z termoczułego hydrożelu (PNIPA/BIS) i polimeru przewodzącego (poliianiliny) oraz w przypadku układów trójskładnikowych także i nanocząstek metalu (złota). Polianilina i nanocząstki złota były zdyspergowane w całej objętości otrzymanych materiałów. Materiały te charakteryzowały się stosunkowo wysokim przewodnictwem, elektroaktywnością charakterystyczną dla polimeru przewodzącego oraz czułością na zmiany temperatury. Habilitant wykazał, że zjawisko objętościowego przejścia fazowego ma duży, odwracalny wpływ na odpowiedź woltamperometryczną materiałów kompozytowych. Zauważył także,

iż mikrokompozyt zachował czułość na zmiany temperatury charakterystyczne dla wyjściowego mikrożelu oraz po zastosowaniu czynnika sieciującego zawierającego grupy karboksylowe charakteryzował się czułością na pH.

Habilitant opracował także nowatorski sposób pokrywania powierzchni elektrod platynowych cienkimi filmami polimerowymi w procesie elektrochemicznie inicjowanej polimeryzacji. Atrakcyjność tej metody polega na tym, że nie wymaga ona wstępnej modyfikacji powierzchni elektrody, a otrzymane powłoki polimerowe charakteryzują się dobrą trwałością. Stosując tę metodę Pan dr Karbarz otrzymał filmy polimerowe na powierzchni elektrod/mikroelektrod zbudowane z termoczułych hydrożeli oraz, co ważniejsze, z czułych na zmiany temperatury i pH wzajemnie przeplatających się sieci polimerowych (PA/PNIPA). Obserwował wpływ odpowiedzi utworzonych materiałów na bodźce zewnętrzne (T, pH). Badał także i to jak przekładają się one na właściwości elektrochemiczne modyfikowanych elektrod. Wartym podkreślenia elementem nowości naukowej w tych badaniach było wykorzystanie mikrowagi kwarcowej do monitorowania procesu polimeryzacji na powierzchni elektrody i narastania filmu polimerowego, a także do badania objętościowych przejść fazowych zachodzących w cienkich warstwach hydrożeli. Pewnym niedostatkim tego fragmentu badań jest brak charakteryzacji otrzymanego polimeru. Nie jest jasnym czy uzyskano polimery czy jedynie oligomery czego można oczekiwać biorąc pod uwagę mechanizm inicjowania polimeryzacji. Istnieje także obawa, że układy takie będą się charakteryzować ograniczoną trwałością. Utworzone filmy są jedynie adsorbowane, a nie związane kowalencyjnie z powierzchnią elektrody. Warto zatem sprawdzić czy wywołane bodźcem zewnętrznym zmiany objętościowe (kurczenie/rozszerzanie hydrożelu) nie będą wpływać destabilizująco na taki układ.

Wnioski końcowe.

W przedstawionej do oceny pracy habilitacyjnej Pan dr Karbarz zgromadził oryginalny i wartościowy dorobek naukowy. Prowadzone przez Niego badania zostały dobrze zaplanowane, przeprowadzone z użyciem nowoczesnych technik badawczych i dobrze zinterpretowane. Prace te mają zasadniczo charakter badań podstawowych. Uzyskane wyniki zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach naukowych.

Pan dr Karbarz jest dobrze przygotowany do prowadzenia samodzielnej pracy naukowej. Przygotowanie to zawdzięcza pracy w dobrej grupie badawczej w kraju, doświadczeniu zdobytemu w trakcie zagranicznych staży naukowych oraz współpracy z innymi krajowymi i zagranicznymi ośrodkami naukowymi. Posiada umiejętność pozyskiwania środków na prowadzenie badań naukowych. Legitymuje się dużym doświadczeniem w pracy dydaktycznej, potrafi kierować badaniami prowadzonymi przez młodszych kolegów.

Biorąc pod uwagę powyższe stwierdzam, że dorobek naukowy oraz rozprawa habilitacyjna Pana dr Marcina Karbarza spełniają warunki określone w art. 16 i 17 Ustawy o Stopniach i Tytułach Naukowych z dnia 14 marca 2003 r. Zwracam się zatem z uprzejmą prośbą do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie Pana dr Marcina Karbarza do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.



Kraków, dnia 8 maja 2017 r.