



Prof. dr hab. Paweł Krysiński

UNIwersytet
WARszawski

Wydział Chemii

Tel.: +48 225526412; e-mail: pakrys@chem.uw.edu.pl



Warszawa, 05.05.2017 r.

Opinia

dotycząca rozprawy habilitacyjnej dra Marcina Karbarza w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora habilitowanego

Dr Marcin Karbarz z wyróżnieniem ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego uzyskując tytuł magistra w 2002 roku. Stopień doktora nauk chemicznych został nadany przez Radę tego samego Wydziału 30 maja 2007 r. Tytuł rozprawy (z wyróżnieniem) to: „Przejścia fazowe żeli związane z dużą zmianą objętości. Aspekty elektroanalityczne i fizykochemiczne”. Zarówno praca magisterska, jak i doktorska powstały w zespole badawczym prof. dr hab. Zbigniewa Stojka – wybitnego specjalisty w tej dziedzinie. Prof. dr hab. Zbigniew Stojek był też promotorem rozprawy doktorskiej dr Marcina Karbarza.

Rozprawa habilitacyjna Kandydata to monotematyczny cykl 12 prac publikowanych w czasopiśmie z listy Journal Citation Reports, stanowiący rozwinięcie zainteresowań badawczych dr Karbarza, dotyczących właściwości i możliwości zastosowań hydrożeli polimerowych zależnych od modyfikacji chemicznej ich struktury oraz wpływu środowiska. Stąd też tytuł osiągnięcia naukowego: „**Funkcjonalizacja środowiskowo czułych żeli polimerowych**”.

Tematyka prac dotyczy otrzymywania i potencjalnych zastosowań wielofunkcyjnych żeli polimerowych o kontrolowanych właściwościach, zależnych od struktury samego żelu i jej celowej modyfikacji. Syntezowane i badane przez dr Marcina Karbarza żele polimerowe, oparte na usieciowanym poli(*N*-izopropylakryloamidzie) (pNIPA), cechowały się objętościowym przejściem fazowym z odwracalnymi zmianami właściwości fizykochemicznych, zależnymi od struktury polimeru i bodźca zewnętrznego. Żele te mogły być więc wykorzystane jako specyficzne modyfikatory właściwości elektrod a także jako selektywne sorbenty wybranych związków chemicznych, które następnie mogły być w sposób kontrolowany uwalniane do otoczenia. Przy tak zarysowanych celach badawczych, Autor prac wiele uwagi poświęcił doborowi i optymalizacji sposobów otrzymywania i modyfikacji żeli pNIPA, nadających ukierunkowane właściwości oraz skrócenie czasu reakcji

na zmiany czynników środowiskowych. Takie podejście wpisuje się dobrze w obecne kierunki badawcze, mające na celu syntezę tzw. wielofunkcyjnych materiałów „inteligentnych”. Otrzymane modyfikowane żele Habilitant wykorzystywał w aplikacjach tak chemicznych jak medycznych, przy czym głównymi parametrami określającymi sposób wykorzystania żelu były: stopień napęcznienia/kurczenia oraz temperatura i pH objętościowego przejścia fazowego.

Działalność naukowa dr Marcina Karbarza

Działalność naukowa Habilitanta związana jest przez cały okres jego kariery naukowej z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, gdzie od 2007 roku zatrudniony jest na etacie adiunkta w Pracowni Teorii i Zastosowań Elektorod. Analizując całkowity dorobek publikacyjny jego współautorstwa mogę stwierdzić, że dr Marcin Karbarz znacznie go rozszerzył po uzyskaniu stopnia naukowego doktora.

Tematykę habilitacji dra Marcina Karbarza uważam za bardzo interesującą i ważną. Wybrane 12 publikacji jako podstawę zgłaszanego osiągnięcia naukowego stanowi spójną całość, skupioną wokół modyfikacji temperatury objętościowego przejścia fazowego żeli polimerowych na bazie pNIPA oraz skrócenia jego czasu reakcji, tak istotnego z punktu widzenia np. termoczułych sensorów. Można też, kierując się wskazówkami Habilitanta zawartymi w autoreferacie, zaproponować inne grupy tematyczne w tym cyklu, jak na przykład makro- i mikrożele oraz cienkie warstwy na powierzchniach przewodzących. We wszystkich 12 publikacjach udział dra M. Karbarza jest znaczący i udokumentowany załączonymi do materiałów oświadczeniami pozostałych współautorów. Wynosi on odpowiednio 60-70% (H1, H2, H4, H5, H7) lub 40-50% (H3, H6, H8-H12). Te ostatnie mają mniejszy procentowy udział Habilitanta, ze zrozumiałych względów, wynikających ze współpracy z innymi grupami badawczymi, jak np. grupą prof. dr hab. J. Jurczaka. Należy jednak podkreślić, że we wszystkich publikacjach stanowiących zamknięty cykl, dr Marcin Karbarz jest autorem korespondencyjnym, zaś jedna z publikacji powstała bez udziału samodzielnych pracowników naukowych.

Wszystkie prace Habilitanta opublikowane są w czasopismach z listy filadelfijskiej o zasięgu międzynarodowym. Łączny współczynnik IF artykułów zaliczonych do cyklu habilitacyjnego wynosi 44,696 (zgodnie z rokiem opublikowania), podczas gdy sumaryczny IF wg JCR dla 35 prac wynosi 132,002, przy liczbie cytowań 283/287 i indeksie Hirscha H=11. Można więc wnioskować, że prace te są wartościowe, o aktualnej tematyce badawczej, zauważalnej w świecie naukowym. Oceniam więc, że rozwój naukowy jest bardzo dobrą przesłanką, że w odpowiednim czasie dr Marcin Karbarz będzie mógł ubiegać się o dalsze stopnie w karierze zawodowej.

Uważam, że rozwój naukowy Kandydata mógłby być znacznie szybszy, gdyby nawiązał szerszą międzynarodową współpracę naukową, również w dziedzinie stanowiącej podstawę wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego. Z materiałów dostarczonych przez Habilitanta wynika bowiem, że oba staże zagraniczne w ramach fundacji stypendialnej Marii Curie, w sumie prawie rok, odbył jeszcze przed uzyskaniem stopnia doktora. Znamiennym jednak dla poziomu badawczego dra M. Karbarza jest fakt, że o ile

przed doktoratem sam był stażystą w grupie prof. Costasa S. Patrickiosa w Uniwersytecie Cypryjskim, to w okresie 15.X.2016 – 15.IV.2017 student profesora Patrickiosa był pod jego opieką naukową na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Rozpatrując publikacje Habilitanta stwierdzam, że jest to osoba zdolna do samodzielnej pracy naukowej. Świadczą o tym celowe poszukiwania takich kierunków modyfikacji czułych środowiskowo żeli i mikrożeli polimerowych, które otwierają nowe możliwości zastosowań i dalsze rozwinięcie badań syntezowanych układów. W swoim autoreferacie dr Marcin Karbarz starał się ułatwić recenzentowi pracę, grupując tematycznie publikacje stanowiące podstawę wniosku wokół kilku problemów badawczych, jak np.: modyfikacja materiałów żelowych przez wprowadzenie do sieci polimeru przewodzącego lub tworzenie kompozytu z polimerem przewodzącym i nanocząstkami metalu (prace H2, H6 oraz H11) lub też wykorzystanie tak zmodyfikowanych polimerów do nadania nowych, czułych na warunki środowiska, właściwości elektrod (prace H4, H5, H8 i H10). Ze zrozumiałych względów, ponieważ jestem elektrochemikiem, ta grupa prac wzbudziła moje szczególne zainteresowanie. Celem nie było uzyskanie żelu elektroaktywnego, przewodzącego, lecz elektroczułego (praca H5), zmieniającego swoją objętość i temperaturę przejścia fazowego w zależności od stopnia utlenienia grup elektroaktywnych w strukturze żelu. Odpowiednia procedura syntetyczna opracowana została przy współpracy dr J. Romańskiego, Wydział Chemii UW. Analizując wyniki prac dra Marcina Karbarza, oznaczonych jako H1 i H3, należało w zasadzie oczekiwać, że obecność naładowanych grup funkcyjnych spowoduje zwiększenie temperatury przejścia fazowego w porównaniu do niemodyfikowanego żelu pNIPA. Jednakże wybór ferrocenowej pochodnej jako grupy funkcyjnej spowodował, że Habilitant zaobserwował dwa przeciwstawne efekty: pierwszy – wynikający ze wzrostu hydrofobowości sieci polimerowej zmodyfikowanej zredukowanymi grupami ferrocenowymi (ładunek zerowy) i przejawiający się zmniejszeniem temperatury przejścia fazowego z formy spęczniałej do skurczonej oraz drugi – wynikający ze zwiększenia hydrofilowości dla utlenionego ferrocenu i powodujący wzrost temperatury przejścia fazowego zmodyfikowanego żelu. Odpowiedni dobór zawartości modyfikatora w żelu pozwolił na znalezienie najszerszego „okna temperaturowego” – zakresu temperatur, w którym obserwuje się zmianę objętości żelu o ponad rząd wielkości, w zależności od stopnia utlenienia żelaza. Zakres ten obejmuje temperaturę ludzkiego ciała i z tego powodu wydaje się być obiecujący dla zastosowań w biomateriałach. Możliwości wykorzystania żelu tego typu wymagają dobrania takiego układu redoks, który zmieniać będzie swój ładunek pod wpływem odpowiedniej wartości potencjału. Tak więc, konieczne było zbadanie właściwości elektrochemicznych układów żelowych wytworzonych bezpośrednio na powierzchni elektrody. Problemowi temu poświęcone były prace H4 i H8, przy czym w tej drugiej pracy Habilitant wytworzył układ dodatkowo wrażliwy na zmianę pH. W pierwszej z dwu publikacji do wytworzenia cienkiej warstwy pNIPA dr M. Karbarz wykorzystał z powodzeniem znaną z literatury polimeryzację opartą na generowaniu wolnych rodników przy powierzchni elektrody na drodze elektroredukcji anionów nadtlenodisarczanowych. Wytworzone rodniki inicjowały polimeryzację monomerów z wytworzeniem cienkiej warstwy żelowej na elektrodzie. Habilitant pokazał, że warstewka ta kontroluje dyfuzję i elektroredukcję próbника redoks (1,1'-ferrocenodimetanolu) w zależności od stopnia

spężnienia/temperatury przejścia fazowego żelu. W pracach spoza listy stanowiącej podstawę wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego, dr M. Karbarz do opisu obserwowanego zjawiska wykorzystał tzw. model obstrukcyjny i zastosował go z powodzeniem do obserwowanych procesów tak w makrożelach jak i cienkich błonach żelowych. Powyższe badania Habilitant prowadził dla elektrod o typowych rozmiarach oraz dla mikroelektrod, te ostatnie układy nie były przedtem opisane w literaturze.

Podobne podejście do prezentowanego w pracy H4, z wykorzystaniem elektrochemicznie indukowanej polimeryzacji wolnorodnikowej, pojawia się też w przypadku pracy H8, gdzie dodatkowym czynnikiem kontrolującym proces redoks pochodnej ferrocenu była wartość pH roztworu elektrolitu, a przyrost masy polimeru na elektrodzie kontrolowany był za pomocą mikrowagi kwarcowej. Praca H8 jest o dwa lata późniejsza niż praca H4, więc nie rozumiem, dlaczego Habilitant napisał, że właśnie w tej pracy zaproponowano po raz pierwszy otrzymywanie takiej warstwy na powierzchni elektrody. Zmiana wielkości prądu pikowego w zależności od temperatury okazała się być podobna do obserwowanej w pracy H4, natomiast obecność w kompozycji sieci kwasu poliakrylowego, przeplatającej sieć pNIPA, nadała układowi dodatkową czułość na zmiany pH, związaną z pK_a kwasu poliakrylowego. Zastosowanie wagi kwarcowej pozwoliło także na obserwację różnic właściwości fizykochemicznych hydrożeli pNIPA usieciowanych i nieusieciowanych, a zwłaszcza różne mechanizmami objętościowego przejścia fazowego. Myślę jednak, że dla lepszego zrozumienia tych ciekawych obserwacji, należy wykorzystać inny model niż Sauerbrey'a, np. uwzględniający rozproszenie częstotliwości rezonansowej sensora wagi.

Prace H2 i H6 z kolei opisują zastosowanie przez dr. Marcina Karbarza dwufazowej syntezy do wprowadzenia polimeru przewodzącego PANI w strukturę środowiskowo czułego żelu pNIPA z wykorzystaniem dwu niemieszających się rozpuszczalników: wody i nitrobenzenu. Tworzone w ten sposób kompozyty objętościowe (H2) i mikrokompozyty (H6) zawierały w swej strukturze PANI, jednak w przypadku żeli „klasycznych” polimer przewodzący tworzył skupiska rozproszone w objętości żelu, natomiast w przypadku mikrożeli włókna polianiliny przenikały całą objętość mikrostruktur kompozytowych, lokując się w kanałach sieci pNIPA. Jednakże nie znalazłem w pracy H2 i H6 wyjaśnienia przyczyn tych interesujących różnic morfologicznych. Oba kompozyty zachowały przy tym charakterystyczną dla komponentu żelowego czułość na zmiany temperatury, a obecność polianiliny pozwoliła to potwierdzić elektrochemicznie. Praca H11 jest dalszą modyfikacją mikrożeli opisanych w pracy H6 o wbudowanie nanocząstek złota w strukturę kompozytu pNIPA/PANI. Nanocząstki Au, powstawały na drodze redukcji kwasu tetrachlorozłotowego równomiernie w całej objętości mikrostruktur. Ponieważ jako czynnik sieciujący habilitant zastosował diakrylową pochodną cystyny, mógł wykorzystać tendencję siarki do tworzenia wiązań z Au nanocząstek i elektrody złotej. Takie mikrostruktury zostały w oryginalny sposób wykorzystane dla efektywniejszego elektrokatalitycznego utleniania etanolu.

Należy zaznaczyć, że pozostałe 18 publikacji (po doktoracie) Habilitanta nie ujęte w zbiorze 12 prac habilitacyjnych są również publikowane w bardzo dobrych czasopismach z listy JCR i często dotyczą zbliżonej tematyki. Wyniki prac badawczych były wygłaszane przez dra Karbarza 7-krotnie, 3 z nich na istotnych konferencjach zagranicznych w USA,

Japonii i Cyprze. Jest też współautorem rozdziału w pracy zbiorowej „Nanotechnologia w praktyce”, red. K. Żelechowska, PWN, 2016.

Podsumowując dorobek naukowy dr Marcina Karbarza uważam, że jest on bardzo ciekawy i solidny.

Działalność dydaktyczna i organizacyjna

Dr Marcin Karbarz jest zaangażowanym pracownikiem dydaktycznym, prowadzącym zarówno proseminaria, ćwiczenia rachunkowe jak i laboratoria z chemii ogólnej, nieorganicznej wraz z elementami syntezy. Kierował 5 pracami magisterskimi, opiekował trzema. Kierował dwoma licencjatami. Opiekuje się również naukowo trójką doktorantów w grupie prof. dr hab. Z. Stojka. Bierze aktywny udział w popularyzacji nauki, np. w ramach Festiwalu Nauki czy Pikniku Naukowego PR i Centrum Nauki Kopernik

Habilitant wykazywał również sporą aktywność w pozyskiwaniu zewnętrznych źródeł finansowania projektów badawczych. Uczestniczył w 9 projektach badawczych, w tym w czterech jako kierownik. Za swoją działalność naukową uzyskał kilka nagród, w tym naukową II stopnia Uniwersytetu Warszawskiego za cykl publikacji „Polimery tworzące żele”, nagrodę im. A. Grabowskiego za osiągnięcia w dziedzinie chemii materiałowej oraz wyróżnienie za osiągnięcia wpływające na rozwój i prestiż Uniwersytetu Warszawskiego.

Dr M. Karbarz współpracuje z ośrodkami zagranicznymi, głównie z prof. Costasem Patrickiossem z Uniwersytetu Cypryjskiego w dziedzinie modelowania separacji domen w sieciach polimerowych oraz z Narodowym Centrum Nauki w Gizie. Ta ostatnia współpraca - w ramach umowy między Polską i Egipską Akademią Nauk i dotyczy nowych układów żelowych w skali mikro i nano.

Muszę też zaznaczyć, że Autoreferat i pozostałe dokumenty Habilitanta są dobrze przygotowane, z wyodrębnionymi tematami w ramach cyklu publikacji. Ja w recenzji posłużyłem się nieco innym „kluczem” tematycznym, jak to już wspomniałem powyżej. Znalazłem jednakże kilka błędów. I tak np.: na stronie 8 informacji o osiągnięciach dydaktycznych tytuł drugiego wystąpienia ustnego mówi o unieruchomionej „laktazie”. Ponieważ był to enzym zastosowany do konstrukcji biokatody to myślę, że była to lakaza nie laktaza. Dalej, pisząc w autoreferacie np. o procentowej zawartości czynnika sieciującego, nie podaje Habilitant czy był to procent wagowy, czy inny. Jest też kilka literówek (np. stąpień, zamiast stopień, strona 9 autoreferatu).

W podsumowaniu uważam, że rozprawa habilitacyjna stanowi znaczący wkład w zakres badań podstawowych z wyraźnym rysem aplikacyjnym nad hydrożelami reagującymi na zmiany parametrów środowiska. Całokształt dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego dra Marcina Karbarza spełnia wymagania ustawowe do nadania stopnia doktora Habilitowanego. Wnioskuje więc o dopuszczenie Habilitanta do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

prof. dr hab. Paweł Krysiński



Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

1880-1881

1882-1883