

RECENZJA

osiągnięcia naukowego zatytułowanego „*Elektrochemia, spektroskopia oraz ekstrakcja jonowych form technetu*”, pozostałego dorobku naukowego oraz aktywności dydaktycznej i popularyzatorskiej **dra Macieja Chotkowskiego**, ubiegającego się o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych w dyscyplinie chemia

1. Sylwetka habilitanta, wykształcenie, przebieg pracy zawodowej.

Pan dr Maciej Chotkowski jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Pracę doktorską, wykonaną pod promotorstwem Pana prof. dr hab. Andrzeja Czerwińskiego obronił w roku 2008 również na Uniwersytecie Warszawskim. Jej tematyka obejmowała elektrochemiczne i spektroskopowe badania *in situ* w środowisku kwaśnym reakcji elektrodowych związków manganu i renu, a jak będzie można zobaczyć w cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, rezultaty tamtych badań stanowiąc będą dobre odniesienie do przedstawionych w niniejszym cyklu wyników i wniosków. Przed doktoratem kandydat opublikował 4 prace naukowe w wyspecjalizowanych czasopismach naukowych, takich jak *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. Po ukończeniu doktoratu, dr Michał Chotkowski został zatrudniony początkowo na stanowisku asystenta (do roku 2009) a potem adiunkta (do roku 2012) w Zakładzie Elektrochemii i Podstaw Technologii, Instytutu Chemii Przemysłowej *im. Prof. I. Mościckiego*. Od roku 2009 jest również adiunktem w Pracowni Elektrochemicznych Źródeł Energii Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, kierowanej przez prof. dr hab. Andrzeja Czerwińskiego.

W tym czasie tematyka jego badań skryształizowała się i Pan dr Chotkowski postanowił wykorzystać nabytą wiedzę i umiejętności eksperymentalne w elektrochemicznych i spektroskopowych badaniach jonowych form technetu oraz możliwości ich ulepszonej ekstrakcji w układach ciecz-ciecz. Istota tej problematyki polega na fakcie, że w procesach zagospodarowania i przetworzenia odpadów promieniotwórczych, współekstrakcja jonów TcO_4^- obecnych w przetwarzanym paliwie jądrowym stanowi poważny problem z punktu widzenia oczyszczania uranu i plutonu. Te same zresztą jony technecjanowe(VII), zawierające krótko-życiowy izotop ^{99m}Tc , stanowią źródło radiofarmaceutyków produkowanych na drodze chemicznej redukcji. Tak więc, po doktoracie, dr M. Chotkowski opublikował w sumie jeszcze 18 publikacji w dobrych i bardzo dobrych czasopismach naukowych ($0,4 < IF < 6,74$), docenić należy jego 3 publikacje w polskim czasopiśmie *Przemysł Chemiczny* (B1, B4, B11). Sumaryczny współczynnik oddziaływania wszystkich publikacji habilitanta wynosi według

załączonych dokumentów 57,308, liczba cytowań według WoS (bez autocytowań) 122, a tak zwany indeks Hirscha wynosi 7. Wszystkie dane ze stanu 06.12.2018 roku. Już w roku 2019, a więc po złożeniu wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego, ukazały się jeszcze dwie publikacje współautorstwa dra M. Chotkowskiego: "*Nano-radiogold-decorated composite bioparticles*" opublikowana w *Materials Science & Engineering C - Materials for Biological Applications*, 97, str. 768-775 oraz "*Polypyrrole microcapsules loaded with gold nanoparticles: Perspectives for biomedical imaging*", opublikowana w *Synthetic Metals*, 248, str. 27-34 i w lutym 2019 roku indeks Hirscha wyniósł 8. Wymienione powyżej dwie publikacje są wieloautorskie, co wynika z ich interdyscyplinarności, gdyż powstały we współpracy z narodowym Instytutem Leków, Instytutem Medycyny Doświadczalnej i Klinicznej PAN oraz Wydziałem Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Nie należą one do prac stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego kandydata, ale świadczą o rozwoju jego dziedziny badawczej i umiejętności nawiązywania współpracy naukowej z różnymi ośrodkami badawczymi.

Spośród swoich publikacji dr M. Chotkowski wybrał 8 prac stanowiących spójną tematycznie podstawę osiągnięcia naukowego.

2. Ocena osiągnięcia naukowego habilitanta

Przedstawione do oceny osiągnięcie naukowe dr Maciej Chotkowskiego obejmuje publikacje naukowe z lat 2012-2018 i dotyczy zagadnień związanych z elektrochemiczną i spektroskopową identyfikacją jonowych form technetu na różnych stopniach utlenienia oraz ich ekstrakcji z fazy wodnej. Jak stwierdza autor, wyniki jego badań są ważne zarówno z punktu widzenia medycyny nuklearnej, jak i przemysłu jądrowego. W tym pierwszym przypadku powołuje się na prace, w których radionuklid ^{99m}Tc na różnych, niższych niż technecjany (VII), stopniach utlenienia tworzy rdzenie różnych typów w kompleksach z dużymi ligandami organicznymi. Szkoda, że nie wspomniał o pracach nowszych, w tym z ośrodków w Polsce, a dotyczących radiofarmaceutyków na bazie tego samego radionuklidu (np. A. Majkowska-Pilip et al., *Molecules* 2018, 23, 2542). Z tego punktu widzenia propozycja dra M. Chotkowskiego, by elektrochemicznie kontrolować stopień utlenienia $^{99m}\text{Tc}/\text{Tc}$ i otrzymywać go w pożądanej formie gotowej do kompleksowania i tworzenia radiofarmaceutyku, jest bardzo interesująca. Znacznie szerzej moim zdaniem potraktowana jest sprawa bezpośredniego zagospodarowania odpadów promieniotwórczych, gdzie radioaktywny technet produkowany jest w znaczących ilościach w paliwie jądrowym (ok. 5-6%), podczas pracy reaktora jądrowego. W procesie przetwarzania i odzyskiwania uranu, technet również jest „odzyskiwany” jako

zanieczyszczenie, w postaci jonów technecjanowych(VII). Dlatego podejmowane są próby chemicznej redukcji technetu na niższe stopnie utlenienia, które nie ulegają współekstrakcji z jonami uranilowymi(VI) do fazy organicznej. Kierując się tymi zagadnieniami habilitant zajął się elektroanalizą oraz spektroelektroanalizą powstających jonowych form technetu na różnych stopniach utlenienia. Badał mechanizmy procesów redoks i powstających produktów reakcji redukcji jonów technetianowych(VII) w zależności od środowiska. Interesowały go zwłaszcza nietrwałe produkty pośrednie oraz możliwość tworzenia polimerowych form tlenków technetu. Zagadnieniom tym w środowisku kwaśnym poświęcone są prace H1-H4, przy czym w pracach H2-H4 dr Maciej Chotkowski jest autorem korespondencyjnym i pierwszym, co świadczy o jego istotnym udziale w kształcie i zakresie badań ujętych w tych publikacjach. Znajduje to generalnie potwierdzenie w deklaracjach współautorów.

Zestaw pierwszych siedmiu prac przedstawionych przez habilitanta jako główny trzon rozprawy habilitacyjnej, stanowi zwartą i szczegółową charakterystykę reakcji, jakim mogą ulegać jony technetu w trakcie ich elektroredukcji zarówno w środowisku kwasowym i zasadowym. Dr Chotkowski w przekonujący sposób rozważa i interpretuje wyniki swoich badań dotyczących trwałości tych jonów oraz możliwych reakcji towarzyszących i następczych. W badaniach swoich uwzględnił również możliwe interakcje jonowych form technetu z neptunem. Ogólnie przyjmuje się, że w środowisku kwasowym końcowym produktem elektroredukcji jonów TcO_4^- jest TcO_2 , jednak zakłada się wieloetapowość tego procesu z udziałem nietrwałych form jonu Tc na różnych stopniach utlenienia. Dr Chotkowski, wykorzystując techniki elektrochemiczne i spektroskopowe opisał szczegółowo proces tworzenia się tych struktur i podał mechanizm ich powstawania. Praca H1 pokazała, że w środowisku kwasu siarkowego(VI) generowane są krótkożyciowe formy Tc(V), jednak ze względu na czas życia nie można ich zaobserwować klasycznymi metodami UV-Vis. Możliwość jednoczesnego powstawania jonów Tc^{3+} potwierdziły obliczenia entropii reakcji tworzenia TcO_3 , uzyskanej na podstawie eksperymentów elektrochemicznych prowadzonych w różnych temperaturach. Uzyskane wartości okazały się zgodne z literaturą. W dalszej części pracy H1 dr M. Chotkowski poddał analizie wyniki eksperymentów chronowoltamperometrycznych, próbując dopasować je numerycznie do jednego z trzech mechanizmów reakcji: ECE, DISP1 i DISP2, jednakże brak zadowalającego wyniku pokazał, że badany proces elektroredukcji jonów technecjanowych w środowisku kwasowym jest bardziej skomplikowany niż te mechanizmy. Szkoda jednak, że habilitant nie pokusił się na dalsze próby klasyfikacji mechanizmów badanych procesów. Zbadał natomiast wpływ kwasowości roztworu, w którym prowadzona jest elektroredukcja, na tworzenie jej różnych

produktów. Mogło to stanowić pewną podstawę na dokładniejsze wyjaśnienie mechanizmów elektoredukcji technecjanów. Ciekawi mnie również, czy zmiana anionów kwasu, np. na ClO_4^- również mogłaby wpłynąć na mechanizm elektoredukcji TcO_4^- na elektrodzie. Następne dwie prace pokazują, lecz nie wyjaśniają przyczyn wpływu materiału elektrody na proces elektoredukcji jonów Tc(VII) do Tc(III,IV) . W tym samym układzie, na elektrodzie złotej, habilitant po raz pierwszy wyznaczył wartość potencjału standardowego układu $\text{Tc(III,IV)/Tc(III)}$. Korzystając z techniki spektroeletrochemicznego śledzenia zmian widma UV-Vis w funkcji polaryzacji elektrody (w tym przypadku RVC) habilitant przeprowadził dokładną analizę obserwowanych zmian i przypisał sygnały absorpcji różnych form technetu(IV): jonowej, ulegającej łatwiejszemu utlenieniu z maksimum przy 320 nm i polimerowej Tc(IV lub III/IV) przy 500 nm. Zaobserwował równocześnie generowanie jonowej formy Tc(III) podczas elektoredukcji Tc(VII) . Odpowiadający tej formie sygnał absorpcji występuje przy ok 440 nm w środowisku silnie kwaśnym. Logicznym ciągiem eksperymentalnym wydaje się być następna praca [H4], która dotyczy eksperymentów w skrajnie kwasowym środowisku aż do 12M H_2SO_4 . W tym środowisku, na podstawie wyników spektroeletrochemicznych z wykorzystaniem techniki SERS, habilitantowi udało się zaobserwować pojawienie się nieopisanego w literaturze pasma absorpcji przy ok. 790 cm^{-1} związanego z nietrwałą formą Tc(V) , stabilizowaną właśnie przez wysokie stężenie H_2SO_4 . Ponieważ jednak nie przeprowadził podobnych eksperymentów w obecności innych silnych kwasów (np. HClO_4), wpływ anionu nie jest dostatecznie uwzględniony. Przy okazji stosowania techniki SERS habilitant stwierdził, że wiązka lasera nawet o mocy 1 mW zdolna jest spowodować fotoredukcję jonów technecjanowych, co znacznie ogranicza możliwości wykorzystania tej techniki, o ile nie zredukuje się mocy lasera, a co za tym idzie – nie poprawi czułości detekcji widma. Aby upewnić się co do mechanizmu pierwszego etapu elektoredukcji jonów TcO_4^- do TcO^{3+} w stężonych roztworach kwasu siarkowego, dr Chotkowski wyznaczył liczbę elektronów biorących udział w tym procesie. Powszechnie znane równania elektrochemiczne umożliwiające wyznaczenie liczby elektronów w reakcji kontrolowanej dyfuzją, uwzględniają współczynnik dyfuzji substancji elektroaktywnej, zależny od lepkości kinematycznej roztworu. W celu uniknięcia konieczności wyznaczania współczynnika lepkości jonów TcO_4^- dla każdego stężenia kwasu stosowanego w trakcie badań, habilitant połączył podejście Sanda zależności czasu przejścia od gęstości prądu wymuszonej elektoredukcji z równaniem Kouteckiego-Levicha dla elektrody wirującej. Ten pomysłowy zabieg umożliwił doktorowi Chotkowskiemu określenie liczby elektronów bez konieczności wyznaczania współczynników dyfuzji zredukowanych jonów w roztworach o różnych stężeniach kwasu, a

więc o różnej lepkości. Uzyskana wartość $n=2$ dla elektrowodzenia prowadzonej w roztworze 8M H_2SO_4 potwierdziła proces prowadzący do tworzenia jonów Tc(V). Podsumowując tę część swoich badań habilitant zaproponował trzy równania reakcji redukcji obrazujące mechanizm tworzenia się polimerowych form technetu(III,IV oraz IV), jako produktów reakcji polimeryzacji jonowych form Tc(III) oraz Tc(IV) a także synproporcjonowania pomiędzy formami Tc(VII) oraz Tc(III). Następną pracą [H5], dotyczy wpływu jonów neptunu na postać i stabilność różnych jonowych form technetu w środowisku kwasu siarkowego(VI). Reakcje pomiędzy zredukowanymi formami technetu, np. TcO^{2+} , TcO^+ , Tc(IV) w formie polimerowej, a jonami NpO_2^{2+} zachodzą z wytworzeniem pośrednich, niestabilnych form Tc(V) oraz Np(V). Przeprowadzone pomiary elektrochemiczne w środowisku silnie kwasowym wykazały, że obecność jonów Np^{4+} nie wpływa na proces elektrowodzenia jonów technecjanowych(VII) oraz utleniania zredukowanych form Tc. Habilitant zasugerował, że wyniki jego prac mogą potencjalnie znaleźć zastosowanie podczas oznaczania technetu obok zanieczyszczeń takich jak jony Fe^{3+} czy NO_3^- w trakcie szybkich oznaczeń zawartości tego pierwiastka w silnie kwasowych roztworach odpadów promieniotwórczych.

Następnie dr Chotkowski zajął się opracowaniem mechanizmów procesów elektrowodzenia jonów technecjanowych w wodnym środowisku zasadowym. Ustalił, że w zależności od stężenia NaOH otrzymuje się różne produkty: od uwodnionego TcO_2 i najprawdopodobniej Tc(V) w wodnym 0,3M NaOH, do dominujących form polimerowych Tc(IV) i Tc(V) w silnie stężonych roztworach NaOH. Badaniom tym poświęcona jest praca H[6]. Tak jak w przypadku silnie stężonych roztworów kwasu, także w przypadku silnie stężonych roztworów zasad, w warunkach hydrodynamicznych otrzymuje się dobrze wykształcony prąd graniczny. Przeprowadzona przez habilitanta analiza z wykorzystaniem równania Kouteckiego–Levicha wykazała, że proces elektrowodzenia jonów technecjanowych(VII) prowadzi do otrzymania mieszaniny form Tc(IV) oraz Tc(V).

Badania dotyczące opisu procesów redoks, którym ulegają jony technetu są bardzo trudne interpretacyjnie, ze względu na możliwość występowania metalu na wielu stopniach utlenienia. Dodatkowo opis komplikują zachodzące równoległe z nimi chemiczne reakcje, w tym hydrolizy, syn- i dysproporcjonowania. Ponadto, z racji promieniotwórczości, badania chemii tego pierwiastka mogą być prowadzone tylko w laboratoriach radiochemicznych. Złożenie powyższych czynników sprawia, że zgłoszony jako osiągnięcie naukowe cykl prac doktora Macieja Chotkowskiego jest cennym merytorycznie wkładem do obecnego stanu wiedzy. Poza aspektem poznawczym, przedstawione jako osiągnięcie dogłębne elektrochemiczne badania różnych jonowych form technetu w środowisku wodnym pod kątem ich stabilności są

niezwykle użyteczne z punktu widzenia zagospodarowania odpadów promieniotwórczych i separacji radioaktywnych składników poreakcyjnych do dalszego wykorzystania. Sumarycznie oceniam więc osiągnięcie naukowe habilitanta przedstawione w załączonym zestawie publikacji jako spełniające warunki stawiane kandydatom do uzyskania stopnia doktora habilitowanego zgodnie z kryteriami zawartymi w rozporządzeniu MNiSW z dnia 1 września 2011 r.

3. Ocena pozostałej działalności, sugerowanych przez habilitanta kierunków rozwoju naukowego, umiejętności współpracy naukowej i pozyskiwania funduszy zewnętrznych na realizację badań.

Pozostałe publikacje naukowe, które nie wchodzą w skład osiągnięcia habilitanta świadczą o tym, że główną linią jego zainteresowań badawczych jest charakterystyka elektrochemiczna procesów przebiegających w różnych układach: od procesów katalitycznych do elektrochemii związków organicznych, w tym aromatycznych. W sumie jest współautorem jeszcze 14 prac (w tym dwie w polskojęzycznym czasopiśmie Przemysł Chemiczny) wieloautorskich, w których dr M. Chotkowski szacuje swój udział od 10 do 50 %. Jak wspomniałem we wstępie, już w tym roku ukazały się dwie interdyscyplinarne prace w dobrych czasopismach z listy filadelfijskiej, powstałe we współpracy z Narodowym Instytutem Leków, Instytutem Medycyny Doświadczalnej i Klinicznej PAN oraz Wydziałem Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Świadczy to o rozwoju i poszerzeniu jego dziedziny badawczej oraz o umiejętności nawiązywania współpracy naukowej z różnymi ośrodkami, co jest bardzo dobrym prognostykiem rozwoju naukowego habilitanta. Dr Chotkowski odbył też dwumiesięczny staż w Politechnice Tokijskiej, w Laboratorium Badawczym Reaktorów Jądrowych u prof. M. Ozawy. Dr Michał Chotkowski ma spore doświadczenie w pozyskiwaniu funduszy na badania naukowe. Był kierownikiem projektu Unii Europejskiej Euratom, w ramach programu TalismAn oraz był kierownikiem jednego z etapów projektu NCBiR (Lider – IChTJ) i wykonawcą w innym projekcie finansowanym z tego samego źródła. Projekty te związane były z głównym nurtem jego działalności naukowej. Jako specjalista w dziedzinie radionuklidów, habilitant brał też udział w projekcie NCBiR dotyczącym pozytonowej tomografii emisyjnej. Poza tym, z racji zaangażowania grupy badawczej prof. dr hab. A. Czerwińskiego w rozwój nowych źródeł energii elektrycznej, uczestniczył w projektach związanych z nowymi technologiami ogniw i akumulatorów.

4. Ocena działalności dydaktycznej i popularyzatorskiej

Od roku 2015 dr M. Chotkowski prowadzi eksperymentalne zajęcia z chemii dla uczniów niewidomych i niedowidzących z Zespołu Szkół w Laskach. Są to autorskie zajęcia stworzone od podstaw przez niego, przygotowujące do pracy z uczniami niewidomymi. Zajęcia te są unikatowe w skali międzynarodowej. Habilitant opracował także 3 nowe ćwiczenia studenckie,

prowadzi laboratoria, wykłady i konwersatoria dla studentów i nauczycieli, w tym praktyki psychologiczne. Przy okazji warto dodać, że kandydat jest również magistrem psychologii. W ramach działalności dydaktycznej habilitant zaangażowany jest w opiekę naukową nad studentami i lekarzami w trakcie specjalizacji oraz był kierownikiem 6 prac licencjackich i 4 magisterskich. Jako promotor pomocniczy opiekuje się doktorantem w ramach Interdyscyplinarnych Studiów Doktoranckich Rad-Farm. Dr M. Chotkowski od roku 2008 jest intensywnie zaangażowany w popularyzację nauki, prowadząc wielorakie zajęcia, od organizowanych przez Biuro Edukacji m.st. Warszawy do Uniwersytetu Młodego Chemika (program POWER), 2018-2019, program NCBiR (zajęcia dla uczniów klas 8 szkół podstawowych (klas III gimnazjów), jako nadzorujący psychologiczną stronę projektu.

Podsumowując zatem całokształt dorobku naukowego dra M. Chotkowskiego można stwierdzić, że jest on solidny i wartościowy merytorycznie. Bliższa analiza pozwala na stwierdzenie, że habilitant jest dobrze przygotowanym do pracy badawczej młodym naukowcem, zdolnym do samodzielnego postawienia i rozwiązywania złożonych zagadnień badawczych. Wobec powyższego stwierdzam, że przedstawione do oceny osiągnięcie naukowe habilitanta stanowi istotny wkład z punktu widzenia medycyny nuklearnej oraz i przemysłu jądrowego, a jego pozostała działalność naukowa, dydaktyczna i popularyzatorska jest bardzo dobra. Tym samym spełnia on wymogi stawiane kandydatom do uzyskania stopnia doktora habilitowanego zawarte w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z późniejszymi zmianami oraz rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 1 września 2011 r. w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego. W związku z tym wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie Pana dr Macieja Chotkowskiego do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.



Prof. dr hab. Paweł Krysiński