



UNIwersytet  
Warszawski

Wydział Chemii



Warszawa, 20.02.2019 r.

Dr hab. Anna Maria Nowicka  
Wydział Chemii Uniwersytet Warszawski  
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa  
e-mail: anowicka@chem.uw.edu.pl

### **Recenzja rozprawy doktorskiej zatytułowanej**

***„Wpływ protonizacji wybranych aminokwasów na parametry warstwy podwójnej granicy faz Hg/chlorany(VII) oraz kinetykę i mechanizm elektroredukcji jonów Bi(III)” przedstawionej Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie przez mgr Mariusza Grochowskiego***

Aminokwasy są szczególnie użytecznymi receptorami do oznaczania kationów metali. Z uwagi na występowanie w ich strukturze atomów o właściwościach elektronodonorowych: azotu, siarki i tlenu wykazują one dużą łatwość w tworzeniu kompleksów typu aminokwas-metal. Zatem dobierając odpowiednią sekwencję aminokwasów można stworzyć selektywny na wybrany kation receptor. „Twarde” jony (według teorii Pearsona) jak  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  i  $Al^{3+}$ , najchętniej oddziałują z atomem tlenu znajdującym się w grupach karboksylowych aminokwasów. Z kolei „miękkie” kationy metali –  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  preferują oddziaływanie z atomami azotu (z histydyny, lizyny i argininy) oraz siarki występujących w cysteinie, metioninie, czy też cystynie. Jony metali o „pośrednich” właściwościach, jak:  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , czy  $Bi^{3+}$  najczęściej koordynowane są przez wszystkie z wymienionych donorów.

Znaczną trudność w prowadzeniu takich badań stanowią problemy metodyczne oznaczania jonów metali w próbkach środowiskowych i medycznych metodami elektrochemicznymi z uwagi na zbyt wysokie granice oznaczalności stosowanych metod oraz nieodwracalny charakter procesu elektrodowego. Często dopiero wprowadzenie do procedury substancji organicznych, które mogą hamować, przyspieszać procesy elektrodowe lub też nie wpływać na ich przebieg, pozwala na uzyskanie rzetelnych wyników oznaczeń. Powyższe argumenty są wystarczająco zachęcające aby podejmować prace badawcze poszukujące

substancji organicznych przyspieszających elektrodukcję jonów metali ciężkich. Właśnie wpływ obecności wybranych aminokwasów: homocysteiny, homocystyny oraz etioniny na parametry warstwy podwójnej granicy faz rtęć|chloran(VII) oraz kinetykę i mechanizm elektrodukcji jonów Bi(III) stał się tematem przewodnim rozprawy doktorskiej mgr Mariusza Grochowskiego. Zatem niniejsza praca wpisuje się znakomicie w bieżące światowe trendy badawcze.

Oceny niniejszej rozprawy doktorskiej dokonałam na podstawie przedłożonych przez mgr Mariusza Grochowskiego dokumentów zawierających: autoreferat, wykaz opublikowanych prac naukowych, w tym stanowiących podstawę rozprawy, informację o wystąpieniach naukowych, współpracy naukowej oraz oświadczenia współautorów. Podstawą wniosku Pana mgr Mariusza Grochowskiego jest monotematyczny cykl współautorskich publikacji naukowych. Oceny dokonałam na podstawie obowiązujących uregulowań prawnych i stwierdzam, że przedstawione materiały są wystarczające do oceny jego dorobku w postępowaniu doktorskim.

Pan mgr Mariusz Grochowski ukończył jednolite studia magisterskie na kierunku Chemia Podstawowa i Stosowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie w 2009 roku. Pracę magisterską zatytułowaną „Katalityczne działanie metioniny na elektrodukcję jonów Bi(III) i wody” wykonał pod kierunkiem dr hab. Grażyny Dalamaty. Po obronie pracy magisterskiej został przyjęty na stanowisko starszego referenta inżynierijno-technicznego, co pozwoliło mu na równoległe rozwijanie swoich zainteresowań naukowych i kontynuację tematyki badawczej rozpoczętej na etapie pracy magisterskiej we współpracy z dr hab. Agnieszką Nosal-Wierecińską, prof. UMCS. Postępowanie w sprawie nadania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych Panu mgr Mariuszowi Grochowskiemu zostało wszczęte na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

### **1. Ocena prac przedstawionych jako osiągnięcie naukowe będące podstawą wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora nauk chemicznych**

Podstawą rozprawy doktorskiej Pana mgr Mariusza Grochowskiego zatytułowanej „Wpływ protonizacji wybranych aminokwasów na parametry warstwy podwójnej granicy faz Hg/chlorany(VII) oraz kinetykę i mechanizm elektrodukcji jonów Bi(III)” jest 7 spójnych tematycznie oryginalnych prac z listy filadelfijskiej o łącznym współczynniku oddziaływania IF (2019) ponad 17.627, opublikowanych w latach 2015-2018 i przedstawiających wyniki badań własnych. Zakres prowadzonych prac badawczych i technik eksperymentalnych

wykracza zdecydowanie poza możliwości pojedynczego naukowca, a nawet w przypadku niektórych publikacji wymaga współpracy kilku grup badawczych. Wszyscy współautorzy tych publikacji złożyli stosowne oświadczenia, w których podkreślili indywidualny i istotny wkład Pana mgr Grochowskiego przy wykonaniu eksperymentów, interpretacji wyników oraz opracowywaniu koncepcji prac. Cykl jednotematycznych publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej poprzedza kilkustronicowy wstęp wprowadzający czytelnika w tematykę badań, następnie zamieszczono krótki opis metodyki badawczej i najważniejszych osiągnięć.

Główny cel pracy Doktorant ambitnie sformułował jako określenie wpływu wybranych aminokwasów na parametry warstwy podwójnej granicy faz rtęć|chloran(VII) oraz mechanizm elektroredukcji jonów Bi(III) w aspekcie efektu „cap – pair”. Reguła ta określa warunki, jakie musi spełniać układ depolaryzator – elektrolit podstawowy – substancja organiczna, aby proces elektrodowy mógł być przyspieszony przez obecność w układzie aminokwasów. Sformułowanie to moim zdaniem jest zbyt szerokie i ogólne, aby można było wyciągać precyzyjne wnioski na podstawie zaplanowanych badań. Szkoda, że Autor nie pokusił się o zaproponowanie mechanizmu katalitycznego działania elektrochemicznie nieaktywnej etioniny oraz elektrochemicznie aktywnych homocysteiny i homocystyny na elektroredukcję jonów Bi(III). Co prawda elementy tej dyskusji można znaleźć w poszczególnych publikacjach Autora, jednakże ich zebranie byłoby dużym udogodnieniem dla czytelnika.

Przegląd literatury rozpoczyna opis efektu „cap – pair” w aspekcie jego wpływu na mechanizm i kinetykę procesów elektrodowych. Następnie bardzo zwięźle opisano kinetykę i mechanizm elektroredukcji jonów Bi(III) w roztworach wodnych. Szkoda, że Autor nie przedstawił bardziej szerszego spojrzenia na ten obszar badań uwzględniającego substancje organiczne przyspieszające ten proces z podziałem na materiał elektrodowy oraz skład elektrolitu podstawowego. Moim zdaniem warto byłoby również krótko odnieść się do innych metod oznaczania tego pierwiastka, ze wskazaniem istotnych zalet wynikających z zastosowania metod elektrochemicznych. Kolejny rozdział poświęcono wybranym do badań aminokwasom, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu środowiska na ich formę. Zamieszczony przegląd literatury świadczy o tym, że Pan mgr Grochowski wnikliwie zapoznał się z literaturą przedmiotu dotyczącą elektroredukcji jonów Bi(III) w obecności aminokwasów, ze szczególnym uwzględnieniem chloranów(VII) w roli elektrolitu podstawowego. Tak postawiony cel wymagał również od Autora rozprawy optymalizacji procedur projektowania oraz analizy uzyskanych układów przy zastosowaniu wielu technik

elektrochemicznych. Zatem sporo miejsca poświęcono metodyce pomiarowej, ze wskazaniem konkretnych formuł na podstawie których dokonywano wyznaczenia parametrów kinetycznych procesu elektrodowego. Szkoda, że zabrakło szerszego opisu stosowanych technik pomiarowych, bo byłby to świetne vademecum zawierające informacje o charakterze praktycznym.

Ostatni rozdział dotyczy zwięzłego opisu najważniejszych osiągnięć prowadzonych badań, do których zdecydowanie zaliczam:

1. Pokazanie jak skład elektrolitu podstawowego, a ściślej mówiąc stężenie chloranów(VII) wpływa na aktywność katalityczną wybranych aminokwasów wobec jonów Bi(III).
2. Pokazanie różnych metod i parametrów pozwalających na wnikliwą analizę kinetyki procesów elektrodowych.
3. Wyznaczenie parametrów adsorpcyjnych i kinetycznych, które pozwoliły na określenie wielkości adsorpcji i efektu katalitycznego badanych aminokwasów oraz na korelacje tych parametrów ze zmianami aktywności wody.
4. Wstępne określenie zastosowania utworzonych układów molekularnych jako sensorów do detekcji jonów Bi(III). Szkoda, że nie wykonano żadnego testu na próbce rzeczywistej.

Strona formalna i merytoryczna rozprawy nie budzi żadnych zastrzeżeń, jak również formy publikacji naukowych przedstawionych do oceny. Cykl artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej mgr Mariusza Grochowskiego został opublikowany w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym o wysokim (jak na elektrochemię) współczynniku oddziaływania (IF). Prace te zostały już dokładnie ocenione przez 2-3 recenzentów w trakcie procedury publikacyjnej, więc nie widzę potrzeby jej powtarzania. Nie mniej jednak nadrzędnym obowiązkiem Recenzenta jest wnikliwa ocena merytoryczna zawierająca zarówno uwagi pochlebne, jak i krytyczne dotyczące mocnych i słabych stron ocenianego materiału naukowego. Wywiązując się z tego obowiązku, mam kilka uwag i pytań i chciałabym prosić o ich wyjaśnienie:

1. Autor stwierdza, że „stosunek kwasu chlorowego(VII) do jego soli sodowej wpływa na reorientację cząsteczek wody i zaadsorbowanych aminokwasów na powierzchni elektrody”. Czy wraz z reorientacją zaadsorbowanych aminokwasów morfologia takiej warstwy, chodzi mi głównie o jej szczelność, też się zmienia?
2. W opisie krzywych pojemnościowych przedstawionych na rysunku 8 pojawia się sformułowanie dotyczące zmiany intensywności ”garbu” pojemnościowego. Moim

zdaniem względną intensywność (różnica pomiędzy intensywnością w maksimum a podstawą) tych sygnałów dla homocysteiny i homocystyny jest stała w przeciwieństwie do etioniny. Ciekawa jestem opinii Autora dotyczącej takiego zachowania.

3. Matryca analizowanych roztworów nie była zbyt skomplikowana. Ciekawa jestem opinii Autora o możliwość zastosowania proponowanej procedury oznaczania jonów Bi(III) w próbkach naturalnych o bardzo złożonej matrycy, gdzie bardzo często badane aminokwasy występują jednocześnie.

Wymienione powyżej uwagi nie zmieniają mojej wysokiej oceny merytorycznej pracy, która zawiera obszerny materiał doświadczalny. Autora zaś cechuje skrupulatność, wnikliwość i umiejętność samodzielnego prowadzenia badań, co dobrze rokuje na przyszłość.

## 2. Ocena całości dorobku naukowego

Oprócz dorobku naukowego będącego podstawą wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora nauk chemicznych, pozostałe prace dotyczą również zjawisk na granicy faz rtęć|chlorany(VII) wpływu innych substancji organicznych jak: cysteina, czy też metionina na proces elektroredukcji jonów Bi(III). Ze względu na złożoność prowadzonych badań, Autor niniejszej rozprawy doktorskiej współpracował z grupami badawczymi spoza macierzystej jednostki. Na całkowity dorobek naukowy Pana mgr Mariusza Grochowskiego składa się 12 oryginalnych prac naukowych opublikowanych w czasopiśmie o międzynarodowym zasięgu z bazy Journal Citation Reports. Sumaryczny wskaźnik oddziaływania (IF: *impact factor*) wynosi 24.185. Pomimo, że prace te ukazały się głównie w ciągu ostatnich 4 lat ich cytowalność jest bardzo dobra (51 bez autocytowań: dane z bazy Scopus), co potwierdza atrakcyjność podjętej tematyki badawczej i dobry poziom merytoryczny prowadzonych badań. Indeks Hirscha Pana mgr Mariusza Grochowskiego jest równy 5. Ponadto, Autor niniejszej rozprawy doktorskiej jest współautorem czterech rozdziałów w monografiach pokonferencyjnych.

Mgr Mariusza Grochowski ma też duże doświadczenie w prezentacji wyników swoich badań, 5-krotnie wygłaszał referaty na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych oraz aż 23-krotnie prezentował wyniki swoich badań w formie posteru, w tym 14-krotnie na konferencjach międzynarodowych. Jest laureatem 4 nagród naukowych, I, II i III stopnia, przyznanych przez Rektora Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej za wyróżniającą się pracę naukową. Na swoje badania pozyskał finansowanie z funduszy Uniwersyteckich.

### 3. Podsumowanie recenzji

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Mariusza Grochowskiego spełnia z nawiązką warunki stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym w zakresie sztuki z dn. 14 marca 2003 roku (wraz z późniejszymi poprawkami) podanymi w Ustawie "Prawo o szkolnictwie wyższym" i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej o dopuszczenie Pana mgr Mariusza Grochowskiego do publicznej dyskusji nad rozprawą.

**Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoką wartość merytoryczną pracy, fakt opublikowania wyników w uznanych specjalistycznych czasopismach naukowych wnoszę o jej wyróżnienie.**

*Anna M. Nowicka*

Z poważaniem,