



UNIWERSYTET MARII CURIE SKŁODOWSKIEJ, WYDZIAŁ CHEMII

20-031 Lublin, PL MC Skłodowskiej 2

E-mail:marek.jerzy@poczta.umcs.lublin.pl, tel: 81 537 57 29 lub

507 642 457

Lublin 21.05.2019

**Ocena rozprawy habilitacyjnej dr Dariusza Wyrzykowskiego
zatytułowanej:**

**SYNTEZA, BADANIA STRUKTURY, WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH I
BIOLOGICZNYCH KARBOKSYLANOWYCH KOMPLEKSÓW WYBRANYCH JONÓW METALI
BLOKU d (OKSOWANADU(IV), KOBALTU(II), NIKLU(II), MIEDZI(II) ORAZ CYNKU), ZE
SZCZEGÓLNYM UWZGLĘDNIENIEM KOMPLEKSÓW OKSOWANADU(IV)**

Ocena dorobku naukowego i działalności dydaktycznej dr Dariusza Wyrzykowskiego

a) Działalność naukowa

Dr Dariusz Wyrzykowski ma na swoim koncie 122 opublikowane prace, z czego 15 zostało ogłoszonych przed uzyskaniem stopnia doktora. Sumaryczny impakt faktor prac wynosi 191,129.

Dr Dariusz Wyrzykowski uzyskał stopień magistra chemii na Uniwersytecie Gdańskim w r. 2002, zaś w r. 2007 stopień dr chemii po obronie pracy doktorskiej „Struktura, właściwości magnetyczne i termiczne tetrahalogenożelazianów(III) z kationami azotowych zasad organicznych”. Jego promotorem w przewodzie doktorskim był Prof. dr hab. Zygmunt Warnke z Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Po ukończeniu studiów doktoranckich w r. 2007 dr Dariusz Wyrzykowski podjął pracę w charakterze asystenta, a następnie w 2008 r. w charakterze adiunkta na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

Zainteresowania naukowo-badawcze dr Dariusza Wyrzykowskiego dotyczą tematyki związanej z syntezą, badaniem właściwości fizykochemicznych oraz biologicznych związków kompleksowych jonów metali.

Początkowo (lata 2001 - 2011) tematyka badawcza dotyczyła głównie analizy struktury, właściwości magnetycznych i termicznych halogenkowych kompleksów żelaza(III), kobaltu(II) oraz miedzi(II). Z tego okresu opublikowanych zostało szereg prac na wysokim poziomie w czasopiśmie o dobrej reputacji, takich jak m.in. : *Thermochimica Acta*, *Phosphorus*, *Sulfur Silicon Relat. Elem.*, *Inorg. Chimica Acta*, *Trans. Met. Chem.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, *Acta Crystallogr.* Udział Pana dr Wyrzykowskiego w wykonaniu tych prac jest w przeważającej większości przypadków powyżej 30%. Szczególnie interesująca jest praca:

REACTIONS OF ELEMENTAL SELENIUM WITH 2- ETHYLPYRIDINE (*Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 179:615–626, 2004), która zresztą jest kontynuacją wcześniejszych prac dotyczących reakcji selenu i siarki z pikolinami i etylopirydyną.

Bardzo wartościowa jest praca: Crystal structure of $\text{Co}(\text{3-pic})_2\text{Cl}_2$ and thermal behaviour of a new complex, $\text{Co}(\text{py})(\text{3-pic})\text{Cl}_2$ (*TransitionMetal Chemistry* (2006)31:860–865) dotycząca kompleksów Co z pirydyną.

Aktualnie, tematyka realizowanych przez dr Dariusza Wyrzykowskiego badań naukowych obejmuje dwa zasadnicze kierunki. Pierwszy z nich dotyczy wykorzystania metody izotermicznego miareczkowania kalorymetrycznego, techniki miareczkowania potencjometrycznego oraz konduktometrycznego do badania reakcji równowagowych z udziałem jonów metali, peptydów, białek, syntetycznych i naturalnych związków małowcząsteczkowych, nanocząstek, cieczy jonowych oraz surfaktantów. Drugi kierunek związany jest z projektowaniem nowych związków koordynacyjnych oraz badaniem ich właściwości fizykochemicznych i biologicznych. Prace opublikowane począwszy od r. 2012 ukazywały się w następujących czasopiśmiech:

Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes, Curr. Pharm. Anal., Chem. Res. Toxicol., Curr. Pharm. Anal., React. Kinet. Mech. Cat., Phys. Chem. Chem. Phys., J. Mol. Struct., Molecules, Chem. Biol. Interact., J. Anal. Methods Chem., Biophys. Chem., Spectrochim. Acta A, Crit. Rev. Anal. Chem., React. Kinet. Mech. Cat., J. Sol. Chem., Colloids Surf. B, Eur. J. Inorg. Chem., J. Pept. Sci., Eur. Biophys. J. Biophys., Int. J. Mol. Sci., J. Chem. Thermodyn.

W przeważającej ilości przypadków wkład Pana dr Wyrzykowskiego w wykonanie prac polegał na stworzeniu koncepcji pracy, określeniu celów badawczych i syntezie otrzymywanych związków. Za bardzo ciekawe uważam prace: Synthesis and magnetic characteristics of new tetrachloroferrates(III) with 2- methylpyridinium,

3-methylpyridinium and 4-methylpyridinium cations: X-ray crystal structure of 4-methylpyridinium tetrachloroferrate(III) (*Inorganica Chimica Acta* 360 (2007) 3354–3360); Magnetic Characteristics of Tetrabutylammonium Tetrahalogenoferrates(III): X-ray Crystal Structure of Tetrabutylammonium Tetrabromoferrate(III) (*Z. Anorg. Allg. Chem* 2007, 2071-76).

Habilitant opublikował również 24 prace w czasopismach nie znajdujących się w bazie Journal Citation Reports. Prace te powstały w l. 2005-2015 i są związane z głównym nurtem działalności Habilitanta, tzn. z właściwościami fizykochemicznymi i biologicznymi związków kompleksowych.

Pan dr Dariusz Wyrzykowski brał aktywny udział w 42 konferencjach międzynarodowych i 60 konferencjach krajowych, wygłosił 4 wykłady na zaproszenie na konferencjach krajowych i 3 komunikaty ustne, dwukrotnie brał udział w pracy komitetów konferencji zagranicznych i krajowych (Członek komitetu naukowego 13. Konferencji Kalorymetrii i Analizy Termicznej organizowanej przez Polskie Towarzystwo Kalorymetrii i Analizy Termicznej (PTKAT), Zakopane, 2-6 września 2018 r., Członek komitetu organizacyjnego 58. Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gdańsk, 21-25 września 2015 r.).

Działalność naukowa Pana dr Dariusza Wyrzykowskiego realizowana jest w ścisłej współpracy z 12 ośrodkami naukowymi w Polsce i z 4 ośrodkami naukowymi zagranicznymi (Hiszpania-AFFINImeter, Edificio Emprendia, Campus Vida, Santiago de Compostela , Ukraina-1. Taras Shevchenko National University of Kyiv , 2. Sevastopol National Technical University, Sevastopol , 3. Institute of Physics of NAS of Ukraine).

Pan dr Wyrzykowski brał udział w realizacji 2 grantów międzynarodowych jako uczestnik (Numer projektu: PSPB-070/2010): 2013 – 2016 r. , Deutsche Forschungsgemeinschaft; DFG): 2018 – 2020 r.) , był kierownikiem jednego grantu krajowego (SONATA2 2011/03/D/ST5/05920): 2012 – 2015 r.) oraz uczestnikiem 3 grantów krajowych (OPUS 4 2012/07/B/ST5/00753): 2013-2016 r. , OPUS 11 (2016/21/B/ST5/01375): 2017 – 2020 r. , N N204 136238): 2010 – 2013 r.).

Za swoją działalność naukową Pan dr Dariusz Wyrzykowski był 6-krotnie nagradzany przez: Fundację Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Polskie Towarzystwo Chemiczne, Rektora Uniwersytetu Gdańskiego, Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

W ramach współpracy z przemysłem Pan dr Dariusz Wyrzykowski odbył 2 wielomiesięczne staże w Laboratorium Pomorskiego Parku Naukowo-Technologicznego w l. 2011-13.

Na podstawie przedstawionych wyżej danych nasuwa się wniosek , że Pan dr Dariusz Wyrzykowski jest znanym, cenionym , rzetelnym pracownikiem naukowym.

b) Działalność dydaktyczna

Pan dr Dariusz Wyrzykowski jest autorem 3 skryptów (2 z chemii ogólnej, 1 z chemii nieorganicznej) dla studentów chemii i innych kierunków przyrodniczych. W latach 2012-18 był opiekunem 10 prac magisterskich i 3 licencjackich. W latach 2017-18 był promotorem pomocniczym 3 rozpraw doktorskich.

W ramach **popularyzacji nauki** Pan dr Dariusz Wyrzykowski organizował 3 projekty dydaktyczne finansowane ze środków Funduszu Inicjatyw Dydaktycznych Uniwersytetu Gdańskiego. Uczestniczył w organizacji 4 konferencji popularyzujących naukę w latach 2016-2018 oraz 1 konkursu popularyzującego naukę w latach 2016-18. Wygłosił 3 wykłady popularyzujące naukę w latach 2015-16.

Pan dr Dariusz Wyrzykowski angażuje się bardzo intensywnie w pracę dla szkół średnich. Jest współautorem czterech pozycji książkowych opublikowanych w ramach współpracy z Wydawnictwem Pedagogicznym Operon, jak również współautorem czterech arkuszy matury próbnej z chemii. Do r. 2006 był członkiem Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej.

Organizował również warsztaty laboratoryjne dla uczniów szkół gimnazjalnych i ponadgimnazjalnych na Wydziale Chemii UG w ramach Dni Otwartych w l. 2017-18.

Na podstawie tych informacji można dojść do wniosku, że Pan dr Dariusz Wyrzykowski jest cenionym nauczycielem akademickim.

Ocena rozprawy habilitacyjnej

Rozprawa habilitacyjna dr Dariusza Wyrzykowskiego wpisuje się w nurt literatury światowej, dotyczącej chemii związków kompleksowych metali z ligandami karboksylanowymi, znajdującymi niesłabnące zastosowanie w chemii analitycznej, praktyce laboratoryjnej, ochronie środowiska, diagnostyce medycznej, technologii i chemii materiałów. Tego rodzaju związki kompleksowe wykorzystywane są w badaniu właściwości magnetycznych, elektrycznych, fotochemicznych nowych materiałów, które w przyszłości mogą znaleźć zastosowanie w nowoczesnych technologiach, w tym m.in. w budowie urządzeń optycznych (lasery, wzmacniacze optyczne, filtry optyczne).

Podstawą rozprawy habilitacyjnej dr Dariusza Wyrzykowskiego są 23 prace dotyczące głównie kompleksów dioctanowych Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) i oksowanadu(IV), w których udział dr Dariusza Wyrzykowskiego jest dominujący. Sumaryczny impakt faktor tych prac wynosi 45.361. W 12 pracach Pan dr Wyrzykowski jest pierwszym autorem, a w 21 autorem korespondencyjnym. Prace można podzielić na dwie grupy. W pierwszej z nich Habilitant omawia syntezę, strukturę oraz trwałość kompleksów karboksylanowych metali, w drugiej pisze o właściwościach przeciwutleniających i biologicznych tych kompleksów.

Prace te mają wyraźne elementy nowości naukowej z następujących względów:

1. Zaproponowano nową metodę wyznaczania entalpii reakcji kompleksowania jonów metali przy wykorzystaniu techniki izotermicznego miareczkowania kalorymetrycznego oraz techniki miareczkowania potencjometrycznego.
2. Zaproponowany sposób zastosowania liganda karboksylanowego (tj. jonu nitrylotrioctanowego) do badania reakcji jon metalu –składnik roztworu buforowego (zasada Brönsteda) można wykorzystać do badania analogicznych oddziaływań typu jon metalu – słaby ligand metodą izotermicznego miareczkowania kalorymetrycznego.

3. Opisano po raz pierwszy możliwość zastosowania techniki izotermicznego miareczkowania kalorymetrycznego do oceny kinetyki reakcji kompleksowania jonów metali ligandami karboksylanowymi.

4. Wykazano, że zastosowanie do syntezy ligandów karboksylanowych oraz dobór odpowiedniego rodzaju heterocyklicznych zasad organicznych pełniących rolę ligandów dodatkowych (kompleksy obojętne) lub przeciwjonów (kompleksy typu soli), stwarza możliwości projektowania nowych związków koordynacyjnych o interesujących właściwościach fizykochemicznych i biologicznych.

5. Po raz pierwszy opisano nitrylotrioctanowe kompleksy oksowanadu(IV) z kationem 1,10-fenantroliniowym, 2,2'-bipirydyniowym oraz 4-metylopirydyniowym zawierające w sieci krystalicznej wyraźnie wyodrębnione, monomeryczne jednostki strukturalne $[\text{VO}(\text{nta})(\text{H}_2\text{O})]$ -

6. Wyjaśniono po raz pierwszy w oparciu o analizę struktury krystalicznej istotę bardzo słabych oddziaływań antyferromagnetycznych w soli kompleksowej $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cu}(\text{nta})(\text{phen})]_2[\text{Cu}(\text{Hnta})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ zawierającej rzadko spotykany mostek typu $\mu_{1,1}\text{-O}$ między centrami koordynacji, utworzony przez jeden donorowy atom tlenu grupy karboksylanowej. Jest to istotne osiągnięcie w rozwoju chemii koordynacyjnej kompleksów karboksylanowych jonów miedzi(II).

7. Wykazano, że karboksylanowe związki kompleksowe oksowanadu(IV) cechują się reaktywnością względem anionorodnika nadtlenkowego oraz względem stabilnych rodników organicznych, tzn. są zdolne do usuwania ze środowiska reakcji anionorodnika nadtlenkowego.

8. Na podstawie badań biologicznych udowodniono, że karboksylanowe kompleksy oksowanadu(IV) to ważna grupa związków, zdolna do ochrony komórek neuronowych hipokampa myszy oraz komórek ludzkich (fibroblastów) przed toksycznym wpływem H_2O_2 , co może w przyszłości znaleźć zastosowanie w nowoczesnej medycynie w leczeniu chorób o różnej etiologii.

9. Określono cechy strukturalne karboksylanowych kompleksów oksowanduu(IV) odpowiedzialne za ich aktywność przeciwnowotworową wobec komórek kostniakomięsaka, a także cechy decydujące o ich selektywności w stosunku do komórek nowotworowych kości oraz komórek kości nietransformowanych nowotworowo.

10. Przeprowadzono badania wstępne, które wykazują że związki kompleksowe oksowanadu(IV) wykazują selektywną cytotoksyczność w stosunku do komórek nowotworowych trzustki, a mechanizm ich cytotoksycznego działania determinowany jest przez ligand organiczny.

Pod adresem rozprawy habilitacyjnej mam kilka uwag:

Tytuł rozprawy jest zbyt długi i przez to niezbyt czytelny, poza tym jeśli podajemy liczby utlenienia jonów, to powinno to również dotyczyć Zn.

W pracy H1 opisano wyznaczone stałe trwałości kompleksów cytrynianowych Mn, Co, Ni, Zn(II). Wartości stałych trwałości tych kompleksów nie zgadzają się danymi literaturowymi: $pK = 5.5(\text{Mn}), 6.25(\text{Co}), 6.91(\text{Ni}), \text{Zn}(6.25)$. <https://www.kth.se/che/medusa/downloads-1.386254>. Mam wrażenie, że wyznaczone przez Habilitanta stałe tworzenia kompleksów odnoszą się do stałych warunkowych, nie do termodynamicznych.

W pracy H2 opisano wyznaczone stałe trwałości kompleksów cytrynianowych Mg, Ca, Sr, Ba(II). Wartości stałych trwałości tych kompleksów nie zgadzają się z danymi literaturowymi: $pK = 4.89(\text{Mg}), 4.87(\text{Ca}), 4.58(\text{Sr}), 4.3(\text{Ba})$ - <https://www.kth.se/che/medusa/downloads-1.386254>. Znalezione przez autora wielkości są o rząd wielkości mniejsze od literaturowych, więc moim zdaniem należy się zastanowić nad przyczyną tej niezgodności.

W pracy H10 autor podaje diagram rozkładu stężeń różnych form NTA ze zmianą pH. Jest to stara wersja, obecnie w najnowszej literaturze podana jest wersja podobna, ale zawierająca dodatkowo formę H_4NTA^+ <https://www.kth.se/che/medusa/downloads-1.386254>. Trzeba było oprzeć się na tych danych w obliczeniach. Podobnie jest ze stałą trwałości $\log K$ dla Zn NTA, która wynosi wg. najnowszych doniesień 12.01.

Postawione pytania nie umniejszają wartości rozprawy. Oceniam bardzo pozytywnie rozprawę habilitacyjną, dorobek naukowy oraz osiągnięcia dydaktyczno-popularyzacyjne Pana dr Dariusza Wyrzykowskiego. Stwierdzam, że rozprawa habilitacyjna Pana dr Dariusza Wyrzykowskiego spełnia wymagania stawiane rozprawom habilitacyjnym (Ustawa z dnia 14

marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki) stanowiąc cykl monotematycznych artykułów o wyraźnym charakterze innowacyjnym, świadczących o samodzielności autora w kreowaniu celów badawczych, umiejętności łączenia nauki z praktyką i w związku z tym proszę Radę Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie Pana dr Dariusza Wyrzykowskiego do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

Profesor Marek Majdan

.....
.....
Marek Majdan
.....