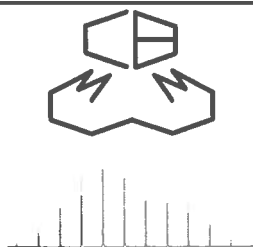


---

POLSKA AKADEMIA NAUK  
CENTRUM BADAŃ MOLEKULARNYCH I  
MAKROMOLEKULARNYCH  
W ŁODZI  
PRACOWNIA MAGNETYCZNEGO REZONANSU  
JĄDROWEGO  
90-363 ŁÓDŹ; UL. SIENKIEWICZA 112  
TEL (0-42) 68 03 240  
FAX (0-42) 684-71-26  
E-MAIL; MAREKPOT@bilbo.cbmm.lodz.pl



POLISH ACADEMY OF SCIENCES  
CENTRE of MOLECULAR and MACROMOLECULAR  
STUDIES  
NMR LABORATORY  
90-363 ŁÓDŹ;  
SIENKIEWICZA 112 POLAND  
TEL (0-42) 68 03 240  
FAX (0-42) 684-71-26  
E-MAIL; MAREKPOT@ bilbo.cbmm.lodz.pl

Laboratory equipped with BRUKER® spectrometers

---

12 sierpnia, 2016

Prof. dr hab. Marek J. Potrzebowski

Recenzja rozprawy habilitacyjnej i dorobku naukowego dra Włodzimierza Makulskiego pt. **“Magnetyczny Rezonans Jądrowy  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$  prostych cząsteczek w fazie gazowej i ciekłej”**

#### Sylwetka Habilitanta;

Dr Włodzimierz Makulski jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Prace magisterską pt „*Radioliza i fotoliza nadfioletem próżniowym gazowego butenu-1*” wykonaną w Pracowni Radiochemii i Chemii Radiacyjnej Wydziału Chemii UW pod kierunkiem prof. dr hab. Jerzego Sobkowskiego obronił w roku 1976. W tym samym roku został zatrudniony na etacie stażysty asystenta na Wydziale Chemii UW. W roku 1977 po odbyciu rocznej służby wojskowej rozpoczął Studia Doktoranckie na Wydziale Chemii UW, które kontynuował do końca września roku 1981. Dysertację doktorską zatytułowaną „*Radioliza gazowego propylenu*” zakończył i obronił w roku 1983. Promotorem pracy był prof. dr hab. Jerzy Sobkowski. Pewnym zaskoczeniem jest dla mnie fakt, że w dorobku naukowym dra Makulskiego przed doktoratem jest sześć publikacji ale nie ma ani jednej wspólnej z promotorem. W roku 1981 Habilitant został zatrudniony na Wydziale Chemii UW na etacie inżynierjno-technicznym a od 1985 na etacie naukowo-technicznym. Przez dwanaście lat, w okresie 1994-2005 dr Makulski był zatrudniony na etacie adiunkta. W roku 2005 został przeniesiony na stanowisko starszego wykładowcy i funkcję tę pełni do tej pory. Odbył jeden, długoterminowy staż zagraniczny na Wydziale Nauk Przyrodniczych w Uniwersytecie Quebec-Kanada współpracując z Prof. Collin'em.

## Ocena rozprawy habilitacyjnej;

Podstawą dysertacji jest 13 oryginalnych artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach znajdujących się na tzw. "liście filadelfijskiej". Dwie spośród wykazanych prac to publikacje mono-autorskie. Prace opublikowane są głównie w czasopismach znajdujących w niskich kwartylach (dziesięć prac w grupie Q3/Q4). Wyjątkiem są prace, które ukazały się w J. Magn. Reson (dwie prace, IF= 2.257, Q2) i J. Phys. Chem. A (jedna praca, IF=2.630, Q2). Nie ma ani jednej pracy, która ukazałaby się w prestiżowej i najbardziej wymagającej grupie Q1. W czterech spośród jedenastu prac wielo-autorskich dr Makulski jest pierwszym autorem w jednej pełni rolę tzw "corresponding author". Współautorzy artykułów złożyli odpowiednie oświadczenia o udziałach oraz wkładzie intelektualnym i manualnym w realizację poszczególnych zadań badawczych. Z załączonych dokumentów wynika, że dr Makulski był zarówno wykonawcą jak i osobą kreującą profil badawczy. Sumaryczny IF prac stanowiących podstawę habilitacji: 20.296 (1.561 na jedną pracę). Prace te zostały wykonane w ciągu kilkunastu lat. Pierwsza z publikacji ukazała się w roku 1997 (dziewiętnaście lat temu), najnowsza z prac została opublikowana w roku 2014 (dwa lata temu). Wspólnym motywem dla wybranych prac jest spektroskopia Magnetycznego Rezonansu Jądrowego (MRJ).

Spektroskopia MRJ jest jedną z najbardziej uniwersalnych technik analitycznych, które mogą być stosowane w badaniach materii w każdym ze stanów skupienia. Zdecydowana większość prac MRJ dedykowana jest badaniom w fazie ciekłej. Coraz większe znaczenie odgrywają badania w ciele stałym. Badania w fazie gazowej stanowią niewielki procent i wykonywane są w kilku laboratoriach na całym świecie. W tej niewielkiej grupie znaczącą pozycję zajmuje zespół z Uniwersytetu Warszawskiego kierowany przez Prof. Karola Jackowskiego. Członkiem tego zespołu jest Habilitant, dr Włodzimierz Makulski. Tematem przewodnim jego habilitacji jest technika badawcza a definiując bardziej precyzyjnie spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego, ograniczona do badania dwóch jąder kwadrupolowych ( $^{17}\text{O}$ ,  $^{33}\text{S}$ ) w układach o zróżnicowanej organizacji faz. Główny nacisk położony jest na badania fazy gazowej mimo że w tytule pojawia się również faza ciekła. Uważam, że sam tytuł rozprawy „Magnetyczny Rezonans Jądrowy  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$  prostych cząsteczek w fazie gazowej i ciekłej” jest niezbyt fortunny. Domyślałem się, że pisząc o „prostych cząsteczkach” autor ma na myśli połączenia chemiczne o małej masie cząsteczkowej. Druga część tytułu „proste cząsteczki w fazie gazowej i ciekłej” sugeruje, że w innych

stanach skupienia cząsteczki te stają się „nieproste”. Prawdopodobnie, motywem i inspiracją do sformułowania tytułu był angielski termin „simple molecules” ale ten przykład pokazuje, że nie zawsze bezpośrednia translacja jest zabiegiem korzystnym i prowadzi do wieloznaczności.

W omówieniu podstawowych założeń dysertacji habilitacyjnej dr Makulski podzielił materiał na kilka podrozdziałów, opisując w części wstępnej (podrozdział 3.3.1) warunki pomiarowe w fazie gazowej wybranych połączeń chemicznych zawierających tlen lub siarkę oraz krótkie wprowadzenie do teorii. Bardzo skrócony i syntetyczny jest fragment opisujący „chemię siarki i tlenu małych cząsteczek” (podrozdział 3.3.2). Temu zagadnieniu habilitant poświęcił niecałą stronę dołączając tabelę ze źródła literaturowego (D.R. Lide (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 81, Boca Raton, 2000-2001). Zasadniczą częścią omówienia jest podrozdział 3.3.3 prezentujący „wyniki opisane w publikacjach stanowiących podstawę habilitacji”. W tym fragmencie zaprezentowane są rezultaty pokazujące prace związane z wyznaczeniem absolutnej skali ekranowania jąder  $^{17}\text{O}$  i jąder  $^{33}\text{S}$  oraz stałych sprzężeń spinowo-spinowych z udziałem jąder  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$ . W lapidarnym opisie sformułowanym przez Habilitanta brakuje mi jasno sprecyzowanego celu badawczego i motywów, które skłoniły dra Makulskiego do podjęcia prac eksperymentalnych i wyboru modeli do analiz MRJ. Jednym z nich może być potrzeba dostarczenia maksymalnie wiarygodnych danych pomiarowych, które są niezbędne chemikom teoretykom do rozwijania metod obliczeniowych. Zapewne tak jest, gdyż większość prac znajdujących się w dorobku Habilitanta powstała w wyniku współprac z wybitnymi teoretykami (Profesor Michał Jaszunski, Profesor Karol Jackowski).

W dysertacji dr Makulski omawia również inne aspekty spektroskopii MRJ związane chociażby z wpływem zmiany fazy z gazowej na ciekłą na ekranowanie jąder. Konkluzje wynikające z tych badań są dosyć oczywiste. Efekty solwatacyjne, oddziaływania wewnątrz i międzycząsteczkowe z definicji mają istotny wpływ na ekranowanie jąder co w konsekwencji przekłada się na atrakcyjność aplikacyjną spektroskopii MRJ i jest elementem stymulującym jej rozwój. Za osiągnięcie Habilitanta można uznać opracowanie równania, które pozwala ilościowo oszacować zakres zmian związanych z przejściem pomiędzy stanami skupienia.

Dr Makulski podjął również próbę oszacowania wpływu efektów izotopowych na przesunięcie chemiczne i wartości stałych sprzężeń spinowo-spinowych. Podstawienie izotopowe jest jednym z narzędzi wykorzystywanym przez

spektroskopistów w analizie strukturalnej złożonych układów. Modelowe prace ze związkami o małych masach cząsteczkowych (prosty w notacji Habilitanta) i próba sparometryzowania tych zmian mogą być przydatne w badaniach bardziej rozbudowanych systemów molekularnych.

Za jedno z największych swoich osiągnięć dr Makulski uważa precyzyjne wyznaczenie wartości jądrowych momentów magnetycznych z widm MRJ dla spinów  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$ . Opracowanie algorytmu obliczeniowego jest ciekawym podejściem a otrzymane wyniki z powodzeniem korygują wielkości fizykochemiczne.

Autoreferat Habilitanta opisujący w skondensowanej formie najważniejsze tezy rozprawy habilitacyjnej nie jest wolny od stwierdzeń lub sformułowań, które wymagają komentarza lub budzą wątpliwości. Nie jestem przekonany, czy termin „graniczne zwężenie” użyty w kontekście zaproponowanym przez Habilitanta do opisu zmiany charakterystyki czasu relaksacji spino-sieciowej  $T_1$  w funkcji gęstości gazu jest właściwym opisem obserwowanego efektu. W literaturze NMR termin ten jest jednoznacznie zdefiniowany poprzez iloczyn częstości Larmora  $\omega$  i czasu korelacji  $\tau_c$ . Jeśli  $\omega\tau_c \ll 1$  wtedy mówimy o „przypadku granicznego zwężenia”. Oczywiście czas relaksacji i czas korelacji są ze sobą powiązane i przeliczając te zależności w oparciu o znane z teorii relaksacji wzory można na końcu dojść do omawianego iloczynu. Jeśli takie były intencje autora, należało to jednoznacznie wyartykułować.

Nie mogę się zgodzić ze stwierdzeniem zawartym w podsumowaniu, że „Trudno jest znaleźć w układzie okresowym jądra tak trudne w pomiarze MRJ jak tlen-17 i siarka-33 a jednocześnie tak ważne z punktu widzenia współczesnej chemii.” Około 75% magnetycznie aktywnych izotopów z układu okresowego to jądra kwadrupolowe. Wiele z nich odgrywa kluczową rolę w chemii i biologii a trudności z detekcją sygnału MRJ często są znacznie większe niż w przypadku omawianych spinów.

#### **Ocena dorobku naukowego i organizacyjnego;**

Dorobek naukowy i organizacyjny dra Makulskiego nie budzą wątpliwości i są przeze mnie ocenione pozytywnie. Na podstawie Web of Knowledge z dnia 12.08.2016 Habilitant jest współautorem 51 publikacji, które były cytowane 359 razy (bez autocytowań). Parametr Hirscha, który często bywa przywoływany w ocenie parametrycznej naukowców wynosi w przypadku dra Makulskiego 14. Sumaryczny

*impact factor* publikacji według Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania wynosi 73.550.

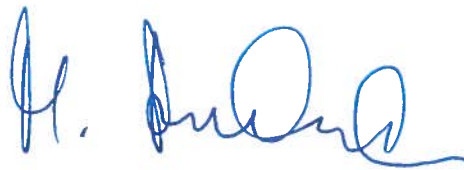
W czasie swej wieloletniej pracy naukowej Habilitant był zaangażowany we współpracy z grupami badawczymi z wielu ośrodków krajowych i zagranicznych. Uczestniczył w realizacji sześciu grantów krajowych finansowanych przez Komitet Badań Naukowych (lata 1994-2005), Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (2008-2011), Narodowego Centrum Nauki (2011-2014) oraz jednego zagranicznego (2005-2006) finansowanego przez firmę Nestle. We wszystkich tych projektach kierownikiem był Profesor Karol Jackowski. W załączonych materiałach nie znalazłem informacji aby Habilitant prowadził samodzielnie jakiś większy projekt badawczy. W osiągnięciach naukowych dr Makulski wykazał udział w 40-stu konferencjach krajowych i zagranicznych. Mimo, że dosyć aktywnie uczestniczę w spotkaniach i działaniach środowiska naukowego związanego ze spektroskopią magnetycznego rezonansu jądrowego (przez 10 lat byłem przewodniczącym sekcji Magnetycznego Rezonansu przy PTChem) nigdy nie miałem przyjemności wysłuchania komunikatu czy wykładu Habilitanta.

Godnym podkreślenia jest zaangażowanie Habilitanta w procesy edukacyjne oraz opiekę nad studentami I i II stopnia. Dr Makulski był promotorem dwóch prac magisterskich oraz pełnił funkcję opiekuna naukowego w trzech innych pracach. Prowadził zajęcia w ramach Pracowni Radiochemii i Chemii Radiacyjnej, Pracowni Chemii Analitycznej i Nieorganicznej, Pracowni Chemii Fizycznej, Pracowni Chemii Analitycznej i Nieorganicznej. W kadencji 2006 - 2010 i 2011 - 2015 był Przewodniczącym Komisji Wydziałowej NSZZ „Solidarność” w Wydziale Chemii UW. W kadencji 2006 - 2010 Z-cą Przewodniczącego Komisji Zakładowej NSZZ „Solidarność” Uniwersytetu Warszawskiego.

### **Podsumowanie**

Dr Makulski jest pracownikiem naukowym z wieloletnim stażem i bogatym doświadczeniem zawodowym. Jego rozprawa habilitacyjna jest efektem kilkunastoletniej pracy. Analizując dysertację pod względem nowości naukowej i wartości intelektualnej stwierdzam, że praca spełnia podstawowe wymogi merytoryczne i formalne stawiane tego typu opracowaniom w Ustawie o stopniach i tytułach naukowych z 14 marca 2003 r. (Dz. U. nr 65, poz 595). Uwzględniając powyższe

fakty, wnioskuję o dopuszczenie dra Makulskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'H. Makulski', written in a cursive style.