

Autoreferat

1. Imię i nazwisko.

Marcin Wysokowski

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

26.01.2016 – Doktor nauk chemicznych

Dyscyplina: Technologia Chemiczna

Politechnika Poznańska

Wydział Technologii Chemicznej

Promotor: Prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski

Promotor pomocniczy: Prof. Dr habil. nat. rer. Hermann Ehrlich

Rozprawa: *Development of novel inorganic-organic chitin-based materials obtained under extreme biomimetic conditions.*

Recenzenci: prof. dr hab inż. Urszula Narkiewicz (Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny); Jun. -Prof. Filipe Natalio (Martin-Luther Universität Halle-Wittemberg, Niemcy)

10.07.2011 - Magister

Politechnika Poznańska

Wydział Technologii Chemicznej

Kierunek: Technologia Chemiczna,

Specjalność: Inżynieria Procesów Chemicznych

Promotor: Prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski

Tytuł pracy: *Wpływ modyfikatorów i warunków procesowych na właściwości dyspersyjne i morfologiczne strącanego $Mg(OH)_2$ i jego kalcynatów.*

09.02.2010 – Inżynier

Politechnika Poznańska

Wydział Technologii Chemicznej

Kierunek: Technologia Chemiczna,

Specjalność: Inżynieria Procesów Chemicznych

Promotor: Prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski

Tytuł pracy: *Wpływ suszenia rozpyłowego na morfologię i właściwości dyspersyjne tlenku magnezu strącanego z soli magnezu.*

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

01.10.2018 – obecnie **Adiunkt**, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska

01.10.2015-30.09.2018 **Asystent**, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnięć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego:

Cykl prac nt:

Technologie biomimetyczne: od zrozumienia struktur pochodzenia biologicznego do projektowania, syntezy i zastosowania materiałów nowej generacji

4.2. Publikacje i inne prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego:

- [H-1]. **M. Wysokowski**, T. Jesionowski, H. Ehrlich, Biosilica as a source for inspiration in biological materials science.

American Mineralogist, 2018, 103, 665-691.

Liczba cytowań wg Scopus: 56

IF z roku publikacji: 2.6

MNiE (2018): 35 (A)

- [H-2]. **M. Wysokowski**, P. Bartczak, S. Żółtowska-Aksamitowska, A. Chudzińska, A. Piasecki, E. Langer, V.V. Bazhenov, I. Petrenko, T. Noga, A. L. Stelling, H. Ehrlich, T. Jesionowski Adhesive stalks of diatom *Didymosphenia geminata* as a novel biological adsorbent for hazardous metals removal.

CLEAN – Soil, Air, Water, 2017, 45, 1600678

Liczba cytowań wg Scopus: 16

IF z roku publikacji: 2.6

MNiE (2017): 30 (A)

- [H-3]. **M. Wysokowski***, T. Machałowski, I. Petrenko, C. Schimpf, D. Rafaja, R. Galli, J. Ziętek, S. Pantovic, A. Voronkina, V. Kovalchuk, V. N. Ivanenko, B. W. Hoeksma, C. Diaz, Y. Khrunyk, A. L. Stelling, M. Giovine, T. Jesionowski, H Ehrlich, 3D Chitin Scaffolds of Marine Demosponge Origin for Biomimetic Mollusk Hemolymph-Associated Biomineralization *Ex-Vivo*.
Marine Drugs **2020**, *18*(2), 123.
Liczba cytowań wg Scopus: 37
IF z roku publikacji: 5.1 **MNiE (2020): 100**
- [H-4]. B. Binnewerg, M. Schubert, A. Voronkina, L. Muzychka, **M. Wysokowski***, I. Petrenko, M. Djurović, V. Kovalchuk, M. Tsurkan, N. Bechmann, A. Fursov, V.N. Ivanenko, K.R. Tabachnick, O.B. Smolii, Y. Joseph, M. Giovinne, S.R. Bornstein, A.L. Stelling, A. Tunger, M. Schmitz, O.S. Taniya, I.S. Kovalev, G.V. Zyryanov, K. Guan*, H. Ehrlich*, Marine biomaterials: Biomimetic and pharmacological potential of cultivated *Aplysina aerophoba* marine demosponge.
Materials Science and Engineering C, 2020, *109*, 110566
Liczba cytowań wg Scopus: 58
IF z roku publikacji: 7.3 **MNiE (2020): 140**
- [H-5]. L. Muzychka, A. Voronkina, V. Kovalchuk, O. B. Smolii, **M. Wysokowski***, I. Petrenko, D.T.A. Youssef, I. Ehrlich, H. Ehrlich*, Marine biomimetics: bromotyrosines loaded chitinous skeleton as source of antibacterial agents.
Applied Physics A, 2021, *127*, 15
Liczba cytowań wg Scopus: 20
IF z roku publikacji: 2.9 **MNiE (2020): 70**
- [H-6]. D. Tsurkan, **M. Wysokowski***, I. Petrenko, A. Voronkina, Y. Khrunyk, A. Fursov, H. Ehrlich, Modern scaffolding strategies based on naturally pre-fabricated 3D biomaterials of poriferan origin.
Applied Physics A, 2020, *126*, 382
Liczba cytowań wg Scopus: 41
IF z roku publikacji: 2.6 **MNiE (2020): 70**

- [H-7]. **M. Wysokowski***, I. Petrenko, R. Galli, C. Schimpf, D. Rafaja, J. Hubalkova, C.G. Aneziris, S. Dyshlovoy, G., von Amsheld, H. Meissner, Y.M. Yakovlev, K.R. Tabachnick, A.L. Stelling, H. Ehrlich, Extreme biomineralization: the case of the hypermineralized ear bone of gray whale (*Eschrichtius robustus*).
Applied Physics A, 2020, 126, 727
Liczba cytowań wg Scopus: 12
IF z roku publikacji: 2.6 **MNiE (2020): 70**
- [H-8]. **M. Wysokowski***, P. Zaslansky, H. Ehrlich, Macrobiomineralogy: Insights and Enigmas in Giant Whale Bones and Perspectives for Bioinspired Materials Science.
ACS Biomaterials Science and Engineering, 2020, 6, 5357–5367.
Liczba cytowań wg Scopus: 17
IF z roku publikacji: 4.4 **MNiE (2020): 140**
- [H-9]. H. Ehrlich, **M. Wysokowski***, T. Jesionowski, The philosophy of extreme biomimetics.
Sustainable Materials and Technologies, 2022, 32, e00447.
Liczba cytowań wg Scopus: 15
IF z roku publikacji: 10.4 **MNiE (2022): 200**
- [H-10]. **M. Wysokowski***, K. Nowacki, F. Jaworski, M. Niemczak, P. Bartczak, M. Sandomierski, A. Piasecki, M. Galiński, T. Jesionowski, Ionic liquid-assisted synthesis of chitin–ethylene glycol hydrogels as electrolyte membranes for sustainable electrochemical capacitors.
Scientific Reports, 2022, 12, 8861.
Liczba cytowań wg Scopus: 6
IF z roku publikacji: 4.6 **MNiE (2022): 140**
- [H-11]. **M. Wysokowski***, R.K. Luu, S. Arevalo, E. Khare, W. Stachowiak, M. Niemczak, T. Jesionowski, M. J. Buehler, Untapped Potential of Deep Eutectic Solvents for the Synthesis of Bioinspired Inorganic-Organic Materials.
Chemistry of Materials, 2023, 35, 7878 – 7903.
Liczba cytowań wg Scopus: 6
IF z roku publikacji: 8.6 **MNiE (2023): 200**

- [H-12]. P. Frąckowiak, E. Jędrzejczak, F. Kaspryszyn, T. Jesionowski, **M. Wysokowski***, Revolutionizing electrospinning: sustainable solutions through deep eutectic solvents in biopolymer processing,
Journal of Applied Polymer Science, 2024, e55864.
IF z roku publikacji: 2.7 **MNiE (2024): 70**
- [H-13]. R. K. Luu, **M. Wysokowski**, M.J. Buehler, Generative discovery of *de novo* chemical designs using diffusion modeling and transformer deep neural networks with application to deep eutectic solvents.
Applied Physics Letters, 2023, 122, 234103.
Liczba cytowań wg Scopus: 12
IF z roku publikacji: 4.0 **MNiE (2023): 100**
- [H-14]. **M. Wysokowski***, T. Machałowski, J. Idaszek, A. Chlanda, J. Jaroszewicz, M. Heljak, M. Niemczak, A. Piasecki, M. Gajewska, H. Ehrlich, W. Świążzkowski, T. Jesionowski, Deep eutectic solvent-assisted fabrication of bioinspired 3D carbon–calcium phosphate scaffolds for bone tissue engineering
RSC Advances, 2023, 32, 21971-21981.
Liczba cytowań wg Scopus: 3
IF z roku publikacji: 3.9 **MNiE (2024): 70**
- [H-15]. **M. Wysokowski***, P. Frąckowiak, T. Rzemieniecki, A. Sikora, Ł. Ławniczak, F. Kaspryszyn, S. Woziwodzki, E. Jędrzejczak, K. Nowacki, A. Gorczyński, M. Niemczak, T. Jesionowski, Urea-lactic acid as efficient lignin solvent and its practical utility in sustainable electrospinning.
Industrial Crops and Products, 2024, 222, 119450
Liczba cytowań wg Scopus: 0
IF z roku publikacji: 5.6 **MNiE (2024): 200**
- [H-16]. **M. Wysokowski***, Z. Chmielewska, M. Sandomierski, J. Zdarta, T. Jesionowski, Chitin membrane for efficient laccase immobilization and synergistic removal of 17 α -ethynylestradiol from water-based solutions.
International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 282, 136599
Liczba cytowań wg Scopus: 0
IF z roku publikacji: 7.7 **MNiE (2024): 100**
- $\Sigma_{IF}=74$** **$\Sigma_{MNI\text{SW}}=1535$**

4.3. Opis osiągnięcia naukowego

WPROWADZENIE

Na przestrzeni milionów lat, za sprawą ewolucji, perfekcję osiągnęły naturalne rozwiązania dla złożonych problemów. Ich wysoka wydajność i zrównoważony charakter, w połączeniu z różnorodnością systemów naturalnych, stanowią dla naukowców niewyczerpywalne źródło inspiracji [1]. Szczególne zainteresowanie chemików oraz inżynierów materiałowych budzi zdolność organizmów do tworzenia wysoce funkcjonalnych materiałów, doskonale dopasowanych do spełnianych funkcji. Biomimetyka obecnie reprezentuje jedno z najbardziej obiecujących podejść w projektowaniu zaawansowanych materiałów oraz innowacyjnych technologii prowadząc do nowych odkryć i oferując rozwiązania, które mogą znacząco poprawić jakość życia [2-5]. Środowisko naukowe postuluje, iż stoimy u progu **rewolucji biomimetycznej**, która w przeciwieństwie do rewolucji przemysłowej, opiera się nie na tym, co możemy pozyskać z natury, lecz na tym, czego możemy się od niej nauczyć [6].

Wśród wielu obszarów chemii materiałowej badania nad naturalnymi biomateriałami wyróżniają się jako kluczowy wkład w rozwój technologii materiałów nowej generacji, które naśladują struktury i funkcje biologiczne [1-5]. Zgłębienie wiedzy na temat chemii leżącej u podstaw naturalnych materiałów, otwiera nowe możliwości pozwalające na opracowanie syntetycznych analogów, które nie tylko replikują, ale także poprawiają wyjątkowe właściwości obserwowane w naturze [7]. Takie podejście wypełnia lukę między biologią a chemią materiałową, prowadząc do innowacyjnych rozwiązań, które są zarówno funkcjonalne jak i zrównoważone. Szczęólnego znaczenia w tym obszarze nabierają procesy biomineralizacji [7,8]. Zjawiska te przebiegają w bardzo dynamiczny, lecz kontrolowany sposób i są wykorzystywane przez żywe organizmy do rozwoju tkanek ściśle dopasowanych do ich funkcji. Biominerały jako struktury szkieletowe są obecne we wszystkich skalach wielkości, począwszy od nano (wirusy i bakterie) przez mikro (okrzemki, promienice) do makro (np. kilkumetrowe kości wielorybów).

Rolę chemii w badaniu zjawisk biomineralizacji można podzielić na:

- (i) charakterystykę krystalograficzną, analizę składu i biochemii materiałów biologicznych;
- (ii) projektowanie systemów modelowych *in vitro* w celu poznania odpowiedzi na pytania z dziedziny biologii i chemii, testowanie hipotez dotyczących interakcji między matrycą organiczną, a kryształami oraz poznaniu roli biocząsteczek w kontrolowaniu zarodkowania i wzrostu kryształów;

(iii) opracowanie nowych metod syntetycznych, opartych na układach biologicznych, do kontrolowania morfologii kryształów, polimorfii i właściwości materiałów, co prowadzi do powstania nowej generacji kompozytów organiczno-nieorganicznych.

Analizując skład chemiczny, można łatwo zauważyć, że dominująca część minerałów biologicznych bazuje na zaledwie kilku substancjach (polisacharydach (takich jak celuloza i chityna), białkach (np. keratyna, kolagen lub jedwab) i kilku minerałach (krzemionka, węglany wapnia, hydroksyapatyt, tlenki żelaza)), które łączą się i tworzą niezliczone odmiany struktur [9]. To wyraźnie potwierdza, że organizmy naturalne (w przeciwieństwie do obecnych technologii) nie mogą polegać jedynie na selekcji materiałów w celu zaprojektowania systemu; muszą go wygenerować z dostępnego „koszyka” materiałów bazowych. Więc różnorodność właściwości i funkcji materiałów biologicznych wynika w mniejszym stopniu z różnorodności kompozycji niż z różnorodności ich struktur. W rzeczywistości wielofunkcyjność biomineralizowanych tkanek, naturalnie jest rezultatem ich złożoności strukturalnej [9,10]. Projektowanie materiałów inspirowanych procesami biomineralizacji polega zatem nie tylko na odtworzeniu chemizmu, ale również na odwzorowaniu struktury hierarchicznej przez technicznie bardziej odpowiednie materiały budulcowe. **Dzięki strategiom biomineralizacji stosowanym przez chemików syntetycznych, możliwym jest tworzenie hierarchicznie ustrukturyzowanych organiczno-nieorganicznych materiałów kompozytowych o właściwościach materiałowych przewyższających naturalne biomateriały. Wnika to ze znacznie szerszych zasobów dostępnych dla chemików [11].** Wiedza, którą można pozyskać z procesów biomineralizacji, jest niewątpliwie jedną z głównych sił napędowych ostatnich postępów w biomimetyce, a w rezultacie może stać się potężnym kierunkiem w nowoczesnej chemii i inżynierii materiałowej. Odtworzenie cech nano- i mikrostrukturalnych oraz wysokiego stopnia hybrydyzacji biomateriałów w materiałach syntetycznych nie jest trywialnym przedsięwzięciem i stanowi obecnie jedno z większych wyzwań naukowych. Przełomowym krokiem będzie bez wątpienia zastosowanie technologii wytwarzania addytywnego lub elektroprzędzenia. Warto jednak pamiętać, że takie biopolimery jak chityna czy lignina są nierozpuszczalne w wodzie, co stawia przed naukowcami wyzwanie w zakresie opracowania odpowiedniego rozpuszczalnika, który umożliwi ich efektywne wykorzystanie w tych technologiach. Kluczowym aspektem będzie zatem stworzenie rozpuszczalnika zdolnego do jednoczesnego rozpuszczania wybranych biopolimerów oraz prekursorów fazy nieorganicznej, co umożliwi wytwarzanie zaawansowanych materiałów kompozytowych o pożądanym właściwościach.

CELE BADAWCZE:

- (i) Opracowanie efektywnych metod syntezy materiałów o bioinspirowanej strukturze i/lub składzie chemicznym.
- (ii) Analiza poznawcza procesu hipermineralizacji i makrobiomineralizacji
- (iii) Wykorzystanie cieczy jonowych (IL) i rozpuszczalników głęboko eutektycznych (DES) jako zrównoważonych mediów reakcyjnych do syntezy bioinspirowanych materiałów z udziałem biopolimerów, poszukując odpowiedzi na pytanie „Jak daleko ILs i DESs mogą przesunąć granice w biomimetyce i chemii materiałowej?”

OMOWIENIE OSIĄGNIĘCIA

W publikacji [H-1] zgłębiam fascynujące zjawisko biomineralizacji, ze szczególnym uwzględnieniem biosilifikacji – procesu, w którym organizmy żywe wytwarzają minerały krzemionkowe. Biomineralizacja jest fundamentalnym procesem biologicznym, zachodzącym w szerokim spektrum organizmów, od prostych bakterii po złożone formy wielokomórkowe, w tym rośliny i zwierzęta. Choć biomineralizacja jest przedmiotem intensywnych badań, dziedzina biosilifikacji, mimo ponad 30 lat studiów, nadal budzi naukową ciekawość i kontrowersje. W tej pracy dokonałem dogłębnej oceny różnorodności strukturalnej, właściwości chemicznych oraz ścieżek biochemicznych biokrzemionki w szerokim zakresie organizmów, w tym wirusów, bakterii, okrzemek oraz gąbek. Podkreśliłem, jak naturalne systemy efektywnie kontrolują proces formowania krzemionki, uzyskując dzięki temu wyjątkowe właściwości funkcjonalne, które stanowią inspirację dla biomimetycznej nauki o materiałach. Szczególną uwagę poświęciłem biomakromolekułom ze względu na ich kluczową rolę w regulacji i kształtowaniu biokrzemionki. W publikacji omówiłem także perspektywy zastosowań biokrzemionki w różnych dziedzinach, takich jak nauka o materiałach, technologia i biomedycyna wykazując duży potencjał do tworzenia struktur o zaawansowanych funkcjonalnościach. Kompleksowe omówienie biosilifikacji zawarte w tej pracy nie tylko podsumowuje kluczowe odkrycia, lecz także otwiera nowe możliwości badawcze w kontekście zastosowań tego procesu, stanowiąc inspirujące źródło dla innowacyjnych rozwiązań w projektowaniu zrównoważonych materiałów oraz biotechnologii.

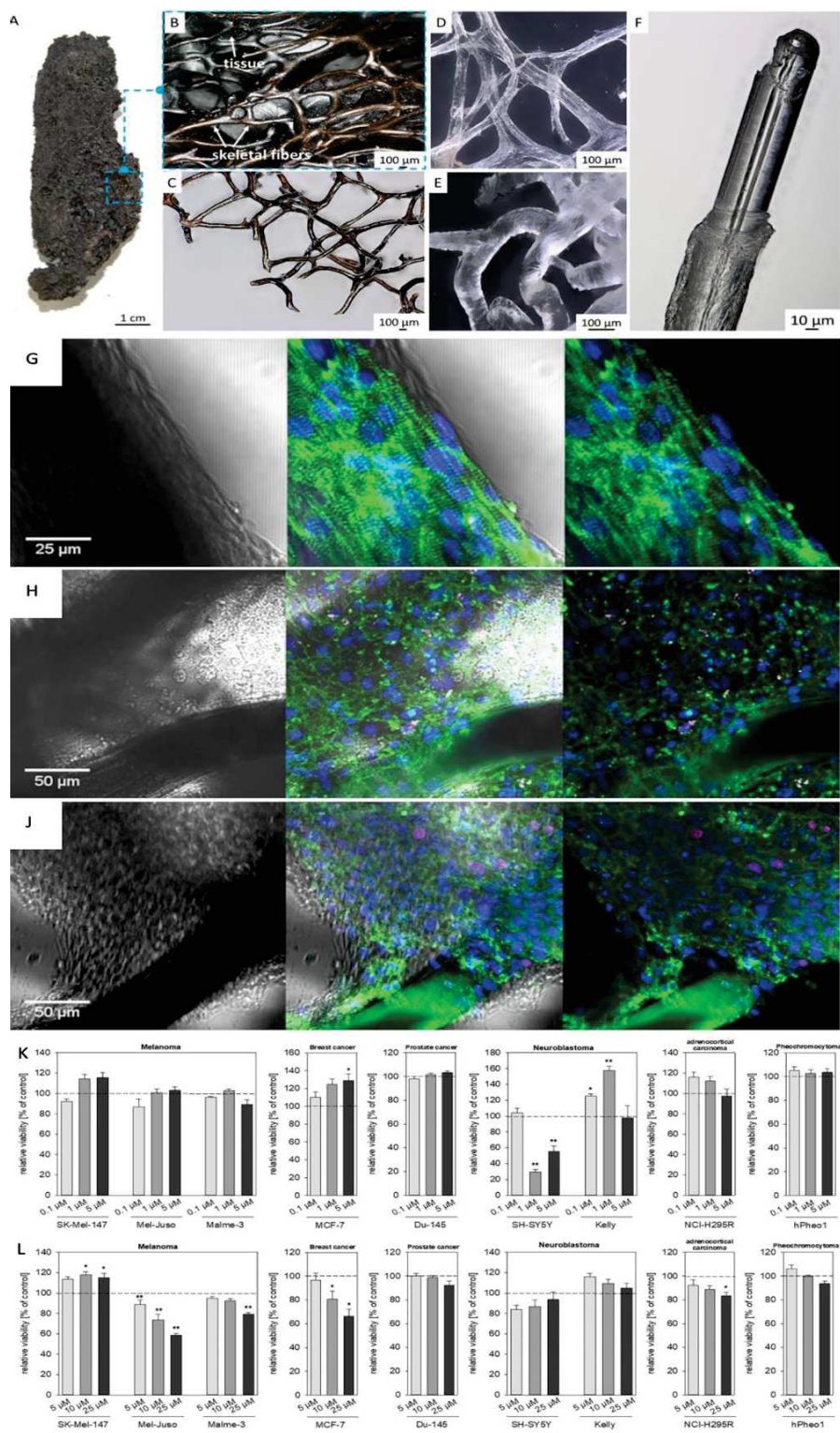
W pracy [H-2] zaplanowałem synergistyczne wykorzystanie podejścia biomimetycznego oraz odnawialnych zasobów w celu rozwiązania jednego z pilnych wyzwań środowiskowych – usuwania niebezpiecznych związków (np. jonów metali) z systemów wodnych. Badanie dotyczyło innowacyjnego zastosowania polisacharydów pochodzących od okrzemki słodkowodnej *Didymosphenia geminata*, znanej z wysokiej produkcji biomasy, jako efektywnego i zrównoważonego adsorbentu dla jonów metali ciężkich,

takich jak Pb(II), Ni(II) i Cd(II). Wyjątkowe właściwości łądyg okrzemek, szczególnie ich złożona struktura oraz biochemiczny skład, przekładają się na wysokie zdolności adsorpcyjne, jakie zazwyczaj obserwuje się w materiałach syntetycznych. Wyniki dotyczące pojemności sorpcyjnych są imponujące, zwłaszcza dla jonów Pb(II), co sprawia, że łądygi okrzemek mogą konkurować z konwencjonalnymi syntetycznymi adsorbentami. Potwierdza to potencjał naturalnych, biodegradowalnych materiałów jako zrównoważonych alternatyw w technologiach ochrony środowiska, co otwiera drogę do dalszych badań nad podobnymi systemami biologicznymi w zakresie remediacji zanieczyszczeń. Praca ta jest mocno powiązana z szerszymi tematami technologii biomimetycznych i odnawialnych zasobów, ukazując, jak naturalne systemy mogą inspirować innowacyjne rozwiązania dla wyzwań przemysłowych, szczególnie w kontekście tworzenia ekologicznych, ekonomicznych adsorbentów.

Publikacja [H-3] dotyczy nowatorskiego podejścia do biomimetycznej mineralizacji z wykorzystaniem odnawialnych biomateriałów pochodzenia morskiego. Stosując matryce chitynowe o predefiniowanej trójwymiarowej morfologii, udało mi się przeprowadzić proces biomineralizacji *ex vivo* wykorzystując hemolimfę żywych mięczaków. Wykorzystanie hemolimfy jako bioaktywnego medium jest szczególnie korzystne, ponieważ zawiera hemocyty, które odgrywają kluczową rolę w regulacji i precyzyjnym dostrajaniu mikrośrodowiska kalcyfikacji. **Dzięki temu możliwa jest kontrola nad formowaniem faz mineralnych, co prowadzi do powstania amorficznego węgla wapnia (ACC) oraz biogenicznego kalcytu bezpośrednio na powierzchni matrycy organicznej.** Zaproponowane połączenie chityny i hemolimfy tworzy zatem odnawialny, biodegradowalny i biologicznie interaktywny szablon dla procesów mineralizacji. Rusztowanie chitynowe charakteryzuje się doskonałymi właściwościami mechanicznymi i biokompatybilnością, podczas gdy hemolimfa dostarcza naturalnych jonów i mediatorów komórkowych, które napędzają proces kalcyfikacji, tworząc w ten sposób bioinspirowany, w pełni skalowalny system do produkcji hybrydowych struktur organiczno-nieorganicznych. Warto wspomnieć, że hemolimfa była pozyskiwana w sposób przyżyciowy.

Kontynuując badania zgłębiłem biomimetyczny i farmakologiczny potencjał gąbki morskiej z gatunku *Aplysina aerophoba*, przedstawiając **nowe spojrzenie na zrównoważone wykorzystanie zasobów morskich w kontekście tzw. „niebieskiej biotechnologii”** [H-4, H-5, H-6]. Organizm modelowy stanowi bogate, odnawialne źródło bromotyrozyn, w tym aeroplysininy-1 oraz izofistularyny-3, a także unikatowych struktur chitynowych. Aeroplysynina-1 wykazała znaczną aktywność przeciwbakteryjną wobec

wieloopornych szczepów bakteryjnych, takich jak *A. baumannii* i *K. pneumoniae*. Ponadto, w ramach prowadzonych prac badawczych dowiodłem również, że aeroplysynina-1 oraz izofistularyna-3 wykazują obiecującą aktywność przeciwnowotworową, szczególnie wobec komórek neuroblastomy i raka piersi. Dodatkowo potwierdziłem potencjał chitynowych rusztowań *A. aerophoba* w inżynierii tkankowej poprzez hodowlę kardiomiocytów pochodzących z indukowanych ludzkich komórek macierzystych (iPSC-CMs), eksponując ich biokompatybilność. Wyniki te stanowią naukową podstawę do dalszych prac skoncentrowanych na chemicznej syntezie tych związków, co może doprowadzić do ich skalowalnej produkcji oraz dalszej optymalizacji w celach farmaceutycznych. Natomiast wykazując biokompatybilność rusztowań chitynowych pochodzących z *A. aerophoba* w hodowli kardiomiocytów, **moja praca przeciera szlak do dalszych badań nad wykorzystaniem zarówno chityny jako biopolimeru jak i predefiniowanych struktur chitynowych w inżynierii tkankowej.** Przyszłe badania powinny obejmować dalszą funkcjonalizację rusztowań oraz analizę możliwości ich wykorzystania z innymi typami komórek.



Rysunek 1. Wybrane suszone próbki (A, B) gąbki *A. aerophoba*, hodowanej w warunkach morskich, wykorzystane do ekstrakcji bromotyrozyn oraz włókien szkieletowych (C) jako źródła trójwymiarowych chitynowych rusztowań (D, E). Wyizolowane włókna chityny posiadają mikrotubularną strukturę (F) i wykazują wysoką aktywność kapilarną wobec różnych cieczy. Badania mikroskopii fluorescencyjnej w celu scharakteryzowania przychepności i proliferacji iPSC-CM na chitynowych rusztowaniach *A. aerophoba*. (G) Reprezentatywny obraz struktur sarkomerowych iPSC-CM na włóknie chitynowym (próbka powleczone Geltrexem). Warstwy iPSC-CM przychepione do rusztowań pokrytych Geltrexem (H) oraz niepowleczonej (I). Specyficzne barwienia ukazują jądra komórkowe (niebieskie), α -aktyninę (zieloną) i Ki-67 (magenta). Obrazy zostały uzyskane przy użyciu konfokalnej mikroskopii skaningowej. Cytotoksyczność aeroplisyliny-1 (K) i izofistularyny-3 (L). Badania żywotności komórek potwierdziły różne wrażliwości kilku linii komórkowych na aeroplisylinę-1 i izofistularynę-3 w sposób zależny od stężenia. Cztery niezależne eksperymenty ($n = 12$). Dane są prezentowane jako średnia \pm SEM; ANOVA oraz test porównawczy Bonferroni względem kontroli DMSO * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$.

Warto nadmienić, że wyniki badań wskazują na zrównoważone pozyskiwanie i hodowlę gąbek morskich, w celu uzyskania ich związków bioaktywnych i biomateriałów. **Stanowi to fundament dla zyskującej na znaczeniu dziedziny bioekonomii morskiej, która bada zrównoważone zasoby morskie w zastosowaniach farmaceutycznych, kosmetycznych i przemysłowych.**

W ramach prac badawczych prowadzonych w obszarze biomimetyki inspirowanej zjawiskami biomineralizacji zająłem się analizą mechanizmów biomineralizacji w gigantycznych kościach wielorybów [H-7, H-8]. **Badania, o których mowa przyczyniają się do lepszego zrozumienia unikatowych procesów strukturalnych i biochemicznych związanych z formowaniem i utrzymaniem tych wysoce wyspecjalizowanych kości ssaków.** Bańka bębenkowa, hipermineralizowana kość w układzie słuchowym waleni, należy do najgęstszych kości znanych w świecie zwierząt i odgrywa kluczową rolę w przewodzeniu dźwięku. W tym badaniu przeanalizowano skład oraz właściwości kostnej struktury zwanej *bulla tympanica*, wieloryba szarego, co pozwoliło na odkrycie nowych informacji dotyczących mechanizmów hipermineralizacji. Osiągając gęstość do 2,34 kg/cm³, *bulla tympanica* stanowi przykład ekstremalnej biomineralizacji, która zachodzi w typowym dla ssaków zakresie temperatur (36°C). Prace badawcze wykazały obecność faz lipidowych wewnątrz kości, które nie zanikły nawet po pełnej demineralizacji materiału kostnego, co sugeruje kluczową rolę lipidów w utrzymaniu integralności strukturalnej hipermineralizowanej matrycy kolagenowej. Struktura wybranej modelowej kości jest na tyle zbita, że należy wykluczyć pochodzenie lipidów ze szpiku kostnego. Dzięki zastosowaniu zaawansowanych technik analitycznych, takich jak spektroskopia Ramana, ATR-FTIR, CARS i XRD, potwierdzono, że skład tej kości obejmuje kompleks kolagenowo-lipidowy stanowiący matrycę do osadzania fosforanu wapnia. **Praca ta otwiera nowe kierunki badań nad biochemicznymi i mechanicznymi mechanizmami rządzącymi hipermineralizacją kości wielorybów.** Analizując proces ekstremalnej biomineralizacji, nie można pominąć procesu formowania gigantycznych kości wielorybów osiągających długość nawet 7 m [H-8]. Duży rozmiar i narażenie na obciążenia w kościach wielorybów sugerują obecność unikatowej, jeszcze niezbadanej, **hierarchicznej organizacji** matrycy biomineralnej, która wg wszystkich przesłanek różni się od tej obserwowanej w kościach mniejszych ssaków. Prace badawcze nad zjawiskiem ekstremalnej biomineralizacji stanowią znaczący postęp w zrozumieniu, jak natura projektuje tkanki twarde na dużą skalę. Identyfikacja faz lipidowych zarówno w hipermineralizowanych jak i gigantycznych kościach sugeruje, że lipidy odgrywają istotniejszą rolę w procesach mineralizacji kości, niż wcześniej przypuszczano.

Interdyscyplinarne podejście do tych wyników, obejmujące biomineralogię, biochemię i biomechanikę, otwiera nowe możliwości w rozwoju biomimetycznych materiałów, które mogą zrewolucjonizować takie dziedziny jak medycyna regeneracyjna i inżynieria biomateriałów.

Przyszłe badania powinny koncentrować się na:

- mechanistycznym badaniu roli lipidów w mineralizacji i integralności kości;
- porównawczych analizach kości waleni i innych gatunków ssaków, aby lepiej zrozumieć aspekty ewolucyjne i funkcjonalne biomineralizacji na różnych skalach hierarchicznej organizacji;
- zastosowaniu tych zasad do syntezy materiałów o wyjątkowych właściwościach mechanicznych i biologicznych, przydatnych w aplikacjach medycznych.

Czerpiąc inspirację z najbardziej imponujących przykładów biomineralizacji w naturze, takich jak te obserwowane w kościach wielorybów, naukowcy mogą nadal poszerzać granice nauk o materiałach biomimetycznych. To szczególnie wpisuje się w trend ekstremalnej biomimetyki jako kierunku badawczego w dziedzinie technologii biomimetycznych [H-9].

W kolejnej pracy wchodzącej w monotematyczny cykl prac [H-10] opracowałem pionierskie podejście do wykorzystania surowców odnawialnych w projektowaniu materiałów przeznaczonych do zastosowań w magazynowaniu energii. Badania te przedstawiają użyteczny charakter cieczy jonowej (octanu 1-butyl-3-metyloimidazolowego) otwierający nowe możliwości do wykorzystania chityny w produkcji elektrolitów hydrożelowych dla kondensatorów z podwójną warstwą (EDLC). Uzyskane membrany chitynowo-glikolowe wykazały znakomitą jednorodność strukturalną oraz stabilność mechaniczną, cechując się gładką powierzchnią i brakiem porowatości. Wykonane testy elektrochemiczne dowiodły wysokiej wydajności tych membran, z pojemnością właściwą wynoszącą 109 F g⁻¹ oraz doskonałą stabilnością podczas 10 000 cykli ładowania/rozładowania. Te właściwości podkreślają potencjał hydrożeli chitynowych jako zrównoważonej alternatywy dla polimerowych elektrolitów syntetycznych, oferując ekologiczne rozwiązanie w zakresie tradycyjnych materiałów stosowanych w urządzeniach do magazynowania energii. **Badania te wpisują się w szerszy kontekst mojej pracy naukowej związanej z projektowaniem materiałów biomimetycznych, które odpowiadają na wyzwania zrównoważonego rozwoju w opracowaniu zaawansowanych technologii.** Wykorzystanie chityny – odnawialnego i obfitego surowca – oraz cieczy jonowej w procesie wytwarzania przyczynia się do zrównoważonych procesów produkcyjnych wysokowydajnych urządzeń magazynujących

energię, zmniejszając zarówno negatywny wpływ odpadów morskich, jak i zależność od nieodnawialnych, syntetycznych materiałów. Kontynuacja badań [H-16] nad wykorzystaniem octanu 1-butylo-3-metyloimidazolowego jako rozpuszczalnika chityny przyczyniła się do opracowania nowatorskiej biokatalitycznej membrany chitynowej z unieruchomioną lakazą. Przeprowadzone badania aktywności enzymatycznej w oparciu o reakcję modelową dowiodły, że lakaza unieruchomiona w membranie chitynowej zachowuje wysoką aktywność katalityczną, przewyższając stabilność wolnego enzymu. Po 30 dniach przechowywania w temperaturze 4 °C, aktywność lakazy unieruchomionej spadła o mniej niż 40%. Dodatkowo, system chitynowo-lakazowy utrzymywał 85 % aktywności po pięciu cyklach użytkowania. Membranę przetestowano w procesie usuwania 17 α -etyloestradiolu (EE2) z roztworów wodnych, gdzie stwierdzono synergistyczne działanie adsorpcji i transformacji biokatalitycznej. Przeważającym mechanizmem usuwania okazała się biotransformacja enzymatyczna, co czyni tę membranę użyteczną w oczyszczaniu środowisk wodnych z zanieczyszczeń hormonalnych.

W swoich badaniach analizowałem znaczący, często niewykorzystany potencjał rozpuszczalników głęboko eutektycznych (DESs) jako wszechstronnych mediów do syntezy zaawansowanych materiałów biomimetycznych. W dwóch kluczowych publikacjach [H-11, H-12] wykazałem, w jaki sposób DESs mogą służyć jako wszechstronne medium do tworzenia zrównoważonych, wydajnych materiałów hybrydowych, przesuując granice zielonej chemii i projektowania materiałów biopolimerowych i bioinspirowanych.

W publikacji [H-11] rzuciłem nowe światło na, w dużej mierze niezbadany, potencjał DESs w chemii inspirowanej zjawiskami biomineralizacji, podkreślając ich rolę jako dostosowanych rozpuszczalników do syntezy nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych. Wykorzystując unikatowe właściwości fizykochemiczne DESs, takie jak jego zdolność do tworzenia silnych sieci wiązań wodorowych i jego przyjazny dla środowiska profil, pokazałem, jaką rolę mogą grywać te

cm CHEMISTRY OF MATERIALS
OCTOBER 10, 2023 | VOLUME 35 | NUMBER 19 | pubs.acs.org/cm



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

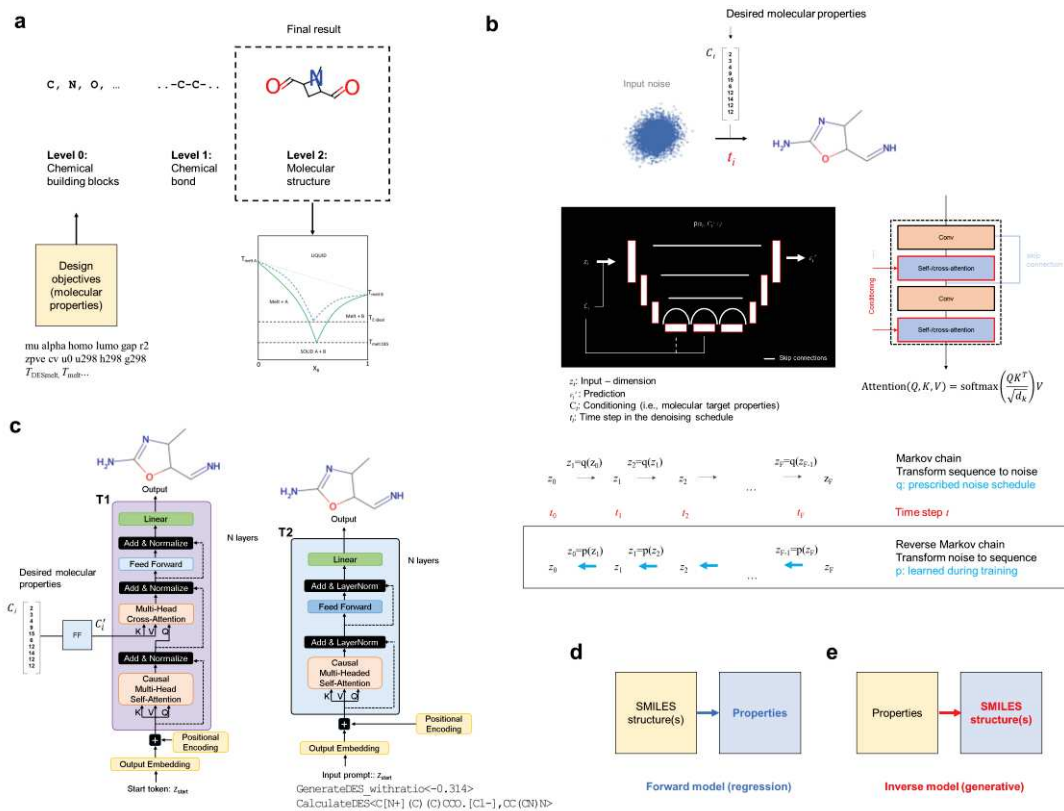
www.acs.org

Rysunek 2. Okładka czasopisma Chemistry of Materials, która podkreśla istotność konceptu wykorzystania mieszanin głęboko eutektycznych w projektowaniu materiałów bioinspirowanych.

„designerskie” rozpuszczalniki w naśladowaniu naturalnych procesów mineralizacji. Zaskakującym jest, że pomimo powszechnego zastosowania rozpuszczalników głęboko eutektycznych jako (i) środowiska reakcji w syntezie materiałów nieorganicznych oraz jako (ii) rozpuszczalników biopolimerów, **takie niekonwencjonalne podejście nigdy wcześniej nie było realizowane w przypadku syntezy materiałów inspirowanych procesami biomineralizacji.** Dokonując wnikliwej analizy literaturowej dowiodłem, że poprzez odpowiednie dostosowanie składu chemicznego, DES może ułatwiać samoorganizację składników nieorganicznych i organicznych w materiały strukturalne, które naśladują złożoność i funkcjonalność systemów naturalnych. **Co najważniejsze, podkreśliłem kilka niezbadanych nisz naukowych, w których DESs mogą napędzać przyszłe badania, szczególnie na przecięciu modelowania obliczeniowego i syntezy eksperymentalnej. Łącząc te dwa podejścia, stworzyłem ramy dla zrozumienia w jaki sposób DESs mogą wpływać na właściwości materiałów i wskazałem nowe kierunki badań w zakresie projektowania materiałów biomimetycznych nowej generacji. Postawiłem również śmiałą hipotezę, że uzyskane bioinspirowane hybrydy będą odznaczały się cechami, które przewyższą naturalne biominerały, a w rezultacie poszerzą możliwości ich praktycznego wykorzystania.** Artykuł ten spotkał się z dużym uznaniem w środowisku naukowym i został wyróżniony okładką w *Chemistry of Materials*, co podkreśla jego znaczenie w biomimetycznej chemii materiałowej. **Co więcej, pomysł przedstawiony w tej publikacji został zaakceptowany przez ekspertów Narodowego Centrum Nauki, co zaowocowało przyznaniem finansowania w ramach programu Sonata 17.** Grant ten dodatkowo potwierdza nowatorski charakter moich badań, zapewniając kluczowe wsparcie dla dalszej analizy użyteczności DESs w projektowaniu materiałów biomimetycznych.

We współpracy z naukowcami z Massachusetts Institute of Technology, w ramach odbytego stażu naukowego, zastosowałem modele głębokiego uczenia się w celu **zrewolucjonizowania projektowania chemicznego, ze szczególnym naciskiem na głębokie rozpuszczalniki eutektyczne (DESs).** Kluczowym celem tego badania było opracowanie i wykorzystanie architektur uczenia maszynowego, takich jak modele dyfuzyjne i transformatorowe sieci neuronowe, w celu rozwiązania złożonych problemów projektowych w modelowaniu molekularnym. Te innowacyjne badania prezentują nowy paradygmat w odkryciach chemicznych, włączając sztuczną inteligencję w celu przyspieszenia projektowania materiałów. W publikacji [H-13] przedstawiono serię generatywnych modeli głębokiego uczenia, które mogą elastycznie rozwiązywać problemy związane z projektowaniem struktur chemicznych poprzez przewidywanie kluczowych

właściwości molekularnych i kwantowych. Początkowo wytrenowane na obszernym zbiorze danych Quantum Machines 9 (QM9), modele zostały następnie dostosowane do badania DESs. Krok ten oznaczał ważne uogólnienie modeli, umożliwiając im projektowanie DESs o zoptymalizowanych właściwościach. Kluczowym aspektem badań było opracowanie wielozadaniowego, wstępnie wytrenowanego generatywnego modelu transformatora zdolnego do obsługi wielu zadań projektowania i przewidywania w ramach jednej struktury. Model ten integrował różne cele, prowadząc do synergii w przewidywaniu właściwości molekularnych i projektowaniu DESs. Wykazał on wyższą wydajność w porównaniu do pojedynczych modeli typu „*forward*” i „*inverse*”, dzięki zdolności do elastycznego przetwarzania złożonych, wielozadaniowych celów. **Praca ta stanowi przełomowe osiągnięcie na styku sztucznej inteligencji i chemii, pokazując, w jaki sposób zaawansowane architektury uczenia maszynowego mogą rozwiązywać złożone problemy projektowe w sposób wydajny i oszczędzający zasoby.** Implikacje tych badań są dalekosiężne, otwierając nowe możliwości szybkiego odkrywania związków chemicznych i materiałów. Zdolność modelu do uogólniania na mniejsze zbiory danych i wykonywania wielu zadań otwiera drogę do zastosowania go w innych rozwiązaniach z zakresu zielonej chemii i bardziej złożonych systemach chemicznych. **To innowacyjne podejście zapewnia solidne podstawy dla przyszłych badań w zakresie projektowania materiałów biomimetycznych, odkrywania leków i materiałów energetycznych, napędzając nową erę chemii obliczeniowej.** Wspólne badania z udziałem ekspertów z MIT dodatkowo zwiększają wiarygodność projektu, otwierając pionierskie rozwiązania dla dziedziny chemii materiałowej wspieranej sztuczną inteligencją.



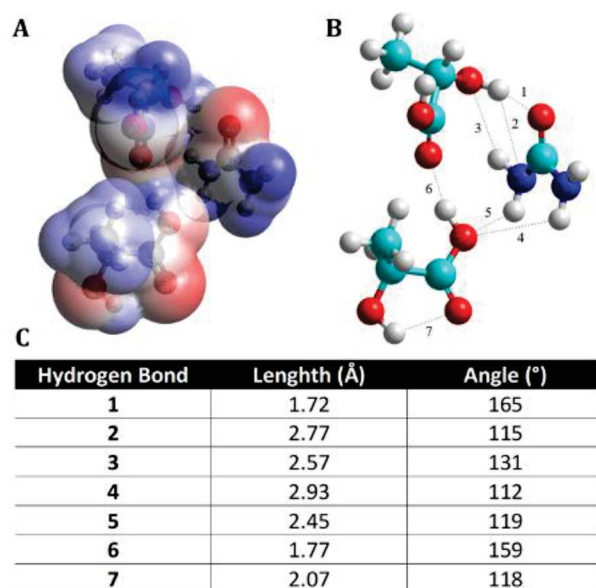
Rysunek 3. Schemat generowania struktur molekularnych przy użyciu generatywnego uczenia głębokiego. (a) Przegląd zastosowanego podejścia, w tym przykład celów projektowych. (b) Model dyfuzji (c) model transformera autoregresyjnego, zrealizowany w kilku wersjach [T1, model transformera autoregresyjnego, gdzie cele projektowe są wdrażane za pomocą mechanizmu cross-attention, oraz T2, model transformera autoregresyjnego, gdzie zadania są wdrażane poprzez różne sygnały wejściowe]. Panele (d) i (e) przedstawiają zadania rozwiązywane przy użyciu tych modeli.

Analiza wyników przedstawionych w publikacji [H-14] wykazała, że zastosowanie chlorku choliny i mocznika w stosunku molowym 1:2 jako środowiska reakcji pozwala na efektywne zintegrowanie ceramiki, z węglowymi strukturami 3D odzwierciedlającymi strukturę sponginy. Przekłada się to na doskonałą biokompatybilność i porowatość, co jest kluczowe dla rozwoju tkanek. Testy hodowli komórek macierzystych (hMSC) na powierzchni biomimetycznego rusztowania potwierdziły jego zdolność do wspierania wzrostu i różnicowania się komórek w kierunku osteogenezy, co oznacza, że uzyskane rusztowania mogą skutecznie wspierać proces odbudowy tkanki kostnej.

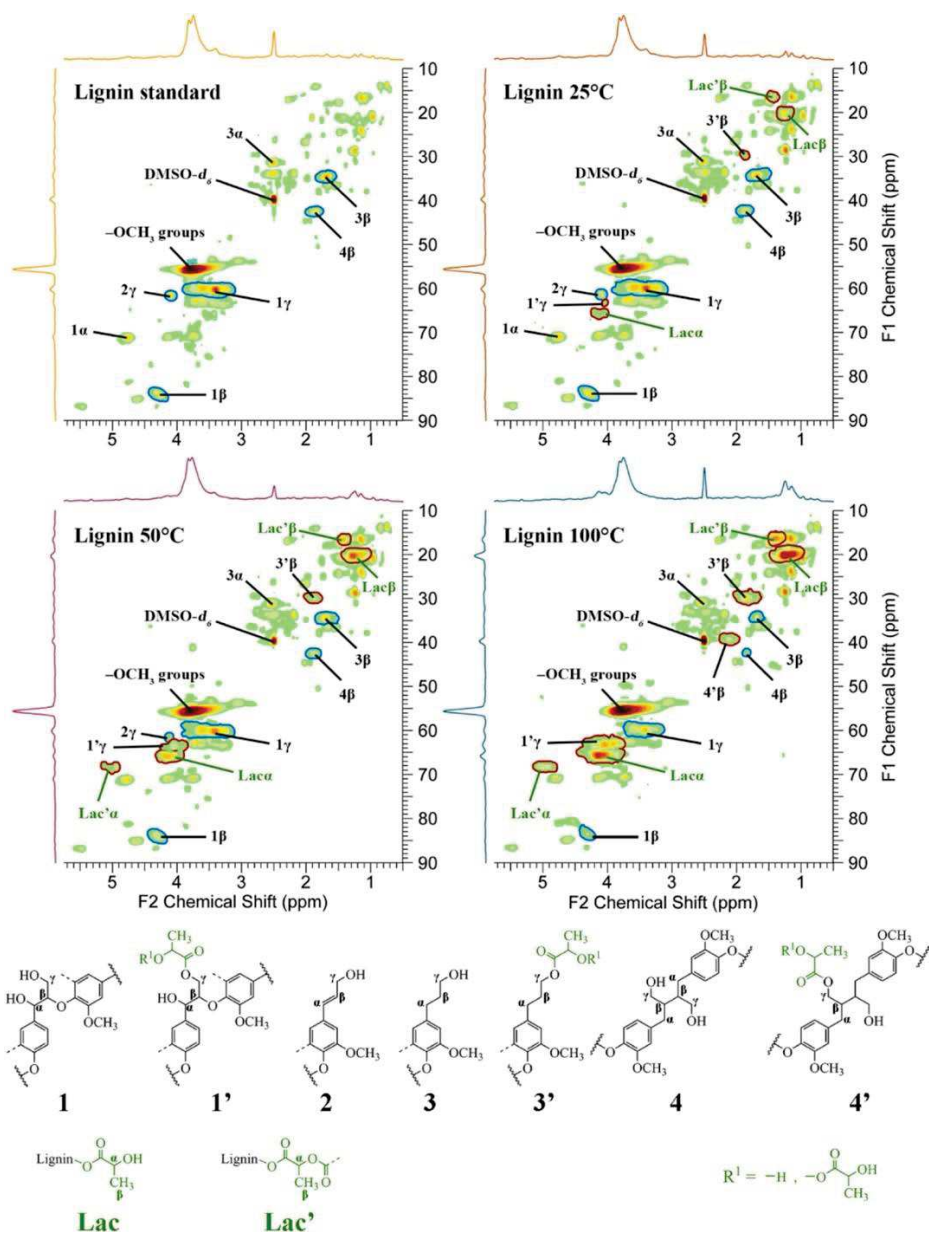
W ramach prowadzonych prac badawczych opracowałem biomimetyczne podejście do rozwiązania kluczowego problemu, jakim jest przetwórstwo ligniny, wykorzystując naturalne inspiracje do tworzenia bardziej zrównoważonych materiałów o wysokich właściwościach użytkowych [H-15]. Lignina, będąca złożonym biopolimerem i głównym składnikiem ścian komórkowych roślin, ma ogromny potencjał zastosowań w zielonej chemii. Jednak skomplikowana struktura i reaktywność tego biopolimeru od dawna stanowią barierę w praktycznym wykorzystaniu ligniny w preparatyce zaawansowanych materiałów o zdefiniowanej morfologii na poziomie nano-, mikro- oraz makrometrycznym

przy jednoczesnym zachowaniu zasad zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju. Stawiając czoła temu wyzwaniu, postawiłem następującą hipotezę badawczą: rozpuszczalnik głęboko eutektyczny (DES) o składzie mocznik + kwas mlekowy (1:2 mol), który naśladuje naturalne procesy selektywnego rozpuszczania i modyfikacji struktur lignocelulozowych, oferuje efektywną i ekologiczną metodę przetwarzania ligniny. Ponadto zasugerowałem, że DES o zaproponowanym składzie nie tylko skutecznie rozpuszcza ligninę siarczanową - powszechnie dostępny i niedostatecznie wykorzystywany biopolimer - ale także ułatwia jej modyfikacje strukturalne, które korzystnie przekładają się na właściwości użytkowe.

W publikacji [H-15] dowiodłem, że zaproponowana formuła DES odzwierciedla wykorzystanie przez naturę prostych, zrównoważonych związków do rozkładu oraz rekonfiguracji złożonych materiałów. Zoptymalizowany model DES mocznika i kwasu mlekowego ujawnia specyficzny układ przestrzenny, w którym obie cząsteczki kwasu mlekowego orientują się w sposób umożliwiający wszystkim trzem tworzenie licznych stabilizujących wiązań wodorowych (HB). Konfiguracja ta tworzy naprzemienne regiony bogate i ubogie w elektrony, przy czym atomy tlenu w grupach karboksylowych, hydroksylowych (kwasy) i karbonylowych (mocznik) są bogate w elektrony, podczas gdy atomy węgla i azotu w cząsteczkach metylowych i aminowych są ubogie w elektrony. Zidentyfikowano siedem HBs, pięć z udziałem mocznika i kwasu mlekowego, z najsilniejszymi HBs (OH-O=C) przyczyniającymi się do wyjątkowej stabilności DES. Taki układ nie tylko stabilizuje DES, ale także ułatwia interakcje z ligniną poprzez odsłonięte regiony bogate w elektrony, w konsekwencji zwiększając rozpuszczanie ligniny i umożliwiając jej dalsze przetworzenie. Co więcej, analiza 2D NMR wykazała częściową estryfikację ligniny z jonami mlekzanowymi, co potwierdza, że zaproponowana metoda prowadzi do chemicznej modyfikacji surowych biopolimerów oraz przekształca je w funkcjonalne materiały.



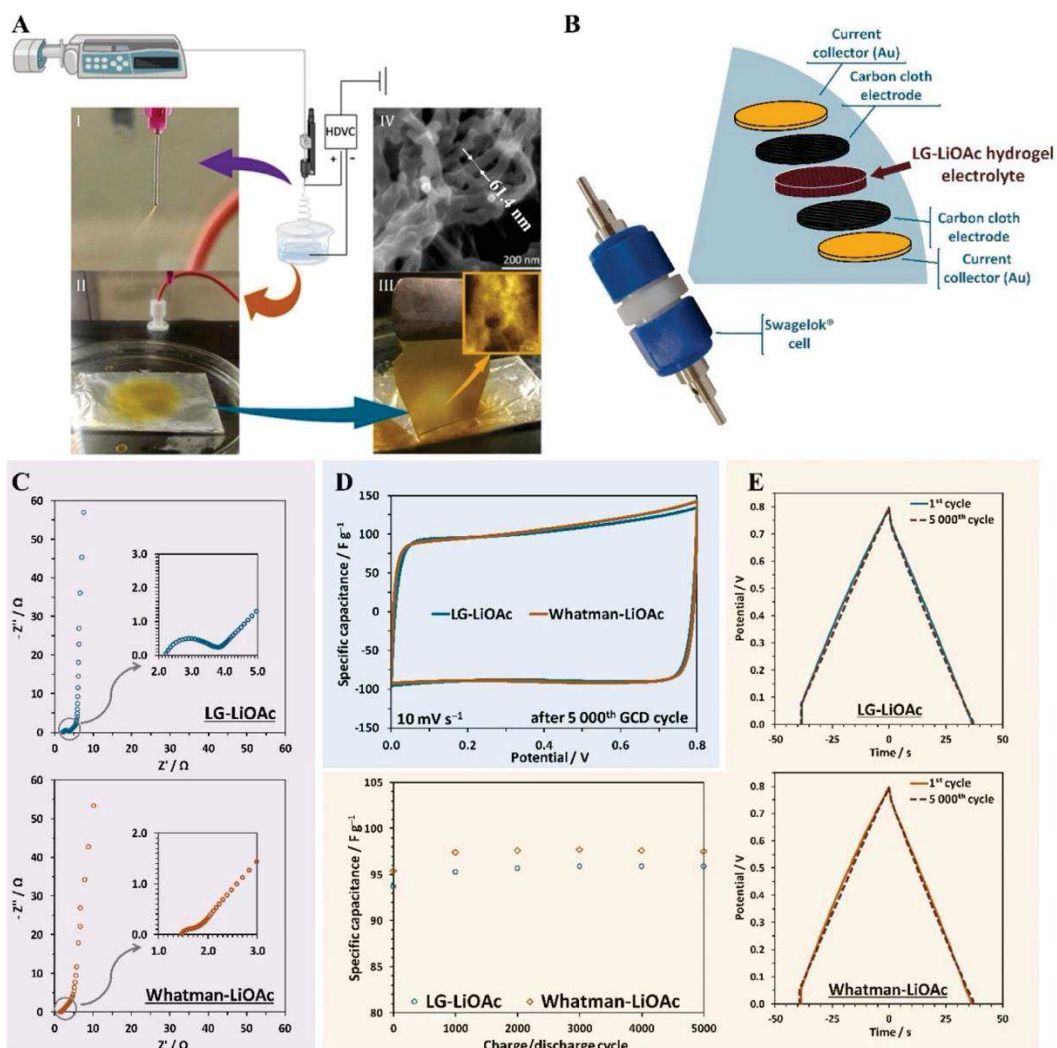
Rysunek 4. Mapa powierzchni potencjału elektrostatycznego oparta na gęstości elektronowej dla układu mocznik:kwas mlekowy (1:2 (A); Schemat struktury rozpuszczalnika głęboko eutektycznego z przedstawionymi powstającymi wiązaniami wodorowymi pomiędzy substratami (B); oraz zestawienie długości i kątów powstałych wiązań wodorowych (C).



Rysunek 5. Porównanie widm ^1H - ^{13}C HSQC NMR dla standardu ligniny oraz próbek modyfikowanych w 25, 50 oraz 100°C. Czerwone obramowania wskazują na wzrost, a niebieskie obramowania na spadek intensywności określonych sygnałów wraz ze wzrostem temperatury przetwarzania ligniny.

Stosując biomimetyczne podejście, z powodzeniem włączyłem ligninę (rozpuszczoną w ww. DES) do procesu elektroprzędzenia - techniki pozwalającej na otrzymywanie bioinspirowanych nanowłókien. Wstępne wyniki uzyskane z badań spektroskopii impedancyjnej oraz pomiarów ładowania/rozładowania galwanostaticznego wykazały, że nanowłókna ligninowe przetworzone DES charakteryzują się korzystnymi właściwościami elektrochemicznymi, co czyni je obiecującym kandydatem do zastosowania w magazynowaniu energii. W szczególności, superkondensator z elektrolitem hydrożelowym przygotowanym na bazie membrany ligninowej przetworzonej z wykorzystaniem ww. DES osiągnął pojemność właściwą (CSP) wynoszącą 95 F g^{-1} , przy

jednocześnie konkurencyjnych wartościach rezystancji ($R_S = 2,2 \Omega$ oraz $R_{CT} = 1,6 \Omega$), porównywalnych z komercyjnymi separatorami z włókna szklanego.



Rysunek 6. (A) Schemat formowania membrany ligninowej z roztworu DES poprzez elektroprądzenie do kąpeli wodnej jako kolektora; (I) formowanie stożka Taylora, (II) tworzenie membrany na granicy faz woda-powietrze, (III) zbieranie membrany oraz (IV) wizualizacja mikrostruktury za pomocą SEM. (B) Schematyczna reprezentacja EDLC z wykorzystaniem hydrożelu LG-LiOAc. Wyniki analizy elektrochemicznej przy użyciu (C) – spektroskopii impedancyjnej (EIS), (D) – woltamperometrii cyklicznej oraz (E) – galwanostaticznego ładowania/rozładowywania (GCD).

Udane wykorzystanie zaproponowanej mieszaniny eutektycznej do rozpuszczania ligniny i elektroprądzenia, otwiera nowe perspektywy badawcze pozwalające na nowatorskie włączenie składników nieorganicznych w celu stworzenia elektroprzeczonych ligninowych materiałów hybrydowych. Dodatkowo przez włączenie elementów nieorganicznych i rozszerzenie obecnego systemu DES-lignina o nowe konfiguracje hybrydowe pozwoli na opracowanie nowej klasy materiałów takich jak eutektozele, których potencjał i wielokierunkowe możliwości wykorzystania, takie jak wychwytywanie CO_2 , magazynowanie wodoru, kataliza czy struktury drukowane w 3D, staje się znaczący. Uważam, że zastosowanie rozpuszczalników głęboko eutektycznych (DES) i cieczy jonowych (IL) będzie przełomowym krokiem w tworzeniu materiałów

biomimetycznych. Rozpuszczalniki te, często inspirowane naturalnym składem, stanowią przyjazne dla środowiska alternatywy dla tradycyjnych rozpuszczalników, które są często toksyczne i energochłonne. DES i IL charakteryzują się niską toksycznością, biodegradowalnością i zdolnością do rozpuszczania szerokiej gamy materiałów włącznie z prekursorami fazy nieorganicznej. W kontekście biomimetyki, DES i IL są dostosowywane do naśladowania środowisk molekularnych występujących w systemach biologicznych, a także pozwalają na wykorzystanie nierozpuszczalnych w wodzie biopolimerów w technologiach addytywnego wytwarzania oraz elektroprzędzenia. Zastosowanie DES i IL w tworzeniu zrównoważonych materiałów pozwoli na poprawę wytrzymałości mechanicznej, stabilności termicznej i biokompatybilności, co czyni te rozpuszczalniki kluczowymi narzędziami do tworzenia biomimetycznych materiałów przyszłości.

PODSUMOWANIE

Moje osiągnięcia naukowe wnoszą istotny wkład w rozwój nauk chemicznych i biomimetyki, odpowiadając na kluczowe wyzwania związane z rozwojem zrównoważonych materiałów, projektowaniem biomimetycznym i innowacyjnym wykorzystaniem zasobów naturalnych. Poniżej przedstawiam podsumowanie głównych aspektów wpływu mojej pracy na te dziedziny:

- **Rozwój biomimetycznych nauk o materiałach**

Poprzez badania nad „*scaffoldami*” o naturalnie predefiniowanej morfologii, takimi jak chityna pochodząca z gąbek morskich, opracowałem biomimetyczne materiały, które odtwarzają hierarchiczne struktury występujące w przyrodzie. Efektem tych prac są biomimetyczne struktury 3D które oferują innowacyjne rozwiązania dla inżynierii tkankowej i biokatalizy. Prace te pokazują, jak zasady natury można przełożyć na skalowalne i funkcjonalne materiały.

- **Innowacyjne wykorzystanie cieczy jonowych i rozpuszczalników głęboko eutektycznych**

Moje badania wpisują się w trend zielonej chemii poprzez wykorzystanie cieczy jonowych i rozpuszczalników głęboko eutektycznych, do przetwarzania i funkcjonalizacji biopolimerów, takich jak chityna czy lignina. Te działania wyznaczają kierunek dla zrównoważonej produkcji materiałów, jednocześnie zachowując lub wzmacniając funkcjonalność materiałów wyjściowych. Rozwój eutektożeli i membran chitynowych do zaawansowanych zastosowań podkreśla synergię między innowacyjną chemią, a podejściem biomimetycznym i stanowi podstawę do zgłębienia badań nad wytwarzaniem materiałów tego typu.

- **Interdyscyplinarne spojrzenie na makrobiomineralizację**

Badania unikatowych układów, takich jak hipermineralizowane kości uszne wielorybów, przyczyniły się do pogłębienia wiedzy na temat procesów ekstremalnej biomineralizacji. Badania te łączą chemię, biologię i naukę o materiałach, ujawniając hierarchiczne struktury i mechanizmy ich tworzenia, co stanowi inspirację do tworzenia nowej generacji biomimetycznych materiałów o wyjątkowych właściwościach użytkowych.

- **Wpływ edukacyjny i ekonomiczny**

Promując zasady bioekonomii, takie jak wykorzystanie materiałów pochodzenia morskiego i z odnawialnych źródeł, moje badania wpisują się w globalny ruch na rzecz zrównoważonego rozwoju. Osiągnięcia te nie tylko poszerzają wiedzę fundamentalną, ale także otwierają ścieżki dla zastosowań przedklinicznych i przemysłowych.

- **Owocna współpraca z wiodącymi instytucjami naukowymi**

Współpraca z międzynarodowymi ośrodkami, takimi jak MIT i TU Bergakademie Freiberg przyczyniła się do integracji interdyscyplinarnej wiedzy na temat mechanizmów biomineralizacji z nowoczesnymi technologiami wytwarzania oraz metodami uczenia maszynowego.

Podsumowując, moje osiągnięcia w obszarze nauk chemicznych i biomimetyki stanowią pomost między inspiracją płynącą z natury a zaawansowanymi rozwiązaniami technologicznymi, przyczyniając się do rozwoju nowatorskich materiałów oraz ich zastosowań w kluczowych dziedzinach współczesnej nauki.

LITERATURA

- [1] P. Cohen, J.V. Strauss, A. Rooney, M. Sharma, N. Tosca (2017) Controlled hydroxyapatite biomineralization in an ~810-million-year-old unicellular eukaryote. *Science Advances* 3, e1700095.
- [2] S. Wang, S.H. Yu (2024) Advances in Biomimetic Materials. *Small Meth.*, 8, e2301487.
- [3] F. Barthelat (2007) Biomimetics for next generation materials. *Phil. Trans. Roy. Soc* 365, 2907-2919.
- [4] M. Sarikaya (1999) Biomimetics: Materials fabrication through biology. *PNAS*, 96, 14183-14185.
- [5] P. Fratzl (2007) Biomimetic materials research: what can we really learn from nature's structural materials? *J. R. Soc. Interface.* 4, 637–642.
- [6] A.E. Rawlings, J.P. Bramble, S.S. Staniland (2012) Innovation through imitation: biomimetic, bioinspired and biokleptic research. *Soft Matter*, 8, 6675-6679.
- [7] L. Estroff (2008) Introduction: Biomineralization. *Chem. Rev.* 108, 4329–4331.
- [8] H.P. Yu, Y.J. Zhu (2024) Guidelines derived from biomineralized tissues for design and construction of high-performance biomimetic materials: from weak to strong. *Chem. Soc. Rev.* 53, 4490-4606.
- [9] M. Eder, P. Fratzl (2018) Biological composites—complex structures for functional diversity. *Science* 6414, 543-547.

- [10] W. Huang, D. Restrepo, J.-Y. Jung, F.Y. Su, Z. Liu, R.O. Ritchie, McKittrick, J.; Zavattieri, P.; Kisailus, D. (2019) Multiscale toughening mechanisms in biological materials and bioinspired designs. *Adv. Mater.* 31, 1901561.
- [11] F. Natalio, T.P. Corrales, M. Panthöfer, D. Schollmeyer, I. Lieberwirth, W.E.G. Müller, M. Kappl, H. J. Butt, W. Tremel (2013) Flexible minerals: self-assembled calcite spicules with extreme bending strength. *Science* 339,1298-1302.

DODATKOWA AKTYWNOŚĆ NAUKOWA

W ramach współpracy z prof. Hermannem Ehrlichem, przyczyniłem się do identyfikacji biomakromolekuł zaangażowanych w procesy biosilifikacji, ze szczególnym uwzględnieniem roli aktyny. Nasze przełomowe badania ujawniły, że aktyna, tradycyjnie znana z funkcji wewnątrzkomórkowych, takich jak dynamika cytoszkieletu, odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu i formowaniu biokrzemionki w gąbkach. Odkrycie to zostało zaprezentowane w publikacji pt. „*Arrested in Glass: Actin within Sophisticated Architectures of Biosilica in Sponges*” w czasopiśmie **Advanced Science (IF=18.9)**. Badając gatunki gąbek szklanych udało nam się wyizolować filamenty F-aktyny i wywnioskować, że choć nie są bezpośrednio zaangażowane w polimeryzację kwasu krzemowego, to odgrywają istotną rolę w kształtowaniu złożonej, hierarchicznej architektury szkieletów krzemionkowych. Badania te rzucają nowe światło na złożone procesy biomineralizacji u wczesnych Metazoa. Dodatkowo, w ramach naszej współpracy, prowadzimy badania nad strukturalną identyfikacją białek odpowiedzialnych za formowanie sponginy, która pozostaje ostatnim enigmatycznym białkiem strukturalnym w gąbkach. Spongina, będąca kluczowym komponentem szkieletu organicznego gąbek, od dawna intrygowała naukowców, a nasze badania mają na celu rozwikłanie jej złożonej struktury i funkcji. Dzięki analizie HPLC-MS zoptymalizowanej pod kątem terpenów, odkryliśmy unikatowe halogenowane di- i tri-tyrozyny w sponginie. Wyszliśmy hipotezę badawczą, że są to wysoce specyficzne czynniki sieciujące dla odpowiadających im tropokolagenów. Ponadto, z wykorzystaniem dynamiki molekularnej, opracowaliśmy modele peptydów kolagenowych typu I i III w czterech różnych układach z bromowanymi czynnikami sieciującymi. Analiza wyników wykazała złożoną interakcję między strukturami kolagenowymi a czynnikami sieciującymi, prowokując intrygujące pytania dotyczące mechanizmów molekularnych leżących u podstaw chemii kolagenu w sponginie.

Dodatkowo, prowadzę interdyscyplinarne badania nad opracowaniem nieenzymatycznych sensorów glukozy we współpracy zespołem Prof. Macieja Galińskiego. W ramach tych prac opracowaliśmy innowacyjny kompozyt CuO oraz węgla domieszkowanego azotem, który może być skutecznie zastosowany do modyfikacji elektrody węglowej (GCE).

Przygotowany materiał elektroaktywny wykazał doskonałe właściwości elektrokatalityczne w procesie utleniania glukozy. W optymalnych warunkach zmodyfikowana elektroda charakteryzuje się wysoką czułością ($1546 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$), niską granicą wykrywalności ($1,95 \mu\text{M}$) oraz krótkim czasem reakcji (4 sekundy). Rezultaty opublikowano w czasopiśmie *Electroanalysis* oraz *Sensors and Actuators A*.

Kontynuuję współpracę z Prof. Markusem Buehlerem z MIT nad wykorzystaniem metod uczenia maszynowego w nauce o materiałach biomimetycznych. Udało mi się stworzyć pomost do współpracy pomiędzy Politechniką Poznańską a MIT, co otworzyło drogę do wymiany doktorantów oraz wspólnych inicjatyw badawczych.

Efektywnie współpracuję z dr. Adamem Gorczyńskim nad opracowaniem biomimetycznych aerożeli oraz eutektożeli na bazie struktur MOF (Metal-Organic Frameworks), COF (Covalent Organic Frameworks) oraz POM (Polyoxometalates). Nasze działania koncentrują się na projektowaniu materiałów o złożonej strukturze porowatej, które wykazują unikatowe właściwości adsorpcyjne i katalityczne. Nasze innowacyjne podejście polega na precyzyjnym dostrajaniu parametrów porowatości i polarności tych materiałów, aby zapewnić selektywność i wysoką wydajność w specyficznych warunkach środowiskowych. Dodatkowo zastosowanie metod addytywnych oraz zaawansowanych symulacji komputerowych pozwala na szybsze testowanie struktur i optymalizację ich właściwości przed przeprowadzeniem badań eksperymentalnych.

Dodatkowo nawiązałem współpracę z prof. Stefanem Bräse z Instytutu Technologii w Karlsruhe (KIT), wybitnym specjalistą w dziedzinie chemii organicznej i materiałowej, szczególnie znanym z prac nad syntezą złożonych struktur organicznych i aerożeli funkcjonalnych. Współpraca obejmuje wykorzystanie metod addytywnych do projektowania i syntezy aerożeli o bioinspirowanej hierarchicznej strukturze, które mogą znaleźć zastosowanie m.in. w medycynie regeneracyjnej oraz zaawansowanych materiałach filtracyjnych. W rezultacie tego partnerstwa udało się stworzyć platformę dla wymiany doktorantów oraz aplikacji o wspólnych projektach badawczych (DAAD, DFG oraz NCN).

- Sumaryczna liczba wszystkich publikacji wnioskodawcy wg bazy Scopus wynosi **94**.
 - Sumaryczna liczba punktów dla publikacji naukowych wnioskodawcy wynosi **6855 pkt**.
 - Sumaryczna wartość **współczynnika Journal Impact Factor** dla czasopism wnioskodawcy wynosi **366,4**.
 - **Indeks Hirsha***:
wg bazy Scopus (bez autocytowań): **38 (34)**
wg bazy GoogleScholar (bez autocytowań): **40(39)**
 - **Liczba cytowań***:
wg bazy Scopus (bez autocytowań): **3724 (3257)**
wg bazy GoogleScholar (bez autocytowań): **4470 (4063)**
* stan na 20.11.2024
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

TU Bergakademie Freiberg – Niemcy – 22 miesiące

Wnioskodawca jest beneficjentem programu grantowego (**One-Year-Grant**) finansowanego przez Niemiecką Agencję Wymiany Akademickiej (DAAD) – w ramach którego przez **10 miesięcy** (01.10.2018-01.08.2019) realizował badawcze w grupie Prof. Hermanna Ehrlicha na **TU Bergakademie Freiberg (Niemcy)**

Wnioskodawca jest również laureatem Stypendium im. Bekkera finansowanego przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej (NAWA) – w ramach którego przez **12 miesięcy** (01.08.2019-31.07.2020) realizował prace badawcze w grupie Prof. Hermanna Ehrlicha w **TU Bergakademie Freiberg (Niemcy)**.

Podczas stażu doktorskiego wnioskodawca realizował prace badawcze związane z tematem przewodnim habilitacji, ale także wykraczające poza jego ramy. Wymiernym efektem pobytu w wybranej jednostce jest **30 współautorskich publikacji**. Rezultaty wspólnych badań opublikowano m.in. w tak prestiżowych czasopismach jak *Science Advances* oraz *Advanced Science*.

Massachusetts Institute of Technology (USA) – 4 miesiące

Wnioskodawca jest beneficjentem programu stypendialnego finansowanego przez Fundację Kościuszkowską – w ramach którego przez **4 miesiące** (13.01.2023-14.05.2023) realizował staż w grupie badawczej **Prof. Markusa J. Buehler’a** w **Massachusetts Institute of Technology (USA)**.

Podczas stażu doktorskiego wnioskodawca realizował prace badawcze związane z tematem przewodnim habilitacji. Wymiernym efektem pobytu w wybranej jednostce są dwie publikacje naukowe w czasopismach *Chemistry of Materials* [H-11] oraz *Applied Physics Letters* [H-13].

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

Działalność organizacyjna i promocyjna

Lata	Rodzaj aktywności
2024	Członek komitetu organizacyjnego PTChit
2024	Organizacja Wykładu Prof. Markusa J. Buehlera dla Szkoły Doktorskiej Politechniki Poznańskiej
2023	Członek komitetu organizacyjnego PTChit
2022	Członek komitetu organizacyjnego PTChit
od 2017 – obecnie	Członek zarządu Polskiego Towarzystwa Chemicznego
2017, 2018	Organizacja warsztatów „Poznaj chemiczne technologie przyszłości” podczas Nocy Naukowców organizowanej na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej

Działalność dydaktyczna:

Rodzaj zajęć dydaktycznych	Przedmiot	Kierunek Studiów	Studia
Wykład	Biomimetyka: preparatyka bioinspirowanych materiałów	Bioinformatyka	Stacjonarne II stopnia
	Wybrane zagadnienia współczesnej wiedzy chemicznej	Technologia Chemiczna	Niestacjonarne II stopnia
	Wybrane zagadnienia współczesnej wiedzy chemicznej	Technologia Chemiczna: Specjalność Technologia Organiczna	Stacjonarne II stopnia
Ćwiczenia	Technologia nieorganiczna	Technologia Chemiczna	Stacjonarne I stopnia
	Narzędzia biomimetyczne i enzymy w syntezie organicznej	Inżynieria Farmaceutyczna	Stacjonarne I stopnia
Projekt	Technologia nieorganiczna	Technologia Chemiczna	Stacjonarne I stopnia

	Inorganic Technology	Chemical Technology	Stacjonarne I stopnia
	Technologia nieorganiczna	Technologia chemiczna	Stacjonarne I stopnia
		Technologia Ochrony Środowiska	Stacjonarne I stopnia
Laboratoria	Materiały kompozytowe	Inżynieria Chemiczna i Procesowa	Stacjonarne II stopnia
	Neutralizacja i odzysk odpadów przemysłu nieorganicznego i energetycznego	Technologia Ochrony Środowiska	Stacjonarne II stopnia

Promotorstwo prac dyplomowych:

Prace dyplomowe inżynierskie <u>studia stacjonarne I stopnia</u> , kierunek studiów: Technologia Chemiczna, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, Inżynieria Farmaceutyczna	Prace dyplomowe magisterskie <u>studia stacjonarne II stopnia</u> , kierunek studiów: Technologia Chemiczna, specjalność: Technologia Chemiczna Organiczna; Inżynieria Chemiczna i Procesowa, specjalność: Inżynieria Chemiczna i Procesowa
12	10

Promotorstwo prac doktorskich:

- **mgr inż. Patrycja Frąckowiak**
Bioinspirowana synteza aerożeli typu COF dla zaawansowanych zastosowań
Promotor: prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski
Promotor pomocniczy: **dr inż. Marcin Wysokowski**
od 01.10.2024
Status: w trakcie
- **mgr inż. Eryk Jędrzejczak**
Biomimetyczne aerożele ceramiczne
Promotor: prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski
Promotor pomocniczy: **dr inż. Marcin Wysokowski**
od 01.10.2024
Status: w trakcie
- **Mgr Isaac Odiri Agbaamu**
Self-Healing Concrete - Experimental, Modelling and Simulation
Promotor: prof. dr hab. inż. Mieczysław Kuczma
Promotor pomocniczy: **dr inż. Marcin Wysokowski**
od 01.10.2022
Status: w trakcie

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.

Nagrody i wyróżnienia:

- Zespołowa Nagroda Naukowa JM Rektora w latach: 2023, 2021, 2020, 2019, 2018, 2017, 2016
- Wyróżnienie za najlepszy poster na konferencji międzynarodowej AGChem2022
- Laureat Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla wybitnych młodych naukowców w roku 2018
- Laureat Stypendium START Fundacji na rzecz Nauki Polskiej dla wybitnych młodych naukowców przed 30 rokiem życia, w roku 2017
- Laureat Stypendium Naukowego Miasta Poznania w roku 2016
- Nagroda im. Profesora Henryka Struszczyka za wybitne osiągnięcia w badaniach oraz zastosowaniach chityny i jej pochodnych – przyznana przez Polskie Towarzystwo Chitynowe w 2015 r.
- Stypendysta w programie „*Wsparcie stypendialne dla doktorantów na kierunkach uznanych za strategiczne z punktu widzenia rozwoju Wielkopolski*” w latach 2014 oraz 2012.

Ukończone szkolenia specjalistyczne:

- 01-05.07.2020 szkolenie w zakresie “Predictive Multiscale Materials Design” - Massachusetts Institute of Technology, Prof. Markus J. Buehler

Patenty oraz zgłoszenia patentowe:

Patenty:

Multifunkcjonalne biomateriały chityna-lignosulfonian oraz sposób ich otrzymywania
T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski, H. Ehrlich, **M. Wysokowski**, I. Majchrzak, P.404661
(2015)

Multifunkcjonalne biomateriały chityna-lignina oraz sposób ich otrzymywania.
T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski, H. Ehrlich, **M. Wysokowski**, I. Majchrzak, P.404660
(2015)

Zgłoszenia patentowe:

Metoda otrzymywania nanowłókien chityna-MOF techniką elektroprzędzenia z cieczy jonowej, **M. Wysokowski**, A. Gorczyński, P. Frąckowiak, A. Sikora, E. Jędrzejczak, F. Kaspryszyn, T. Jesionowski, M. Niemczak, P.448972 (2024)

Metoda otrzymywania nanowłókien lignina-POM-COF techniką elektroprzędzenia z wykorzystaniem rozpuszczalników głęboko eutektycznych. **M. Wysokowski**, A. Gorczyński, A. Sikora, D. Brykczyńska, D. Marcinkowski, P. Frąckowiak, F. Kaspryszyn, E. Jędrzejczak, M. Niemczak, D. Pakulski, V. Patroniak, A. Ciesielski, T. Jesionowski, P.448971 (2024)

Mechanochemiczna metoda otrzymywania krzemionki amorficznej modyfikowanej kwasem fitowym. **M. Wysokowski**, J. Stachowiak, M. Niemczak, T. Jesionowski, P.447729 (2024)

Kompozycja stymulatora wzrostu roślin oraz zastosowanie dibromków alkileno-1,ω-bis((3-karboksy-2-hydroksypropylo)trimetyloamoniowych) jako stymulatory wzrostu roślin kapustowatych. A. Olejniczak, P. Frąckowiak, **M. Wysokowski**, M. Niemczak, T. Jesionowski, P.448559 (2024)

Kompozycja ukorzeniacza roślin oraz zastosowanie dibromków alkileno-1,ω-bis((3-karboksy-2-hydroksypropylo)trimetyloamoniowych) jako ukorzeniacze roślin kapustowatych. A. Olejniczak, P. Frąckowiak, **M. Wysokowski**, M. Niemczak, T. Jesionowski, P.448558 (2024)

Ekspert naukowy:

- Fonds de la Recherche Scientifique – FNRS (Belgium): Grants and Fellowships w latach 2020, 2023 oraz 2024
- NCBiR – od 2024
- NCBiR FENG – od 2024
- Polska Agencja Rozwoju Przedsiębiorczości (PARP) – od 2024

Projekty badawcze:

- **SONATA 17 – Narodowe Centrum Nauki**

Tytuł: *Wykorzystanie cieczy jonowych i rozpuszczalników głęboko eutektycznych w syntezie materiałów inspirowanych procesami biomineralizacji.*

Rola w projekcie: **Kierownik projektu**

Wartość: 1 028 460 PLN

03.10.2022-02.10.2025

- **One-Year-Grant – DAAD**

Tytuł: *Extreme Biomimetics: Structural biomacromolecules of sponge origin as templates for biomineralization-inspired synthesis of LiFePO₄- and Li₃V₂(PO₄)₃-based materials.*

Rola w projekcie: **Kierownik Projektu**

Wartość: 16 000 EUR

01.10.2018-01.08.2019

- **ETIUDA – Narodowe Centrum Nauki**

Tytuł: *Development of Novel Inorganic-Organic Chitin-based Composites Obtained under Extreme Biomimetic Conditions.*

Rola w projekcie: **Kierownik projektu**

Wartość: 79 192 PLN

01.10.2014 – 30.06.2015 (rozliczony)

Wykład sekcyjny:

- 66 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego (15-20.09.2024),

Sekcja: Chemia Fizyczna, Strukturalna, Fizykochemia Zjawisk Powierzchniowych

Rewolucja w biomimetyce: ciecze jonowe i rozpuszczalniki głęboko eutektyczne w syntezie materiałów bioinspirowanych.

Współpraca z zagranicznymi ośrodkami naukowymi:

- Massachusetts Institute of Technology – współpracuję z grupą Prof. Markusa J. Buehlera w zakresie wykorzystania metod uczenia maszynowego do projektowania biomimetycznych materiałów oraz predykcyjnego projektowania molekularnego.

- University of the Basque Country UPV/EHU – współpracuję z Dr. Matiasem L. Picchio nad rozwojem eutektozeli, badając ich właściwości oraz potencjał zastosowań w biomateriałach i materiałach funkcjonalnych.
- Carl Gustav Carus Medical Faculty, Technical University Dresden – współpracuję z grupą badawczą Prof. Kaomei Guan w zakresie rozwoju biokompozytów ze szczególnym uwzględnieniem zastosowań w regeneracji tkanek.
- Karlsruhe Institute of Technology – współpracuję z prof. Stefanem Bräse w zakresie opracowywania bioinspirowanych aerozeli bazujących na kowalencyjnych strukturach organicznych (COF).

Współpraca z krajowymi ośrodkami naukowymi:

- Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu – współpracuję z dr hab. inż. Anną Ilnicką w zakresie syntezy i charakterystyki materiałów węglowych.
- Politechnika Warszawska – współpracuję z zespołem Prof. dr. hab. inż. Wojciecha Świążkowskiego w zakresie opracowania biomateriałów do zastosowań w regeneracji tkanki kostnej
- Politechnika Śląska – współpraca z dr inż. Alina Brzęczek-Szafran w zakresie enkapsulacji materiałów zmiennofazowych (PCM)
- Uniwersytet im. Adama Mickiewicza – Prof. dr hab. Violetta Patroniak oraz dr Adam Gorczyński – współpraca w zakresie wytwarzania bioinspirowanych struktur metaloorganicznych.
- Akademia Górniczo-Hutnicza – dr inż. Marta Gajewska – współpraca w zakresie wykorzystania transmisyjnej mikroskopii elektronowej do charakterystyki materiałów.

Współpraca z przemysłem:

- Koordynacja współpracy naukowo-dydaktycznej z firmą POZ-LAB sp. z o. o.
- Vitrosilicon – Zmiana formy szkła wodnego potasowego i ocena jego właściwości dyspersyjnych – Wykonawca zlecenia

Edytor gościnny:

- *Marine Drugs* – wydanie specjalne pt. „Marine biomimetics”.
- *Nanomaterials* – wydanie specjalne pt. „Nano-Hybrids: Synthesis, Characterization and Applications”.

- Nanomaterials – wydanie specjalne pt. “*Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents for Development of Functional Nanomaterials, Nanocomposites and Biomaterials*”.

Recenzent artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej (114): *Chemical Reviews, JACS Au, Carbohydrate Polymers, Acta Biomaterialia, Chemical Engineering Journal, Colloids and Surfaces A, International Journal of Biological Macromolecules, Journal of Environmental Management, Journal of Environmental Chemical Engineering, Journal of Environmental Sciences, Scientific Reports, Materials Today Bio, ACS Omega, Advanced Healthcare Materials, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, Crystal Growth and Design, ACS Applied Materials and Interfaces, ACS Omega, Industrial & Engineering Chemistry Research, Advanced Functional Materials, Applied Surface Science, Advanced Materials Interfaces, Marine Drugs, Nanomaterials, Polymers*



Signed by /
Podpisano przez:

Marcin
Wysokowski

Date / Data:
2025-01-20 22:09

.....

(podpis wnioskodawcy)