



UNIWERSYTET
O P O L S K I

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052, Opole
tel. 077 452 71 00
fax 077 452 71 01
chemia@uni.opole.pl
www.chemia.uni.opole.pl

prof. dr hab. inż. Krystyna Czaja
Katedra Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów
e-mail: krystyna.czaja@uni.opole.pl

Opole, grudzień 2020 r.

OPINIA

o rozprawie doktorskiej mgr Izabeli ZABORNIAK

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie decyzji Rady Dyscypliny inżynieria chemiczna Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza i przekazanej mi pismem prof. dr hab. inż. Doroty Antos, przewodniczącej tej Rady, z dnia 29 listopada 2020 r. Podstawę formalną wykonania recenzji stanowi ponadto umowa z Politechniką Rzeszowską nr NN/106/2020 z dnia 30 listopada 2020 roku.

Recenzję oparto na przekazanych mi materiałach, czyli zawartości pracy doktorskiej obejmującej głównie opracowanie Doktorantki wraz z załączonymi 15 publikacjami oraz oświadczeniami ich współautorów.

Informacje ogólne dotyczące pracy doktorskiej i dorobku naukowego

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Izabeli Zaborniak zatytułowana „*Synteza polimerów z wykorzystaniem struktur pochodzenia naturalnego metodami polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu*” została zrealizowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej pod kierunkiem dr. hab. inż. Pawła Chmielarza, prof. PRz.

Ocenianą pracą doktorską stanowi monotematyczny cykl 15 publikacji, wymienionych na początku dysertacji i opatrzonych wspólnym tytułem będącym równocześnie jej tytułem. Wykaz ten uzupełnia ok. 40 stron merytorycznego opisu problematyki poruszanej w publikacjach wraz z wnioskami i bibliografią zestawioną na ośmiu stronach i obejmującą 90 pozycji literaturowych.

W autoreferacie zawarty jest także wykaz osiągnięć naukowych Doktorantki w tym zestawienie udziału w konferencjach oraz odbytych staży naukowych. Z wykazu tego wynika, że mgr inż. Izabela Zaborniak jest pierwszą autorką dziewięciu prezentacji wyników podczas konferencji naukowych, zarówno w kraju (pierwsze trzy w 2018 r.) jak i zagranicą (sześć), w tym sześciu prezentacji ustnych, z których pięć sama wygłosiła. Podkreślenia wymaga także fakt odbycia przez Doktorantkę, w ciągu dwóch lat (2018 i 2019), aż pięciu krótkoterminowych staży zagranicznych (trzy kilkudniowe, jeden miesięczny i jeden trzymiesięczny) w uniwersytetach we Włoszech (Padwa i Mediolan), Niemczech (Konstancja), Danii (Aarhus) oraz ten najdłuższy w zespole prof. Krzysztofa Matyjaszewskiego

w Pittsburghu. W każdej z tych instytucji, podczas seminariów naukowych, Doktorantka wygłosiła wykłady prezentując wyniki własnych badań.

Dodatkowo w autoreferacie znajduje się wykaz uczelnianych projektów badawczych realizowanych w ramach działalności statutowej macierzystego Wydziału, w których Doktorantka brała udział w charakterze wykonawcy oraz uzyskanych przez nią nagród rektora za działalność naukową. Całość kończy zestawienie danych bibliometrycznych obejmujących wartość wskaźnika *Impact Factor* kolejnych publikacji, liczbę cytowań (83, w tym 38 bez autocytowań) oraz *Index Hirscha* równy 5. Autoreferat kończy streszczenie pracy w językach polskim i angielskim.

Dalej w rozprawie zamieszczone są kopie 15 publikacji stanowiących rozprawę doktorską a na jej końcu deklaracje współautorów publikacji dotyczące udziału w ich powstanie.

Praca doktorska – wymogi formalne

Praca doktorska mgr inż. Izabeli Zaborniak ma formę dopuszczoną przepisami prawa, choć nadal dość rzadko stosowaną w postępowaniach doktorskich. Obejmuje ona 15 artykułów naukowych uzupełnionych autorskim opracowaniem o scharakteryzowanej wyżej zawartości. Artykuły naukowe były opublikowane w bardzo dobrych czasopiśmie zagranicznych a sumaryczna wartość wskaźnika *Impact Factor* tego cyklu przekracza 45, co daje wartość średnią na jedną publikację ok. 3.

Z analizy zapisów zawartych w deklaracjach współautorów publikacji wynika, że poza pierwszą pracą z 2017 r., wkład Doktorantki wraz z Promotorem w powstanie 14 publikacji był nie mniejszy niż 60% i polegał na opracowaniu koncepcji badań, ich przeprowadzeniu wraz z analizą oraz opracowaniem uzyskanych wyników w formie publikacji sfinalizowanych zredagowaniem manuskryptów. Udział pozostałych autorów, jednostkowo, nie był większy niż 15 % (zazwyczaj do 10%) i polegał najczęściej na przeprowadzeniu określonych eksperymentów oraz współudziale w opracowaniu wyników. Należy dodać, że Doktorantka jest pierwszym autorem tych 14 artykułów, opublikowanych w okresie dwóch lat (cztery w 2019 i aż dziesięć w 2020).

Moim zdaniem, niezbyt fortunnym stało się zaliczenie pierwszej pracy z 2017 r. (D15) do cyklu publikacji stanowiących pracę doktorską mgr inż. Izabeli Zaborniak. Oczywistym jest przy tym, że ta eksperymentalna praca stanowi element dorobku naukowego Doktorantki jednak trudno ją uznać jako część pracy doktorskiej, ze względu na marginalny jej wkład oceniony na 5 % oraz opublikowanie już w roku rozpoczęcia studiów doktoranckich.

Autorem do korespondencji wszystkich 15 publikacji charakteryzowanego cyklu jest Promotor omawianej rozprawy doktorskiej.

Ocena merytoryczna pracy doktorskiej

Analiza zawartości autoreferatu i załączonych publikacji dowodzi, że praca doktorska mgr inż. Izabeli Zaborniak najogólniej dotyczy badań nad syntezą rozgałęzionych polimerów o różnej topologii z udziałem naturalnych substancji i przy wykorzystaniu prężnie rozwijanej oraz szeroko stosowanej metody polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP).

Zamiast klasycznej w typowych doktoratach, szerokiej analizy stanu wiedzy dotyczącej tematyki badawczej i wynikającego stąd uzasadnienia zakresu podjętych badań, w przyjętej przez Doktorantkę formie dysertacji, po dwustronicowym wprowadzeniu (część I), od razu został określony cel pracy zawarty w czterech punktach (część II). Z kolei w części III opracowania, obejmującej omówienie cyklu prac stanowiących podstawę pracy doktorskiej, na początkowych czterech stronach, Autorka krótko charakteryzuje najpierw polimeryzację rodnikową z odwracalną dezaktywacją (RDRP) a nieco szerzej omawia, wybraną do swoich badań, polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu wraz z jej różnymi wariantami i modyfikacjami oraz kierunkami aplikacyjnego zastosowania. W części końcowej zaledwie wspomina informacje literaturowe w zakresie możliwości wykorzystania wielofunkcyjnych, naturalnych substancji występujących w przyrodzie w charakterze prekursorów inicjatorów ATRP. Informacje podane w opracowaniu są poparte zarówno cytowaniami danych literaturowych jak również odnośnikami do prac własnych co utrudnia opiniodawcy ocenę Autorki w zakresie wiedzy i zdolności uzasadnienia tematyki na tle aktualnych doniesień literaturowych wraz ze wskazaniem aktualności i rangi zaplanowanych badań.

Należy jednak dodać, że elementy charakterystyki stanu wiedzy zostały przytoczone we wprowadzeniach do opublikowanych prac a szczególnie w trzech publikacjach przeglądowych omawiających pewne problemy związane z tematyką badań Doktorantki, obejmujące kolejno:

- charakterystykę metod otrzymywania biomateriałów na bazie drewna i jego składników zmodyfikowanymi metodami ATRP z korzystnie mniejszym udziałem katalizatora (D12),
- omówienie sposobów i warunków wykorzystania ultradźwięków w metodzie ATRP (D9),
- przegląd metod z zastosowaniem ryboflawiny w syntezie ATRP do wytwarzania funkcjonalnych biomateriałów (D1).

Kolejną trudność w ocenie pracy doktorskiej na podstawie publikacji jest ich numeracja i chronologiczne zestawienie w dysertacji (od dopiero przyjętej do druku D1 do pierwszej opublikowanej już w roku 2017), a nie tematyczne, co znacznie utrudnia charakterystykę rozwoju badań Doktorantki. I tak, badania z udziałem tych samych substancji naturalnych opisane są w publikacjach, które nie są sygnowane kolejnymi numerami. Przykładowo badania z udziałem ryboflawiny można znaleźć w pracach oznaczonych, od najstarszej, D10, D9, D5, D2 i najświeższej D1, będącej przeglądem literatury z tego zakresu. Ponadto kopie publikacji zestawione w pracy doktorskiej nie są oznaczone symbolami typu D?, co znacznie utrudnia szukanie konkretnej pracy. Ułatwieniem w tej sytuacji było wydrukowanie wszystkich publikacji na podstawie udostępnionych wersji w formacie *pdf* oraz ich odpowiednie oznakowanie, co w sumie umożliwiło wertowanie tego obszernego materiału zgodnie z potrzebami. Nieocenioną pomocą w ogarnięciu całości wielowątkowych badań opisanych w cyklu publikacji okazała się przy tym ich autorska charakterystyka zamieszczona w części III autoreferatu.

Na podstawie analizy scharakteryzowanych wyżej materiałów można stwierdzić, że opiniowana praca wpisuje się w intensywnie ostatnio rozwijany nurt badań dotyczący syntezy polimerów o zdefiniowanej wcześniej, jednorodnej strukturze i charakterystyce

molekularnej przy wykorzystaniu metody polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu. Badania Doktorantki obejmowały opracowanie i optymalizację techniki ATRP dla syntezy rozgałęzionych polimerów przy obniżonym udziale katalizatora a nawet całkowitej jego eliminacji. Istotą planu badań było przy tym wykorzystanie różnych substancji naturalnych, a pochodzących z grupy tanin (kwas taninowy), cukrów (sacharoza i laktuloza), flawonoidów (kwercetyna i trokserutyna) czy witamin (ryboflawina) oraz ryfampicyny będącej półsyntetycznym antybiotykiem. Substancje te zawierały w cząsteczce od 4 do 25 grup hydroksylowych, co determinowało możliwość do uzyskania liczby miejsc inicjowania dla tworzenia ramion gwiazdy czy odgałęzień w polimerach o budowie podobnej do „szczotki do butelek”. W wyniku bromowania wymienionych substancji Doktorantka otrzymywała wielofunkcyjne inicjatory o efektywności przewyższającej zdolność inicjowania typowych monofunkcyjnych inicjatorów ATRP na co wskazały wyniki ich elektrochemicznej charakterystyki. Skuteczność syntezy inicjatorów potwierdzana była zwykle ich analizami z zastosowaniem metod ^1H NMR i FTIR.

Otrzymane wielofunkcyjne inicjatory na bazie wymienionych wyżej substancji naturalnych były następnie testowane w polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu różnych monomerów, głównie z grupy akrylanów i metakrylanów, które na odpowiednim rdzeniu tworzyły ramiona gwiazdy albo odgałęzienia w strukturze typu szczotki.

Badania polimeryzacji z udziałem poszczególnych makroinicjatorów i monomerów obejmowały bardzo szeroki zakres. Przede wszystkim Doktorantka oceniała skuteczność metod ATRP przy tym, w najszerszym zakresie, stosowała elektrochemicznie kontrolowaną ATRP realizowaną w warunkach stałego potencjału elektrochemicznego lub stałego natężenia prądu. Na podstawie elektrochemicznej analizy kinetyki reakcji polimeryzacji oceniała efektywność kompleksów katalitycznych różniących się rodzajem metalu a szczególnie typem liganda. Badała także skuteczność w analizowanych układach różnych wariantów metody ATRP, w których regeneracja aktywatorów była wywołana dodatkiem substancji redukującej czy metalicznej miedzi lub srebra a także ATRP fotoinicjowaną, czy kontrolowaną ultradźwiękami.

Polimeryzacje prowadzone były w środowisku organicznym, ale też w wodzie czy miniemulsji gdzie reakcja przebiegała na granicy faz. W badaniach optymalizujących Doktorantka dążyła do zmniejszenia udziału katalizatora (do poziomu kilkuset ppm) a nawet jego eliminacji (metal-free ATRP tj. bez udziału kompleksu katalitycznego).

Spośród przebadanych przez Doktorantkę substancji, różniących się liczbą hydroksylowych grup funkcyjnych, najciekawsze właściwości wykazała ryboflawina, której bromowa pochodna z czterema lub dwoma miejscami aktywnymi okazała się bardzo skutecznym inicjatorem ATRP. Autorka stwierdziła przy tym, że dzięki obecności pierścienia izoalloksazyny w strukturze ryboflawiny, może ona dodatkowo pełnić rolę reduktora w etapie regeneracji aktywatora oraz inicjatora procesu fotopolimeryzacji eliminując tym samym konieczność stosowania kompleksu katalitycznego i organicznego fotoinicjatora. W tych warunkach zbędne stało się użycie innych reagentów poza inicjatorem, monomerem oraz rozpuszczalnikiem.

W badaniach polimeryzacji z udziałem inicjatora na bazie ryboflawiny Doktorantka porównywała skuteczność tworzenia rozgałęzionych polimerów (o topologii gwiazd oraz szczotek) z użyciem różnych wariantów metody ATRP. Co ciekawe, stosując okresowo przerywany elektrochemiczny przebieg reakcji potwierdziła tworzenie w sposób kontrolowany polimerowych odgałęzień z aktywnymi końcami łańcucha. Umożliwia to syntezę populacji polimerów o rosnącej masie cząsteczkowej czy produktów z kopolimerowymi łańcuchami powstałymi w wyniku dobudowy bloku innego monomeru.

Na uwagę zasługuje staranność wykonanych przez Doktorantkę syntez i skrupulatna charakterystyka zarówno inicjatorów jak i otrzymywanych produktów polimerowych. Ich struktura potwierdzana była zwykle z użyciem metod ^1H NMR i FTIR a właściwości molekularne (masa cząsteczkowa i jej dyspersja) techniką GPC. Szczegółowe wyniki w tym zakresie są zwykle zawarte w obszernych suplementach do kolejnych publikacji. Na podstawie oznaczeń masy cząsteczkowej i dyspersyjności otrzymanych polimerów w funkcji czasu oraz konwersji Doktorantka oceniała czy badany proces syntezy przebiegał w sposób kontrolowany, typowy dla techniki ATRP.

Podsumowując recenzowana praca doktorska obejmowała ocenę szeregu substancji naturalnych jako prekursorów inicjatorów polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu różnych monomerów. Badania Doktorantki obejmowały także charakterystykę skutecznej i efektywnej reakcji tworzenia makrocząsteczek polimerów o budowie zbliżonej do gwiazdy czy szczotki i jednorodnych ramionach czy odgałęzieniach. Dodatkowo dążyła do uproszczenia oraz optymalizacji warunków syntezy, głównie poprzez zmniejszenie a nawet eliminację kompleksu katalitycznego i dodatkowych reagentów poza inicjatorem oraz monomerem. Doprowadziło to do uproszczenia procesu syntezy (eliminacja etapu oczyszczania produktu) a przez możliwość realizacji w wodzie lub w miniemulsji, nawet w atmosferze powietrza (w przypadku zastosowania aktywowanej ryboflawiny), czyniąc go ekonomicznym oraz przyjaznym środowisku.

W związku z ocenianą dysertacją nasuwają mi się następujące uwagi i pytania do Doktorantki:

- Kilkakrotnie z autoreferacie używane pojęcie z ang. *predeterminowana* lepiej byłoby zastąpić polskim słowem *założona* lub *określona z góry*.
- Stwierdzenie o zastąpieniu organicznych związków chemicznych strukturami występującymi w przyrodzie (np. s. 12) nie jest precyzyjne, bowiem substancje występujące w przyrodzie to także organiczne związki chemiczne. Zapewne chodziło o zastosowanie odnawialnych surowców roślinnych zamiast związków chemicznych ze źródeł nieodnawialnych.
- Proszę o wyjaśnienie co Doktorantka rozumie pod pojęciem „podjednostki monomeru”, sformułowania użytego na s. 16.
- Proszę o wyjaśnienie dlaczego elektrochemicznie kontrolowana ATRP (*se*ATRP) określana jest techniką kontrolowaną czynnikiem zewnętrznym (s. 21, 22), podczas gdy podobną rolę pełnią dodawane chemicznie substancje redukujące a szczególnie ultradźwięki czy promieniowanie?

- W przypadku rys. 6b w publikacji D4, powtórzonego w autoreferacie jako rys. 8b (s.32), na osi y winien być udział wagowy a nie procentowy na co wskazują podane ułamkowe wartości oznaczeń.
- W pracy doktorskiej wskazanych zostało wiele potencjalnych kierunków zastosowań otrzymanych polimerów gwiaździstych czy tych o topologii szczotek, które z nich Doktorantka uważa za potencjalnie najbardziej aplikacyjne obiecujące?
- Jak Doktorantka ocenia możliwości i warunki syntezy w większej skali wybranych polimerów spośród otrzymanych w ramach pracy doktorskiej o potencjalnym zastosowaniu.

Podsumowując stwierdzam, że opiniowany cykl publikacji stanowiący wraz z autoreferatem dysertację doktorską mgr inż. Izabeli Zaborniak zawiera szereg elementów nowości naukowej i stanowi ważny przyczynek do wiedzy dotyczącej syntezy polimerów rozgałęzionych (o topologii gwiazd i szczotek), z zastosowaniem substratów pochodzenia naturalnego, metodą kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z ograniczonym udziałem katalizatora lub przy jego całkowitej eliminacji. Stosowane przez siebie metody syntezy Doktorantka dodatkowo usprawniła i optymalizowała z zastosowaniem zasad zielonej chemii, ograniczając udział syntetycznych substancji chemicznych w badanych układach ATRP jak również prowadząc reakcje w środowisku dyspersyjnym a nawet wodnym.

Praca doktorska mgr inż. Izabeli Zaborniak, niezależnie od sposobu jej przedstawienia, stanowi opis zwartego osiągnięcia naukowego a zatem spełnia wymogi formalne, zawarte w obowiązujących przepisach ustawowych. W publikacjach opisane zostały nowatorskie i warte kontynuacji kierunki badań. Z kolei autoreferat zawarty w pracy doktorskiej przed publikacjami stanowi dobry przewodnik dla oceny bogatego materiału zawartego w publikacjach i jest opracowany bardzo starannie z nielicznymi tylko potknięciami edytorskimi.

Należy w końcu podkreślić, że mgr inż. Izabela Zaborniak w pełni zrealizowała założone cele pracy (s. 12), wykonała przy tym bardzo szeroki zakres badań stosując i modyfikując nowoczesne techniki badawcze. Szczególnego podkreślenia wymaga fakt, że ten obszerny zakres pracy wraz z opublikowaniem uzyskanych wyników, wykonała praktycznie podczas trzech lat studiów doktoranckich, co świadczy o jej ambicji, dużym zaangażowaniu oraz pracowitości. Nie mam także wątpliwości, że zaplanowanie eksperymentów, ich realizacja jak i forma przedstawienia wyników wraz z ich wszechstronną analizą świadczą o dużej dojrzałości naukowej Doktorantki oraz wskazują na dobre przygotowanie do samodzielnego prowadzenia badań naukowych czy rozwiązywania problemów praktycznych. Nieliczne, przytoczone wyżej uwagi, niektóre o charakterze dyskusyjnym, nie umniejszają wysokiej wartości ocenianej pracy.

Kończąc stwierdzam, że opiniowana praca doktorska mgr inż. Izabeli Zaborniak pt: *„Synteza polimerów z wykorzystaniem struktur pochodzenia naturalnego metodami polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu”* dowodzi wysokich kompetencji Autorki w zakresie syntezy rozgałęzionych polimerów metodą ATRP w warunkach przyjaznych środowisku, głównie poprzez wykorzystanie występujących w przyrodzie reagentów

naturalnych. Bez wątpliwości stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa w pełni spełnia warunki określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity w Dz.U. 2017 poz. 1789) oraz Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19.01.2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. 2018, poz.261) zatem wnioskuję do Rady Dyscypliny na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo mając na uwadze szeroki zakres wykonanych badań, wnikliwość badawczą Doktorantki oraz wagę otrzymanych wyników scharakteryzowanych w cyklu 15 artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych o łącznym współczynniku $IF > 35$ a także ich przedstawienie podczas szeregu konferencji oraz seminariów w różnych zagranicznych uniwersytetach podczas odbywania tam kilku, krótkoterminowych staży naukowych, ponadto uwzględniając niebywale krótki okres osiągnięcia tych znaczących efektów, wnioskuję o wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej zgodnie z *Kryteriami wyróżniania prac doktorskich na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej*.



Wpłynęło

2020 -12- 15