



dr hab. inż. Katarzyna Matras-Postolek, prof. PK

29.05.2023 r., Kraków

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
k.matras@pk.edu.pl, tel. +48 126283059

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Karoliny Surmacz
pt. „Polimeryzacja rodnikowa z odwracalną dezaktywacją w miniemulsji”

I. Podstawa opracowania

Podstawę formalną sporządzenia niniejszej recenzji stanowi pismo Pani prof. dr hab. Doroty Antos, Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna z dnia 19 kwietnia 2023 r. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Katedrze Chemii Fizycznej Wydziału Chemicznego na Politechnice Rzeszowskiej pod opieką prof. dr hab. Pawła Chmielarza.

II. Podstawowe dane o Kandydatce

Mgr inż. Karolina Surmacz jest absolwentką Wydziału Chemii Politechniki Rzeszowskiej. Od kilku lat jest związana z grupą badawczą prof. Pawła Chmielarza, gdzie przygotowuje swoją pracę doktorską. Jest ona współautorką 6 publikacji naukowych o sumarycznym współczynniku oddziaływania 21,709. W dwóch pracach (*Molecules*, 2022, 27, 840 i *Materials*, 2020, 13, 1717), będących podstawą osiągnięcia naukowego rozprawy doktorskiej, jest pierwszym autorem. W pozostałych dwóch pracach, będących osiągnięciem uzupełniającym rozprawę doktorską jest drugim autorem. Doktorantka przedstawiła wymagane prawem oświadczenia współautorów potwierdzając Jej główny wkład w przygotowanie dwóch wyżej wymienionych publikacji i istotny wkład w przygotowanie publikacji uzupełniających.

Prace Kandydatki były cytowane 61 razy, według bazy Scopus na dzień 28.05.2023 r., Indeks Hirsha wynosił 6. Jest to bardzo dobry wynik jak na tak wczesny etap kariery naukowej. Listę dorobku zamyka spis 4 wystąpień konferencyjnych w postaci jednej prezentacji ustnej i trzech prezentacji posterowych. Doktorantka uczestniczyła również w badaniach naukowych ujętych w dwóch projektach finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Edukacji w ramach projektu „*Studenckie koła naukowe tworzą innowacje*”. Ponadto, Pani mgr inż. Karolina



Surmacz jest aktywnym działaczką Studenckiego i Doktoranckiego Koła Naukowego Inżynierii Chemicznej i Farmaceutycznej „IPSUM” oraz popularyzatorką wiedzy wśród uczniów szkół podstawowych.

III. Tytuł i rozkład rozprawy doktorskiej oraz zastosowane piśmiennictwo

Przedmiotem recenzowanej rozprawy doktorskiej autorstwa Pani mgr inż. Karoliny Surmacz pt. „*Polimeryzacja rodnikowa z odwracalną dezaktywacją w miniemulsji*” są badania eksperymentalne dotyczące opracowania kontrolowanych procesów polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) zarówno w środowisku wodnym, jak i miniemulsji. Tytuł pracy doktorskiej jest zatem adekwatny do zakresu tematycznego prowadzonych badań oraz opracowanych w ramach jej wyników.

Wydana drukiem praca doktorska liczy 124 strony. Recenzowana praca ma układ klasycznej dysertacji, składającej się ze strony tytułowej, spisu treści (4 strony), celu i zakresu pracy doktorskiej (1 strona), wykazu prac naukowych stanowiących osiągnięcie naukowe w postaci rozprawy doktorskiej oraz wykazu prac uzupełniających (1 strona), wykazu skrótów stosowanych w pracy (4 strony), wstępu (1 strona), części literaturowej (20 stron), części doświadczalnej (54 strony), podsumowania i wniosków (2 strony), bibliografii (11 stron), streszczenia (2 strony), wykazu dorobku Kandydatki (4 strony) oraz wykazu oświadczeń współautorów prac stanowiących rozprawę doktorską oraz prac uzupełniających dysertację (12 stron).

Część literaturowa składa się z czterech krótkich rozdziałów będącym wprowadzeniem teoretycznym do tematyki badawczej. Rozdział pierwszy poświęcony jest podstawowym mechanizmom polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu. Rozdział drugi dotyczy różnych typów polimeryzacji rodnikowej ATRP, w tym: polimeryzacji ATRP z regeneracją aktywatorów przez przeniesienie elektronu (ARGET ATRP), polimeryzacji ATRP z inicjatorami do ciągłej regeneracji aktywatorów (ICAR ATRP), elektrochemicznie kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (eATRP), polimeryzacji ATRP z regeneracją aktywatorów przez przeniesienie elektronu i aktywację pomocniczą (SARA ATRP), polimeryzacji ATRP kontrolowaną ultradźwiękami (sono-ATRP) oraz fotoinicjowaną polimeryzacją ATRP (foto-ATRP). Każda z wyżej wymienionych metod polimeryzacji została krótko opisana oraz scharakteryzowana. W rozdziale trzecim została opisana bliżej polimeryzacja ATRP prowadzona w środowisku miniemulsji i w końcu czwarty



rozdział opisuje podstawowe właściwości czynników redukujących pochodzenia naturalnego jak kofeiny, apigeniny i katechiny. Kandydatka w części literaturowej cytuje 121 pozycji literaturowych, przytaczając publikacje z czasopism o bardzo wysokim współczynniku oddziaływania na środowisko naukowe m.in. *J. Am. Chem. Soc.*, *Macromolecules*, *Angew. Chem. Int. Ed.* Całość została napisana jasnym i poprawnym językiem, tekst dodatkowo został wzbogacony licznymi rysunkami, wyjaśniającymi mechanizmy poszczególnych reakcji. Niestety, część literaturowa pozostawia mój pewien niedosyt, szczególnie brak w nim jest dogłębnego przeglądu najważniejszych doniesień literaturowych w obszarze stosowania naturalnych środków redukujących, wykorzystywanych w polimeryzacji ATRP. Zebranie oraz przedstawienie takich informacji pozwoliłoby Doktorantce na wykazanie obecnego stanu wiedzy w tym temacie, a także dodatkowe podkreślenie nowości Jej badań, które niewątpliwie przyczyniły się do rozwoju tej dziedziny. Przegląd literatury powinien stanowić podstawę do sformułowania celu pracy, czego tu w mojej ocenie zabrakło, lub nie zostało odpowiednio przedstawione.

IV. Cel pracy, zastosowane metody badawcze oraz część dotycząca omówienia wyników badań

Jednym z głównych trendów współczesnej chemii polimerów jest poszukiwanie nowych metod syntezy materiałów polimerowych o kontrolowanej masie cząsteczkowej, składzie i morfologii. Niewątpliwie, polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATPR), po raz pierwszy opracowana w 1995 roku w grupie badawczej prof. Krzysztofa Matyjaszewskiego, należy do tego typu reakcji. Polimeryzacja ATRP, często nazywana polimeryzacją *pseudożyjącą*, jest obecnie jedną z najciekawszych metod wytwarzania dobrze zdefiniowanych polimerów. ATRP jest reakcją, w której powstające rodnikowe centra aktywne są stabilizowane i kontrolowane przez równowagową reakcję, polegającą na przenoszeniu atomu (zwykle halogenu) z udziałem metaloorganicznych kompleksów metali przejściowych. Do najważniejszych zalet polimeryzacji ATRP należy możliwość kontroli podstawowych właściwości produktów reakcji. Natomiast główną jej wadą jest konieczność stosowania już wcześniej wspomnianych kompleksów metali przejściowych, których oddzielenie od produktu końcowego jest dość kłopotliwe. Najczęściej jako inicjatory stosuje się kompleksy metaloorganiczne miedzi, dużo rzadziej, kompleksy niklu, rodu czy rutenu. W większości są to substancje biologicznie toksyczne, niebezpieczne dla środowiska, dlatego dużym zainteresowaniem obecnie cieszą się techniki umożliwiające ich redukcję do wartości rzędu



ppm. Jest to możliwe m.in. poprzez zastosowanie dodatkowego środka redukującego w postaci odczynnika chemicznego lub czynnika zewnętrznego o charakterze nie chemicznym, pozwalającym na cykliczne odnowienie katalizatora lub aktywatora w trakcie reakcji (polimeryzacja ARGET ATRP). Drugim istotnym trendem w chemii polimerów jest wykorzystanie jako środowiska polimeryzacji tanich i nietoksycznych rozpuszczalników jak woda czy alkohole.

Biorąc pod uwagę powyższe fakty, a także dynamicznie zaostrzające się regulacje prawne dotyczące ochrony środowiska, które wymuszają ograniczenia związane z użyciem wysokotoksycznych katalizatorów, oraz wykorzystanie substancji aktywnie chemicznych pochodzenia naturalnego, podjęta w pracy doktorskiej tematyka badawcza jest bardzo aktualna i istotna. Głównym celem dysertacji była ocena możliwości zastosowania naturalnych ekstraktów z kawy i herbaty, będących źródłem antyoksydantów, jako łagodnego środowiska kopolimeryzacji rodnikowej, w której regeneracja aktywatorów zachodzi poprzez mechanizm przeniesienia elektronu (ARGET ATRP). Zaproponowany pomysł badań oceniam jako innowatorski oraz bardzo ambitny. Jak wiemy, ekstrakty z naturalnych roślin są mieszaniną licznych substancji aktywnych. Wydzielenie oraz charakterystyka poszczególnych składników aktywnych zarówno analiza ilościowa jak i jakościowa jest więc niezbędna oraz kluczowa w całym procesie badawczym. Doktorantka, w celu określenia zawartości kofeiny oraz pozostałych antyoksydantów zastosowała równoległe kilka technik analitycznych m.in. wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC), spektroskopię NMR, woltamperometrię pulsową różnicową oraz analizę woltamperometryczną foot-of-the-wave (FOWA). Zastosowane techniki pozwoliły wyznaczyć skład wykorzystanych w pracy ekstraktów. W trakcie procesów polimeryzacji próbki mieszaniny reakcyjnej pobierano okresowo w celu śledzenia konwersji monomeru za pomocą analizy grawimetrycznej lub analizy NMR. Liczbowo-średnią masę cząsteczkową oraz rozrzut mas cząsteczkowych otrzymanych polimerów wyznaczono za pomocą analizy GPC. Ilość kluczowego czynnika redukującego kofeiny została wyznaczona za pomocą techniki DPV, a następnie potwierdzona z wykorzystaniem analizy HPLC. Dodatkowo, pomiary promieni hydrodynamicznych otrzymanych miceli oznaczono metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS). Dobór zastosowanych metod badawczych jest dobrze przemyślany, a ich wszechstronny i wzajemnie uzupełniający się charakter w mojej opinii pozwolił na analizę wpływu użytego ekstraktu na proces polimeryzacji, a w efekcie przyczynił się do zrealizowania celu rozprawy. W części rozprawy dotyczącej omówienia wyników nie



znalazłam elementów, które budziłyby istotne wątpliwości merytoryczne, w dalszej części recenzji pozwoliłam sobie jednak zamieścić kilka uwag/pytań o charakterze merytorycznym i redakcyjnym.

Zakres prac badawczych jakie wykonała Doktorantka i omówiła w swojej rozprawie, spełnia zwyczajowe wymagania stawiane wobec kandydatów do stopnia naukowego doktora. W pierwszym etapie pracy opracowała ekstrakty z kawy (mieszanki Arabiki i Robusty) oraz herbaty (czarnej, czerwonej *Pu-erh* oraz zielonej), które poddała szczegółowej analizie za pomocą HPLC, NMR oraz woltapmerometrii. Następnie opracowane ekstrakty kawy i herbaty zostały wykorzystane jako środowisko reakcji do przeprowadzenia syntezy polimerów hydrofilowych poli(metakrylanu *N,N*-dimetyloaminoetylu) (PDMAEMA), poli(metakrylanu eteru metyloвого glikolu oligoetylenowego) (POEGMA) i poli(metakrylan glicydyłu) (PGMA) oraz do syntezy wybranych polimerów hydrofobowych poli(akrylanu *n*-butylu) (PnBA) i poli(metakrylanu glicydyłu) (PGMA). Doktorantka uczestniczyła ponad to w badaniach nad opracowaniem szczotek polimerowych z rdzenia bromowanej ryboflawiny oraz syntezą polimerów gwiazdzistych z rdzenia bromowanej sacharozy i laktulozy. Wyniki tych prac zostały dokładnie opisane w publikacjach uzupełniających (D2 i D4), których doktorantka jest współautorem.

Do najważniejszych osiągnięć doktorantki można zaliczyć wykazanie pozytywnego wpływu kofeiny oraz pozostałych antyoksydantów zawartych w ekstrakcie herbaty, jako czynnika redukującego, na proces kontrolowanej polimeryzacji poliakrylanów oraz polimetakrylanów. Z naparu badanych herbat przygotowano miniemulsję, która stanowiła środowisko polimeryzacji (ARGET ATRP) oraz zapewniała ciągłą regenerację aktywatora dzięki zawartości pozostałych substancji redukujących w ekstrakcie. Jak doktorantka wykazała, w środowisku reakcji cząsteczki kofeiny ulegają utlenieniu w wyniku reakcji z kompleksem katalitycznym dezaktywatora ($Cu^{II}/TPMA$). Efektem procesu redoks jest redukcja wspomnianego dezaktywatora do kompleksu aktywatora ($Cu/TPMA$) oraz utlenienie kofeiny do formy rodnikowej. Dzięki zastosowaniu takiego układu było możliwe prowadzenie kontrolowanego procesu polimeryzacji z zastosowaniem małej ilości katalizatora (120 ppm), uzyskując polimery charakteryzujące się wąskim rozrzutem mas cząsteczkowych (1,22-1,46). Ponadto, Doktorantka wykazała, że najbardziej efektywnym układem jest ekstrakt z czarnej herbaty. W tym celu dodatkowo wyznaczyła stałą szybkości aktywacji w elektrochemicznym procesie katalitycznym



(k_{EC}) polimeryzacji prowadzonej w miniemulsji wytworzonej z naparów różnych herbat z wykorzystaniem modelowych struktur inicjatorów.

V. Praktyczne zastosowanie wyników badań

Uzyskane przez Doktorantkę wyniki mają bez wątpienia charakter aplikacyjny, a ich możliwe praktyczne zastosowanie może w przyszłości zaowocować dalszym rozwojem technologii polimeryzacji ATPR w celu otrzymania materiałów polimerowych o ściśle określonej funkcjonalności. Materiały te mogą znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, m. in. w branży farmaceutycznej, w medycznej, w przemyśle motoryzacyjnym. Bez wątpienia, istotne na tym etapie prac jest zabezpieczenie własności intelektualnej opracowanych wyników badań. Tu chciałam zapytać Doktorantkę, czy przed opublikowaniem wyników zostały przygotowane zgłoszenia patentowe? Niestety, takiej informacji nie znalazłam w przedstawionej mi do recenzji pracy doktorskiej.

VI. Uwagi merytoryczne i dyskusyjne

Przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską oceniam pozytywnie, niemniej Doktoranta nie ustrzegł się pewnych uchybień. Ponadto, podczas lektury pracy nasunęła mi się kilka pytań o charakterze dyskusyjnym, które pozwolę sobie zadać Doktorantce.

1. W pierwszej, literaturowej części pracy w mojej opinii zabrakło dogłębnego przeglądu najważniejszych doniesień literaturowych w obszarze stosowania naturalnych środków redukujących, wykorzystywanych w polimeryzacji ATPR. Ponadto, nie zostało wypełni wyjaśnione czym umotywowany był dobór tego typu ekstraktów kawy i herbat w celu wykorzystania ich jako środowiska redukującego do przeprowadzanie polimeryzacji ATPR. Podobnie, brakuje mi informacji dlaczego zostały wybrane takie a nie inne monomery, w celu testowania wpływu wybranych ekstraktów na proces polimeryzacji.
2. Jednym z większych wyzwań pracy doświadczalnej w moim odczuciu, było wyznaczenie dokładnego składu ekstraktów kawy i herbaty za pomocą techniki HPLC, NMR czy woltapmeretrii. W pracy Doktorantka skupiła się przede wszystkim na analizie ilości kofeiny oraz jej wpływu na przebieg procesów polimeryzacji. Natomiast, jak wykazała Kandydatka w rozdziale 2.1.1. oraz 3.1.1 zaproponowane ekstrakty składały się z mieszaniny kofeiny oraz z innych pozostałych substancji aktywnych jak kahweol, kwas chlorogenowy, kafestol, kwas mrówkowy, trigonellina itd. Jaki był skład

- ilościowy pozostałych substancji aktywnych znajdujących się w ekstraktach ? Czy mogą one mieć też istotny wpływ na procesy polimeryzacji ? Jak może być ich rola ?
3. Na stronie nr 8 (Wykaz prac naukowych stanowiących osiągnięcie naukowe w postaci rozprawy doktorskiej) w niecodzienny sposób zostały ponumerowane publikacje w kolejności: D1, D4, D2. i D3. Czy jest to pomyłka, czy założona strategia ?
 4. W kilku miejscach pojawiały się drobne błędy językowe np.:
 - str. 13 jest „...najczęściej jest to **kompleksu** katalityczny...”
 - str. 16 jest „...oraz znaczniki w **obrazowania** nowotworów.”
 - str. 26 jest „...zapewnił **kontrolowana** polimeryzację..” itd.
 5. Nie do końca zrozumiałe jest dla mnie również zdanie: str. 17: „W celu zwiększenia tolerancji środowiska reakcyjnego na obecność tlenu oraz zredukowania stężenia kompleksu katalitycznego (do rzędu kilku ppm) wprowadzono dodatkowy cykl redoks, który umożliwia regenerację aktywatora.” Proszę tu o komentarz.

Na koniec pragnę podkreślić, że wspomniane uwagi i nieścisłości nie wpływają znacząco na wartość naukową rozprawy doktorskiej, która oceniam pozytywnie.

VII. Podsumowanie i wnioski końcowe

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. mgr inż. Karoliny Surmacz pt. „*Polimeryzacja rodnikowa z odwracalną dezaktywacją w miniemulsji*” stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego spełniając tym samym kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668). Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna o dopuszczenie Pani mgr inż. mgr Karoliny Surmacz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Katarzyna Anton-Pastorek