

Prof. dr hab. inż. Roman Popielarz
Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska
ul. Warszawska 24
31-155 Kraków

Kraków, 7.XI.2023r.



RPIW/3395/2023 N
Data: 2023-11-13

POLITECHNIKA BYDGOSKA
im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich
KANCELARIA GŁÓWNA
Data wpływu 13-11-2023
Nr wpływu
Liczba załączników
Deklaracja *RWC*

Sz.P.
Mgr Marta Kobus
Seksja d/s Stopni i Tytułów
Centrum Nauki
Politechnika Bydgoska
al. Prof. S. Kaliskiego 7
85-796 BYDGOSZCZ

Szanowna Pani Marto,

W załączeniu przesyłam:

- dwa egzemplarze recenzji pracy doktorskiej Pani mgr inż. Alicji Balcerak-Woźniak, pt.: "Pochodne 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu jako innowacyjne fotosensybilizatory w procesie polimeryzacji rodnikowej akrylanów."
- elektroniczną kopię recenzji w formacie PDF na dysku CD.
- jeden egzemplarz rachunku

Z wyrazami szacunku,

Roman Popielarz



Prof.dr hab.inż. Roman Popielarz
Tel. (+48 12) 628-2124
Email: roman.popielarz@pk.edu.pl

Kraków, 6.XI.2023r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Alicji Balcerak-Woźniak pt:

"Pochodne 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu jako innowacyjne fotosensybilizatory w procesie polimeryzacji rodnikowej akrylanów."

Recenzowana praca doktorska jest rozprawą z zakresu fotochemii z elementami chemii polimerów. Doktorantka postawiła sobie za cel opracowanie nowego typu fotoinicjatorów wolnorodnikowych dwu i trójskładnikowych na bazie pochodnych 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu (nazywanych potocznie barwnikami skwarynowymi lub w skrócie skwarynami) w roli fotosensybilizatorów, oraz odpowiednich koinicjatorów. Do roli koinicjatorów wybrała odpowiednie sole oniove, takie jak: sole diarylojodoniowe, sole N-alkoksyropyrydyniowe i n-butylotrifenyloboran tetrametyloamoniowy, koinicjatory niejonowe takie jak: aminy trzeciorzędowe, N-winylokarbazol, tiole i tris(trimetylokrzemio)silan, oraz ich kombinacje.

Rozprawa zawiera w sumie ok. 90 stron pisanych z pojedynczą spacją, co jest równoważne ok. 180 stronom pracy w formacie standardowym z podwójną spacją. Jest to optymalny rozmiar pracy doktorskiej, wystarczająco obszerny, aby przedstawić i przedyskutować uzyskane wyniki badań naukowych, a równocześnie nie nadmiernie rozbudowany, aby nie obciążać czytelników zbędnymi informacjami. Praca składa się z wstępu (gdzie autorka zdefiniowała cel i zakres pracy), części teoretycznej (wprowadzającej czytelnika w tematykę pracy), części doświadczalnej (gdzie autorka przedstawiła wyniki badań własnych i ich dyskusję), wniosków (podsumowujących najważniejsze osiągnięcia) oraz spisu cytowanej literatury. Dodatkowo, doktorantka dołączyła wykaz swojego dorobku naukowego, który uzyskała w trakcie realizacji doktoratu oraz kopie już opublikowanych artykułów związanych z tematyką pracy. Taka konstrukcja zapewnia przejrzystość pracy i nie budzi moich zastrzeżeń.

W części teoretycznej autorka przedstawiła podstawowe informacje dotyczące procesów fotopolimeryzacji wolnorodnikowej, stosowanych w tych procesach monomerów i fotoinicjatorów, oraz mechanizmów ich działania. Następnie przedstawiła najnowsze osiągnięcia w zakresie fotoinicjatorów wieloskładnikowych na bazie barwników absorbujących w świetle widzialnym, ze szczególnym uwzględnieniem barwników skwarynowych. Część ta jest napisana w sposób zwięzły, a równocześnie jest wystarczająco szczegółowa, aby wprowadzić czytelnika w tematykę zagadnień poruszanych w pracy. Jeśli wziąć pod uwagę, że w pracy jest cytowanych łącznie 198 odnośników literaturowych, przegląd dotyczący barwników skwarynowych jest w mojej ocenie wyczerpujący. Konstrukcja i zakres tematyczny części teoretycznej pracy wskazuje, że autorka

dobrze zapoznała się z bieżącym stanem wiedzy związanym z tematem pracy oraz opanowała styl i umiejętności pisanie wstępów do dzieł naukowych.

W części doświadczalnej doktorantka przebadła i scharakteryzowała łącznie 17 fotosensybilizatorów skwarynowych, z których większość stanowiły nowe związki chemiczne, zsyntezowane w Zakładzie Chemii Organicznej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej. Wyznaczyła ich widma absorpcyjne i fluorescencyjne oraz potencjały utleniania i redukcji, niezbędne do określenia ich przydatności do układów inicjujących polimeryzację wolnorodnikową pod wpływem naświetlania światłem UV-Vis. Następnie dobrała odpowiednie koinicjatory, zdolne do przeniesienia elektronu z barwnikami skwarynowymi, tak aby zmiana entalpii swobodnej przeniesienia elektronu była ujemna. Takie podejście pozwoliło na ograniczenie ogromnej liczby możliwych kombinacji fotosensybilizatorów skwarynowych z koinicjatorami tylko do tych, które rokowały efektywność w procesie inicjacji polimeryzacji wolnorodnikowej. Następnie doktorantka porównała efektywność inicjacji polimeryzacji wybranych monomerów przez dwu- i trójskładnikowe kombinacje barwników skwarynowych z 19 koinicjatorami (w sumie 50 układów dwuskładnikowych i 12 trójskładnikowych), co pozwala na wytypowanie najlepszych układów inicjujących do praktycznego zastosowanie w przemyśle powłok fotoutwardzalnych (i nie tylko).

W tak obszernym dziele, jakim jest rozprawa doktorska, nie da się uniknąć błędów. Dobrze jest, gdy są to tylko błędy redakcyjne a nie merytoryczne, ale również błędy merytoryczne się zdarzają. Błędy te muszą być wytknięte w recenzji, aby nie zostały powielone w późniejszych publikacjach wyników pracy, a jeśli wyniki już zostały opublikowane, aby autorka unikała tego typu błędów w przyszłych publikacjach. Również w niniejszej pracy doktorskiej występuje niewielka ilość błędów i nieścisłości, które dla przejrzystości podzieliłem na kategorie:

1. *Błędy redakcyjne*: Pod względem językowym i gramatycznym praca jest napisana bardzo starannie i dobrze się ją czyta. W całej objętości pracy znalazłem tylko 3 literówki i 1 błąd gramatyczny, których nie warto tu przytaczać. Dowodzi to, że doktorantka przykładą dużą wagę do pisowni, co jest ważne przy publikowaniu artykułów o charakterze naukowym, ponieważ wówczas recenzenci artykułów nie zniechęcają się już na starcie z powodu błędów pisowni, co później wpływa na szybkość akceptacji artykułu do publikacji.
2. *Nazewnictwo związków chemicznych*: Poprawne nazywanie związków chemicznych oraz omawianych wielkości fizykochemicznych jest konieczne do jednoznacznej identyfikacji omawianych obiektów. W recenzowanej rozprawie doktorskiej występuje ok. 65 różnych indywiduów chemicznych, często o dosyć złożonej strukturze, których wzory i nazwy chemiczne są podane poprawnie. Tylko w 4 następujących przypadkach nazwa związku jest niepoprawna lub niezgodna z podanym wzorem strukturalnym:
 - Największe zastrzeżenia budzi nazwa koinicjatora TTMSS, który w pracy został nazwany "*tris(trimetylokrzem)krzemem*", co sugeruje, że centralny atom krzemu musiałby być trójwartościowy, a taki związek nie istnieje. Wzór strukturalny TTMSS jest poprawny i wskazuje, że był to *tris(trimetylokrzem)silan*. Teoretycznie, związek ten można by też nazwać *tris(trimetylokrzem)krzemowodorem*, ale w polskim nazewnictwie przyjęło się nazywanie pochodnych krzemowodoru silanami.
 - Fotosensybilizator SQ8 został nazwany 1,3-bis(4-aminobenzosulfono)skwaryną, podczas gdy jego wzór strukturalny na Rys. 16 wskazuje, że była to 1,3-bis(4-sulfofenyloamino)-skwaryna.
 - Również nazwa koinicjatora NO5 podana jako: heksafluorofosforan N-etoksy-2-metylopirydyniowy nie jest zgodna z jego wzorem pokazanym na Rys.14, w którym nie ma grupy metylowej, więc nie wiadomo czy wzór czy nazwa jest poprawna.
 - Nazwa monomeru EPOX, podana jako "3,4-epoksycykloheksylometylo-3,4-epoksycykloheksanokarboksyłan" jest tylko spolszczeniem jego nazwy angielskiej. Skoro jest to ester,

jego poprawną nazwą byłyby: 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan 3,4-epoksycykloheksylometylu.

Natomiast, zastanawiające jest, dlaczego fotosensybilizatory SQ1-SQ13 nazywane są 1,3-bis-podstawionymi skwarynami, a fotosensybilizatory SQ14-SQ17 2,4-bis-podstawionymi skwarynami. Mam zatem pierwsze zagadnienie do wyjaśnienia na obronie:

Pytanie 1: Proszę o pokazanie na obronie przykładowych wzorów strukturalnych: SQ1 i SQ14 oraz wyjaśnienie skąd się wzięła nazwa 2,4-bis(...)skwaryna w przypadku SQ14, skoro analogiczna struktura SQ1 była nazwana 1,3-bis(...)skwaryną?

Z kolei, błędami w nazewnictwie wielkości fizykochemicznych są:

- Stwierdzenie na stronie 32, że doktorantka zastosowała między innymi światło emitowane przez diodę laserową o maksimum absorpcji 535 nm. Jest oczywiste, że powinno być "maksimum emisji", ponieważ diody laserowe nie absorbują tylko emitują światło.
 - Nazwanie zmian potencjału termodynamicznego dla reakcji przeniesienia elektronu, (których wartości są ujemne) "potencjałem termodynamicznym aktywacji procesu przeniesienia elektronu" (str.51). Z "potencjałem aktywacji" mielibyśmy do czynienia w przypadku wartości dodatnich, ale wówczas przeniesienie elektronu by nie zachodziło z wystarczającą szybkością.
3. *Wzory strukturalne:* W pracy są zamieszczone ok. 184 poprawnie narysowane wzory strukturalne badanych związków chemicznych, obejmujących fotoinicjatory, fotosensybilizatory, koinicjatory i monomery. Doktorantka zamieściła struktury omawianych związków na początku każdego rozdziału, niezależnie od tego czy już były podawane w poprzednich rozdziałach, co czyni tę pracę bardziej przejrzystą, gdyż nie ma potrzeby kartkowania pracy w celu znalezienia struktury któregoś z omawianych składników – struktura jest zawsze zaraz pod tytułem rozdziału. Tylko 3 struktury spośród 184 wzorów zawierają drobne braki lub błędy, co dowodzi, że doktorantka dobrze opanowała umiejętność poprawnego rysowania wzorów chemicznych na podstawie nazw i vice versa. Mianowicie:
- Struktura 1,3-dipodstawionej skwaryny na Rys. 6 jest narysowana w postaci anionu bez podania przeciwjonu (np. X⁻), lub zaznaczenia ładunku dodatniego (np. na R₂, w przypadku zwitterjonu). Samych anionów nie można wyizolować, jako indywidualów chemicznych, więc wzór jest niekompletny.
 - Na Rys. 8 we wzorze DVE-3 zamiast "n" powinno być "3", skoro miał to być divinylowy eter glikolu trietylenowego.
 - Na Schemacie 7 narysowany jest rodnik n-pentyłowy zamiast n-butyłowego.
- Nie są to jednak błędy rażące i każdy chemik może się domyślić poprawnej struktury (o ile w ogóle błąd zauważy).
4. *Skróty myślowe:* Jest to rodzaj błędów, które często występują również w publikacjach naukowych. Błędy takie nie stanowią problemu w przypadku ekspertów w dziedzinie, której dane dzieło dotyczy (tj. eksperci zwykle domyślają się co autor miał na myśli), ale w przypadku zwykłych czytelników, skróty myślowe mogą prowadzić do błędów merytorycznych przy interpretacji treści danego dzieła naukowego. Doktorantka również użyła następujących skrótów myślowych, które mogą prowadzić do niewłaściwej interpretacji:
- Na str.7 jest: "Związki takie jak kamforochinon, tioksanton czy kumaryna to tylko nieliczne przykłady powszechnie stosowanych inicjatorów", a na str.22 doktorantka podaje, że acetofenon należy do fotoinicjatorów I rodzaju. Niepodstawiony acetofenon, ani kumaryna nie są stosowane jako fotoinicjatory. Fotoinicjatorami są niektóre ich pochodne.
 - Na str.26: powinno być: "...przeniesienia atomu wodoru do wzbudzonej pochodnej benzofenonu." oraz: "Redukcja soli jodoniowej przez barwnik we wzbudzonym stanie singletowym...", ponieważ w stanie podstawowym (który w przypadku obojętnych cząsteczek też jest singletem) wymienione reakcje nie zachodzą.

- Definicja energii przejścia E_{00} na stronach 13 i 35 jest nieprecyzyjna. Powinno być: E_{00} - energia przejścia z najniższego poziomu wibracyjnego stanu podstawowego do najniższego poziomu wibracyjnego stanu wzbudzonego – stąd pochodzi "00" w symbolu tej energii.
 - Z kolei, na stronach 42 i 51 doktorantka pisze: "Zaobserwowano liniową zależność czasu życia fluorescencji fotosensybilizatora od stężenia koinicjatora", podczas gdy zależność Sterna-Volmera, do której doktorantka się odnosi, przedstawia zależność odwrotności czasu życia fluorescencji (znormalizowaną względem czasu życia przy zerowym stężeniu wygaszacza) od stężenia wygaszacza, która na Rys.11b jest liniowa. Zatem bezpośrednia zależność czasu życia fluorescencji od stężenia wygaszacza nie może być liniowa.
5. *Wzory i jednostki miary*: W pracy nie ma wielu wzorów fizykochemicznych (tj. są tylko 4), których zapis jest poprawny, pod warunkiem, że występujące w nich wielkości fizyczne są wyrażane w poprawnych jednostkach. Pod każdym wzorem, doktorantka podaje objaśnienia użytych symboli oraz jednostki, w jakich poszczególne wielkości fizyczne powinny być wyrażone, aby wyniki obliczeń były poprawne, co jest bardzo ważne, szczególnie w przypadku, gdy jednostki miary nie dotyczą systemu SI. Niestety, nie wszystkie jednostki są podane poprawnie, co może prowadzić do absurdalnych wyników, jeśli ktoś tego nie zauważy i zastosuje sugerowane jednostki bezpośrednio.
- Równanie (1) jest poprawne pod względem merytorycznym, ale jeśliby bezkrytycznie wstawiać wartości dH/dt w [mW], a wartość H_0 w [kJ mol⁻¹], tak jak jest sugerowane w legendzie do wzoru (1), wówczas wartości szybkości polimeryzacji byłyby zawyżane o 6 rzędów wielkości. Szybkość wydzielania ciepła dH/dt , otrzymywana z DSC, jest zwykle podawana w [mW], ale do równania (1) musi być wstawiana w [W]. Podobnie, wartość H_0 musi być przeliczana na [J mol⁻¹] przed wstawieniem do wzoru. To samo dotyczy równania (2), gdzie doktorantka sugeruje wstawianie ΔH_t w [mJ], co jest niekompatybilne z sugerowaną jednostką H_0 [kJ mol⁻¹].
 - Uproszczona forma równania Rehma-Wellera (równanie 3) jest poprawna, ale tylko wtedy, gdy wartość energii przejścia E_{00} jest wstawiana w [eV]. Wówczas zmiana entalpii swobodnej przeniesienia elektronu (ΔG_{el}) wychodzi również w [eV], co wymaga pomnożenia przez stałą Faradaya, aby otrzymać wynik w tradycyjnych jednostkach [J mol⁻¹]. Natomiast, niepoprawnie jest podana jednostka potencjału utleniania (E_{ox}) i potencjału redukcji (E_{red}), które wyraża się w [V], a nie w [eV], ponieważ [eV] jest jednostką energii, a nie potencjału.
 - Równanie Sterna-Volmera (równanie 4) jest również poprawne, ale sugerowane jednostki już niezupełnie. Mianowicie, skoro sugerowaną jednostką stałej szybkości k_q jest [M⁻¹ s⁻¹], to czas życia stanu wzbudzonego musi być wstawiany w [s], a nie w [ns]), aby można było poprawnie obliczyć stałą k_q na podstawie wartości stałej Sterna-Volmera (K_{sv}).
- Tym niemniej, pomimo błędnie sugerowanych niektórych jednostek, wyniki liczbowe zamieszczone w pracy doktorskiej wskazują, że wartości szybkości polimeryzacji (R_p), stopni konwersji grup funkcyjnych monomeru ($C\%$), zmian energii swobodnej przeniesienia elektronu (ΔG_{el}) oraz stałych szybkości wygaszania fluorescencji (k_q) zostały obliczone poprawnie. To dowodzi, że doktorantka opanowała umiejętność posługiwania się wzorami fizykochemicznymi, przeliczając występujące w nich wielkości fizyczne na odpowiednie jednostki wzajemnie kompatybilne, przed ich wstawieniem do wzoru. Tylko niepotrzebnie wprowadza w błąd czytelników rozprawy doktorskiej, sugerując niewłaściwe jednostki.
6. *Błędy logiczne (sprzeczności)*: Są to błędy merytoryczne, które zwykle powstają przy nadmiernym pośpiechu w pisaniu pracy albo w trakcie zmian wprowadzanych we fragmencie pracy (np. pod wpływem uwag promotora) bez sprawdzenia jak te zmiany wpłynęły na resztę treści pracy. Podczas, gdy błędy edytorskie można pominąć, błędy merytoryczne zawsze muszą być szczegółowo wypunktowane w recenzji pracy doktorskiej, aby doktorantka lub

doktorant nie powielili ich w późniejszych publikacjach, a jeśli wyniki pracy zostały już opublikowane, aby przyszli doktorzy unikali takich błędów w przyszłości. Również w niniejszej rozprawie doktorskiej można znaleźć kilka następujących błędów merytorycznych:

- Na str.26 autorka pisze: "Ustalono, że dla układów kumaryna/sól jodoniowa i kumaryna/N-fenyloglicyna. rodniki inicjujące generowane są w wyniku reakcji zachodzących według mechanizmu redukcyjnego, natomiast w przypadku reakcji barwnika z N-fenyloglicyną mamy do czynienia z sensybilizacją fotoutleniającą." Jest to zdanie nielogiczne, gdyż barwnik (w tym kontekście: pochodna kumaryny) jest donorem elektronu dla soli jodoniowej, natomiast akceptorem elektronu od N-fenyloglicyny. Zatem, według podanych na str.23 definicji, w przypadku układu barwnik/N-fenyloglicyna, mamy do czynienia z fotosensybilizacją fotoredukującą, a w przypadku barwnik/sól jodoniowa z fotosensybilizacją fotoutleniającą.
- Na str.26 jest stwierdzenie: "Na skutek przyłączenia atomu wodoru do rodnika pierwotnego powstają rodniki inicjujące polimeryzację (met)akrylanów." Nieprawda, ponieważ kombinacja atomu wodoru (który też jest rodnikiem) z dowolnym rodnikiem tworzy obojętną cząsteczkę związku chemicznego, a nie rodniki. Podobnie, na str.58 jest stwierdzenie, że: "...rodnik difenylojodoniowy ulega dekompozycji, w wyniku czego powstaje rodnik jodofenyłowy i fenyłowy", podczas gdy na Schemacie 8 jest poprawnie, że z rodnika difenylojodowego powstaje rodnik fenyłowy i obojętna cząsteczka jodobenzenu. Z dekompozycji jednego rodnika nie mogą powstawać dwa inne rodniki.
- Nieprawdą jest również stwierdzenie na str.27, że: "Reakcją następczą było oderwanie atomu wodoru od kationorodnika aminy, co skutkowało utworzeniem rodników aminoalkilowych." To nie było oderwanie atomu wodoru, tylko oderwanie protonu (H^+). Należy rozróżnić poszczególne formy wodoru. Przypomnę: H^+ jest protonem lub kationem wodorowym, H^- jest anionem wodorkowym, natomiast pojedynczy atom wodoru jest rodnikiem $H\cdot$. Zatem oderwanie "atomu wodoru" od kationorodnika prowadziło do kationokarbenu, a nie rodnika. Również stwierdzenie: "W przypadku zastosowania *tris*(3-merkaptopropionianu) trimetylopropanu jako koinicjatora, oderwanie atomu wodoru od tiolowego środka sieciującego z jednoczesnym przeniesieniem elektronu prowadziło do powstania rodnika tyłowego..." nie ma sensu, ponieważ do utworzenia rodnika tyłowego przez oderwanie atomu wodoru, przeniesienie elektronu nie jest potrzebne. Gdyby równocześnie zachodziło przeniesienie elektronu i oderwanie atomu wodoru (czyli oderwanie $H\cdot$) powstałby rodnikokation.
- Na str.41 autorka pisze, że skwaryna SQ2 charakteryzowała się intensywnym pasmem fluorescencji, a w następnym zdaniu jest podane, że wydajność kwantowa fluorescencji tego barwnika wynosiła $34.5 \cdot 10^{-4}$. Fluorescencję o wydajności kwantowej rzędu 0.0035 raczej bym nie nazywał "intensywną".
- Na str.42 jest stwierdzenie, że: "Wygaszanie wzbudzonego stanu singletowego 1,3-bis(aryloamino)skwaryny zachodziło najszybciej w obecności tetrafluoroboranu N-metoksy-4-fenylopirydyniowego (NO)", a następnie doktorantka podaje wartości stałych wygaszania (k_q) dla wygaszaczy B2 ($k_q = 8.19 \cdot 10^{10} M^{-1} s^{-1}$), I1 ($k_q = 6.89 \cdot 10^{10} M^{-1} s^{-1}$) i NO ($k_q = 5.69 \cdot 10^{10} M^{-1} s^{-1}$), gdzie stała szybkości wygaszania dla NO jest najmniejsza.
- Na str.48 doktorantka pisze: "Wraz ze wzrostem stężenia koinicjatora następował stopniowy wzrost szybkości polimeryzacji oraz stopnia konwersji monomeru. Po osiągnięciu maksimum obserwowano niewielki spadek tych wartości, co można przypisać takim czynnikiem jak:
 - zużycie fotoinicjatora w trakcie reakcji
 - zwiększenie lepkości układu w wyniku stopniowego tworzenia się polimeru
 - wygaszanie wolnych rodników"

Ta dyskusja jest kontrowersyjna, ponieważ szybkość generowania rodników wzrasta ze wzrostem stężenia układu inicjującego (w tym przypadku koinicjatora), więc przy wyższych stężeniach koinicjatora układ polimeryzujący wcześniej osiąga maksymalny stopień konwersji, nie zużywając procentowo więcej koinicjatora niż przy powolnej polimeryzacji. Zwiększenie lepkości układu zachodzi podobnie w miarę postępu polimeryzacji, niezależnie od stężenia koinicjatora (tyle, że z różną szybkością), a dla tych samych konwersji lepkość układu polimeryzującego jest praktycznie taka sama. Natomiast, wzrost szybkości polimeryzacji ze wzrostem stężenia koinicjatora generuje wyższą maksymalną temperaturę układu, ze względu na wzrost szybkości wydzielania ciepła polimeryzacji przy takiej samej szybkości jego rozpraszania, co przyczynia się do większej konwersji monomeru zanim układ się zestali i wszelkie reakcje zostaną zahamowane. Z kolei, spadek maksymalnej szybkości polimeryzacji i stopnia konwersji powyżej pewnego krytycznego stężenia koinicjatora może być wynikiem efektu filtru wewnętrznego pochodzącego od koinicjatora w zakresie UV, gdzie ten koinicjator absorbuje. Ze względu na to, że do naświetlania stosowano źródło światła szerokopasmowe (UV-Vis, z dużym udziałem UV), przy dużych stężeniach koinicjatora, zakres UV, w którym fotosensybilizator też częściowo absorbuje, był po prostu blokowany przez koinicjator, co zmniejszało efektywność generowania stanów wzbudzonych fotosensybilizatora.

Pytanie 2: Natomiast, proszę aby na obronie doktorantka wyjaśniła, co miała na myśli pisząc o "wygaszaniu" wolnych rodników, ponieważ wolne rodniki inicjujące polimeryzację monomeru nie są w stanie wzbudzonym, a pisząc o wygaszaniu należałoby podać co było wygaszaczem."

7. *Powielanie cudzych błędów:* Nie wszystko, co jest opublikowane w literaturze naukowej, jest prawdziwe. Nawet w renomowanych czasopismach naukowych zdarzają się błędy merytoryczne lub nawet kompletne bzdury, które zostały przeoczone przez recenzentów albo opublikowane pomimo krytycznych uwag recenzentów (istnieją nawet czasopisma, głównie typu "open access", które publikują wszystko jak leci, a recenzje są tylko formalnością). W pracy doktorskiej nie powinno się powielać bezkrytycznie cudzych błędów lub cytować niewiarygodnych danych, ponieważ może to prowadzić do absurdów. Również doktorantka padła ofiarą opublikowanych cudzych błędów, zakładając, że opublikowana reakcja 2 w odnośniku [144] jest poprawna i starając się ją wyjaśnić po swojemu. Mianowicie, na przełomie stron 26/27 jest stwierdzenie: "Redukcja soli jodoniowej przez barwnik w stanie singletowym skutkowałą utworzeniem rodnika metylofenylowego, który ulegał dekompozycji dając rodniki fenylowe inicjujące polimeryzację.", co jest oczywistą bzdurą, której nie ma nawet w cytowanym artykule źródłowym. W odnośniku [144] autorzy opublikowali, że w wyniku rozpadu rodnika $(\text{MePh})_2\text{I}\cdot$, czyli rodnika di(metylofenylo)jodowego (nie "rodnika metylofenylowego") powstaje jodotoluen (MePhI) oraz rodnik fenylowy $(\text{Ph}\cdot)$, co nie ma sensu, ponieważ oprócz jodotoluenu powstawać może jedynie rodnik metylofenylowy $(\text{MePh}\cdot)$, a nie fenylowy $(\text{Ph}\cdot)$.

Z kolei, przykładem zacytowania niewiarygodnych danych jest stwierdzenie na str.26, że: "Osiągnięto maksymalny stopień przereagowania grup reaktywnych TMPTA na poziomie 94%...", co jest niemożliwe ze względów sterycznych. Jest ogólnie znane, że TMPTA polimeryzuje nie dalej niż do ok. 70% konwersji grup akrylowych, ale na etapie pisania rozprawy doktorskiej, doktorantka mogła tego nie wiedzieć.

8. *Niezgodności z cytowaną literaturą:* Błędy tego typu pojawiają się zwykle w przeglądach literaturowych, gdy autorzy przeglądu zmieniają akronimy stosowane w oryginalnych artykułach na inne lub zmieniają ich kolejność. Również doktorantka popełniła taki błąd. Mianowicie, na Rys.7, akronimy koinicjatorów OPPIP i OPPIA są zamienione miejscami w stosunku do zamieszczonych wzorów, oraz skrótów używanych przez oryginalnych autorów w odnośniku [185]. W oryginalnym artykule, końcówka "P" w OPPIP odpowiadała heksafluorofosforanowi, natomiast końcówka "A" w OPPIA heksafluoroantymonianowi.

W rezultacie przestawienia kolejności akronimów na Rys.7, na stronie 30 pojawiło się stwierdzenie: "Ustalono, że reaktywność soli wzrasta w kierunku: OPPIA < OPPIP < OPPIT.", które sugeruje, że najbardziej reaktywny jest toluenosulfonian (OPPIT), a według oznaczeń doktorantki, najmniej reaktywny byłby hexafluorofosforan, co jest nielogiczne i niezgodne z odnośnikiem [185], gdzie wykazano, że najbardziej reaktywny jest heksafluoroantymonian.

9. *Cytowania artykułów źródłowych:* W pracy jest poprawnie cytowane 198 odnośników literaturowych. Odnośniki te są cytowane w sposób jednolity, a ich numeracja jest poprawna i zgodna z treścią pracy, co wskazuje, że doktorantka opanowała umiejętność cytowania literatury naukowej. Zauważyłem jedynie drobną niezgodność w tytule cytowanego odnośnika [192], gdzie jest: "dyes", a w oryginale było "dyads", czyli doktorantka poprawiła błąd w tytule oryginalnego artykułu. Tytuł artykułu i nazwiska autorów, to jedyne elementy, których przy cytowaniu nie powinno się zmieniać, nawet, jeśli oryginalni autorzy popełnili błąd.
10. *Błędy techniki eksperymentalnej:* Wyniki eksperymentalne zamieszczone w rozprawie doktorskiej oraz uzyskane trendy wskazują, że badania zostały wykonane starannie, bez istotnych uchybień, które by podważały ich wiarygodność. Jednak w kilku przypadkach, na krzywych kinetycznych zależności strumienia wydzielonego ciepła polimeryzacji od czasu naświetlania, otrzymanych z badań metodą Foto-DSC (np. na Rys. 12), można zaobserwować płaskie plateau w pobliżu maksimum. Płaski odcinek na krzywych photo-DSC zwykle wskazuje, że grubość próbki była zbyt duża w stosunku do stężenia fotoinicjatora (albo wzięto zbyt dużą naważkę kompozycji). W rezultacie w obrębie plateau polimeryzacja przebiegała w sposób tłokowy, gdzie granica faz pomiędzy ciekłym monomerem i stałym polimerem przesuwała się w miarę wybielania fotosensybilizatora. W przypadku względnych porównań efektywności fotoinicjacji układów inicjujących ulegających wybieleniu, czyli wszystkich układów badanych w niniejszej pracy, taki przebieg fotopolimeryzacji nie przeszkadza, ale warto zwrócić uwagę, aby w przyszłości, w przypadku badań układów inicjujących, które nie będą ulegały wybieleniu, stężenie składników absorbujących światło lub grubość próbki nie były zbyt duże, gdyż może to prowadzić do zaniżonych konwersji monomeru.
11. *Inne nieścisłości:*
- Druga reakcja na Schemacie 8 sugeruje powstawanie excypleksu pomiędzy skwaryną SQ1 i podstawioną solą difenylojodoniową, natomiast doktorantka nie przedstawia żadnego dowodu, że taki excypleks rzeczywiście powstaje. Mam zatem następujące pytanie:
- Pytanie 3:** Czy zmierzyła Pani widmo fluorescencyjne SQ1 w obecności soli jodoniowej i czy zaobserwowała Pani powstawanie drugiego, długofalowego pasma emisyjnego, oprócz pasma charakterystycznego dla emisji samej skwaryny SQ1, co wskazywałoby na powstawanie excypleksu?
- Zastrzeżenia może również budzić trzecia reakcja na Schemacie 8, która sugeruje, że w wyniku przeniesienia elektronu pomiędzy skwaryną SQ1 i podstawionym kationem difenylojodoniowym powstaje podstawiony rodnik difenylojodowy jako produkt przejściowy (czyli produkt z minimum energii na ścieżce reakcji), podczas gdy taki rodnik wcale nie musi istnieć. Reakcja może zachodzić bezpośrednio od substratów (tj. SQ1* i kationu jodoniowego) do produktów (tj. jodobenzenu, rodnika fenyłowego i rodnikokationu SQ1⁺·) poprzez stan przejściowy, który niekoniecznie musi przypominać rodnik difenylojodowy. Mam zatem kolejne pytanie:
- Pytanie 4:** Czy podczas przeglądu literatury spotkała się Pani z jakimś dowodem eksperymentalnym lub obliczeniowym, że rzeczywiście może powstać rodnik difenylojodowy jako produkt przejściowy (*ang*: intermediate)?
- Analogiczne wątpliwości dotyczą sugestii powstawania excypleksu SQ1 z anionem n-butylotrifenyloboranowym oraz rodnika n-butylotrifenyloboranowego, ponieważ bor jest w drugim wierszu układu okresowego i nie posiada orbitali *d*, gdzie niesparowany elektron mógłby się zmieścić.

- Na str.59 jest pewna niezgodność trendu w Tabeli 6 pomiędzy danymi eksperymentalnymi maksymalnej szybkości polimeryzacji (R_p) i konwersji ($C\%$) w układzie SQ1/TTMSS. Mianowicie, ze wzrostem stężenia koinicjatora TTMSS konwersja monomeru wzrasta, zgodnie z oczekiwaniami, podczas gdy R_p maleje, co jest niezgodne z wynikami konwersji. Prawdopodobnie dane szybkości polimeryzacji były przestawione miejscami.
- W końcu, na str.60 doktorantka pisze, że efektywność inicjowania polimeryzacji przez układy trójskładnikowe SQ1/TTMSS/B2 oraz SQ1/TTMSS/I2 była podobna (słusznie), a potem dodaje w nawiasie, że stopień konwersji wynosił 18-30%, podczas gdy w Tabeli 6 jest podane, że stopnie konwersji dla w/w systemów inicjujących wynosiły odpowiednio: 29.2% i 28.49% (tj. nie wiadomo skąd się wzięło te 18%).

Przedstawione powyżej błędy i nieściłości są nieliczne jak na objętość pracy i nie są to grube błędy merytoryczne, które by podważały wiarygodność prezentowanych wyników badań lub pomniejszały merytoryczną wartość pracy, jako całości. Jako całość, praca jest na wysokim poziomie naukowym i dowodzi dojrzałości doktorantki do prowadzenia samodzielnych badań naukowych. W mojej ocenie, błędy te wynikają raczej z braku doświadczenia naukowego doktorantki, co na etapie realizacji pracy doktorskiej jest naturalne, oraz częściowo z nieprzywiązywania wystarczającej uwagi do szczegółów, którą to umiejętność nabywa się z wiekiem.

Doktorantka w pełni zrealizowała zaplanowany cel pracy, a uzyskane wyniki rokują ich praktyczne zastosowanie. Ponadto, niewątpliwą zaletą niniejszej rozprawy doktorskiej jest duża staranność autorki w opracowywaniu wyników doświadczalnych, poprawnie prowadzona dyskusja (za wyjątkiem wyżej wymienionych błędów i nieściłości) oraz poprawne wnioski, do których nie mam żadnych zastrzeżeń. Wyniki badań są poprawnie zaprezentowane w formie graficznej na 21 rysunkach oraz w formie liczbowej w 7 tabelach. Dodatkowo, w pracy są zamieszczone 3 schematy, na których doktorantka proponuje logiczne mechanizmy inicjacji polimeryzacji przez badane układy inicjujące. Obiekty te są przedstawione w sposób czytelny i przejrzysty, a prezentowane wyniki nie budzą istotnych zastrzeżeń, co dowodzi, że doktorantka dobrze opanowała nie tylko umiejętność pracy doświadczalnej, ale również umiejętność poprawnego opracowywania uzyskiwanych wyników i ich prezentacji w formie dzieł naukowych takich jak rozprawa doktorska lub publikacje naukowe. Owocem tych umiejętności jest jej dotychczasowy dorobek naukowy, który obejmuje 13 publikacji naukowych, których jej współautorką, o łącznym współczynniku wpływu ponad 51, 3 zgłoszenia patentowe, liczne udziały w konferencjach naukowych i projektach badawczych oraz nagrody i wyróżnienia, których pełny wykaz jest zamieszczony na końcu rozprawy doktorskiej (po bibliografii).

Reasumując, w moim przekonaniu, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim, zgodnie z ustawą: Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018r (Dz.U. 2018 poz. 1668) z późniejszymi zmianami. Zatem, wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Alicji Balcerak-Woźniak do dalszych etapów postępowania doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę wysoką staranność doktorantki w przygotowaniu rozprawy oraz jej duży dotychczasowy dorobek naukowy uzyskany w trakcie realizacji badań, wnoszę o wyróżnienie tej pracy.

Z wyrazami uznania,



Prof. dr hab. inż. Roman Popielarz