

dr hab. inż. Agnieszka Kowalczyk, prof. ZUT
e-mail: agnieszka.kowalczyk@zut.edu.pl
tel. (91) 449 46 84

Szczecin 22.11.2023 r.

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”

Mgr inż. Alicja Balcerak-Woźniak wykonała rozprawę doktorską na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich pod kierunkiem dr hab. inż. Janiny Kabatc-Borecz, prof. PB jako promotora. Tematyka rozprawy doktorskiej wpisuje się w ciągle aktualny nurt badań naukowy nad procesami polimeryzacji inicjowanymi fotochemicznie, w kontekście wykorzystania nowej grupy systemów inicjujących ten proces, a mianowicie barwników skwarynowych jako fotosensybilizatorów. Biorąc pod uwagę potencjalne zastosowania nowych układów inicjujących jako fotosensybilizatory w ogniwach słonecznych, w terapii fotodynamicznej lub fotochemiczne sensory molekularne, wybrany obszar badawczy jest interesujący i wart podjęcia badań. Ponadto wpisuje się bardzo dobrze w najnowsze trendy naukowe.

Celem rozprawy była synteza nowych systemów inicjujących polimeryzację rodnikową akrylanów w zakresie światła widzialnego UV-Vis, mianowicie pochodnych kwasu kwadratowego (tj. 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu). Na pracę doktorską składa się cykl siedmiu monotematycznych publikacji wydanych w latach 2016-2022 wraz z przewodnikiem, wśród nich aż sześć to artykuły w czasopismach międzynarodowych o dużym zasięgu i wysokich wskaźnikach IF (od 2,58 do 5,58), z których cztery są wysoko punktowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki (140 i 100 pkt). Są to publikacje wieloautorskie (od 3 do

7 autorów), w których jednak Doktorantka jest współautorem korespondencyjnym tylko raz w pracy [A6] (dodatkowo praca ta była finansowana ze źródeł dla doktorantów innej Szkoły Doktorskiej), a w 3 artykułach jest pierwszym autorem. W moim odczuciu, przy wyborze takiej formy rozprawy doktorskiej wypadałoby, aby doktorant był przynajmniej raz samodzielny autorem korespondencyjnym. Udział w przygotowaniu manuskryptów mgr inż. Balcerak-Woźniak polegał na syntezie wybranych soli N-alkoksypirydyniowych, pochodnych 2-aminobenzotiazolu, jednego fotosensibilizatora, tj. (1,3-bis(4-bromofeniloamino)skwaryny; oznaczanego w pracy jako SQ2) oraz dwóch kompleksów difluoroboranowych barwników skawrynowych SQ1 i SQ2. Chociaż na str. 37 napisano, że otrzymano 17 barwników skwarynowych (w tym aż 13 nowych zawierających ugrupowania -N=C- oraz -HN-C-) to widocznie omyłkowo nie ujęto wykonawcy pozostałych syntez w oświadczeniach współautorów ani Doktorantki. Integralną częścią rozprawy doktorskiej na podstawie cyklu publikacji są oświadczenia, tak więc powinny być uważnie przygotowane. Poza syntezami związków organicznych, udział Doktorantki w przygotowaniu artykułów polegał na charakterystyce fizykochemicznej uzyskanych związków (potwierdzenie struktur techniką NMR), badaniu właściwości solwatochromowych sensybilizatorów, badaniu procesów fotowycielania barwników, wyznaczaniu potencjałów utleniania i redukcji składników, przeprowadzeniu i analizie badań kinetyki fotopolimeryzacji wybranych akrylanów. Ponadto Doktorantka przygotowywała oryginalne wersje niektórych manuskryptu i brała udział w ich redagowaniu. Wskazuje to, że udział Pani mgr inż. Alicji Balcerak-Woźniak w pracach składających się na rozprawę doktorską był znaczący. Na końcu rozprawy doktorskiej znajdują się stosowne oświadczenia współautorów o wkładzie w poszczególne prace. Tutaj mam pewne wątpliwości. Przykładowo oświadczenie dwóch doktorantek do pracy [A2] jest właściwie tożsame. Nasuwa się więc pytanie, wyniki której rozprawy doktorskiej opisuje ta praca. W pracy [A5] dwie Panie badały kinetykę fotopolimeryzacji monomeru sieciującego, a w pracy [A1] aż trzy, chociaż może to zrobić jedna osoba. Gdyby udział w poszczególnych artykułach był określony procentowo, łatwiej byłoby to ocenić. Niemniej należy uznać ważną rolę Doktorantki w przygotowaniu artykułów i podkreślić jej umiejętności pracy zespołowej.

Działalność naukowa Pani mgr inż. Alicji Balcerak-Woźniak obejmuje ponadto współautorstwo 6 artykułów z IF, 3 monografii pokonferencyjnych w języku polskim, a także prezentację wyników w formie referatów (3) i czterech posterów na krajowych konferencjach naukowych oraz jednej wirtualnej konferencji zagranicznej. Doktorantka jest także współautorką trzech zgłoszeń patentowych. Wydaje się, że jedno z nich dotyczy opracowanych w ramach doktoratu systemów inicjujących, chociaż nie zostało to nigdzie zaznaczone. Pani

Alicja Balcerak-Woźniak brała także udział w dwóch projektach (Opus 6 i Lider X) jako wykonawca. Odbyła także dwa staże naukowe. Ponadto jest laureatką dwóch nagród zespołowych za wynalazek. Całość dorobku naukowego Doktorantki świadczy o jej bardzo dużej aktywności naukowej.

Rozprawa liczy ok. 220 stron, przy czym 78 to przewodnik po publikacjach, na który składa się Wprowadzenie, Część literaturowa, Część doświadczalna wraz z omówieniem wyników badań, a także Podsumowanie, spis literatury i dwa Streszczenia (w języku polskim oraz angielskim). Dalej Autorka zestawiała swój dorobek naukowy i co najważniejsze kopie publikacji naukowych stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej i stosowne oświadczenia własne i współautorów. W tym miejscu pragnę podkreślić, że sposób prezentacji pracy, jej układ a także szata graficzna są bardzo przemyślane i spójne.

W Części teoretycznej, która stanowi część literaturową pracy (17 stron) Autorka w sposób uporządkowany przedstawiła najważniejsze informacje z tematyki doktoratu, tj. fotopolimeryzacji (z uwzględnieniem polimeryzacji rodnikowej), barwnikowych układów fotoinicjujących z najnowszymi osiągnięciami w tej dziedzinie oraz charakterystykę pochodnych 3,4-dihydroksybut-3-eno-1,2-dionu. Ta część pracy poparta jest licznymi publikacjami (126 poz.) i bardzo dobrze wprowadza czytelnika w dalszą część dysertacji. Dalej, znajduje się Część doświadczalna, która rozpoczyna się przedstawieniem materiałów stosowanych w pracy i metod badawczych. Uważam to za dobry pomysł (nie zawsze spotykany w pracach doktorskich pisanych na podstawie cyklu publikacji). Następnie na 34 stronach Autorka przedstawiła wyniki swoich badań wraz z podsumowaniem. Należy zaznaczyć, że tekst napisany jest z użyciem interlinii 1. Doktorantka przedstawiła sposób syntezy barwników skwarynowych, zaznaczając, iż oparty jest na procedurach zaproponowanych przez innych naukowców. Jasno zaznaczyła, że spośród 17 barwników skwarynowych, aż 13 to nowe 1,3-dipodstawione pochodne kwasu kwadratowego posiadające ugrupowania dotychczas nieopisane w literaturze. Przedstawiła struktury chemiczne fotosensybilizatorów, koinicjatorów i monomerów. W tym miejscu podkreślę, iż szata graficzna całej pracy jest bardzo bogata i przejrzysta. Doktorantka podzieliła zakres prowadzonych badań na cztery główne działy, tj. 1) pochodne 1,3-bis(akryloamino)skwaryny jako fotosensybilizatory, 2) barwniki skwarynowe z ugrupowaniem 2-aminobenzotiazolu, 3) barwniki skwarynowe z ugrupowaniem 2,4-dimetylopirolu oraz 4) porównanie efektywności inicjowania fotopolimeryzacji nowych systemów z tymi komercyjnymi. Autorka wyróżniła także dwuskładnikowe i trójskładnikowe systemy inicjujące, w zależności od rodzaju koinicjatora. Poszczególne podrozdziały odnoszą się do konkretnych publikacji. Warto zauważyć, że

Doktorantka opisując najważniejsze wyniki poszczególnych artykułów nawiązuje do tych z poprzednich, argumentując podjęcie kolejnych badań. Trzeba przyznać, że opis wyników badań jest bardzo starannie przygotowany pod względem merytorycznym i wyjątkowo dojrzały, jak na pracę młodego naukowca, co oczywiście jest powiązane ze wsparciem Pani Promotor, która ma wieloletnie i bogate doświadczeniem naukowe i publikacyjne z zakresu m.in. syntezy i charakterystyki fotoinicjatorów. Opis wyników badań polega głównie na analizie wyników badań kinetyki fotopolimeryzacji na podstawie analizy foto-DSC i ich powiązaniu z właściwościami elektrochemicznymi (potencjałami utleniania i redukcji otrzymanych związków), wynikami pomiarów czasów życia fluorescencji a także zaproponowaniem mechanizmu fotoinicjacji za pomocą laserowej fotolizy błyskowej. Sama zaś charakterystyka fotoinicjatorów opisana jest w poszczególnych artykułach. Przyjęty więc sposób prezentacji wyników badań bardzo dobrze oddaje cel pracy, którym było określenie parametrów kinetycznych i termodynamicznych procesu fotopolimeryzacji monomerów akrylanowych. Nie mam uwag merytorycznych do rozprawy doktorskiej, a jedynie kilka zapytań i uwag, które wynikają z ciekawości zakresem pracy oraz z obowiązku recenzenta. Przedstawiam je poniżej:

1) W pracy doktorskiej badała Pani proces fotopolimeryzacji rodnikowej akrylanów. Wiadomo, że kompozycje fotoutwardzalne, w zależności od docelowego zastosowania, przeważnie składają się z kilku komponentów. Rzadko kiedy głównym komponentem jest monomer sieciujący o dużej funkcjonalności. Proszę o umotywowanie wyboru triakrylanu trimetylolopropanu, jako głównego składnika kompozycji fotoutwardzalnej. Wiadomo, że w przypadku monomerów o wyższej funkcjonalności proces fotopolimeryzacji zachodzi szybciej i szybko dochodzi do żelowania układu, stąd mniejsze wartości konwersji wiązań podwójnych. Rzeczywiście w wynikach pracy przedstawiała Pani niskie konwersje monomeru TMPTA (nawet kilka procent do ok. 50%). Czy nie lepiej byłoby przeprowadzić badania z użyciem monomeru o $f=2$, aby w rozważaniach na temat przebiegu procesu uniknąć problemu wpływu struktury chemicznej monomeru?

2) Na str. 41 napisano, iż „Skwaryna SQ2 wykazywała tendencję do pozostawania w formie monomerycznej nawet w dużym stężeniu? Co to oznacza?

3) Czy rzeczywiście osiągnięciem jest uzyskanie konwersji 7-47% „już” po 10 min naświetlania? (str. 47). Na podstawie sformułowanego celu pracy wydaje się, że oczekuje się lepszych rezultatów.

4) W większości prac badania kinetyki procesu fotopolimeryzacji prowadzono przy natężeniu promieniowania 30 mW/cm^2 , w dwóch pracach przy 50 mW/cm^2 . Czy prowadzono badania

wpływu natężenia promieniowania na przebieg procesu z nowymi systemami inicjującymi?
Dlaczego właśnie takie natężenie promieniowania UV zastosowano?

5) Na str. 53 stwierdzono, że „nowe bimolekularne fotoinicjatory mogą być stosowane do inicjowania polimeryzacji rodnikowej akrylanów i stanowić alternatywę dla komercyjnych fotoinicjatorów, takich jak (...) TPO i (...) BAPO”. Na jakiej podstawie takie twierdzenie? Czy prowadziła Pani stosowane badania?

6) Na str. 56 stwierdzono, że „pomimo zastosowania 2-2,5 razy niższego stężenia koinicjatorów, trójskładnikowe układy fotoinicjujące wykazywały większą efektywność inicjowania polimeryzacji akrylanu w porównaniu z fotoinicjatorami bimolekularnymi”. Proszę o wskazanie zalet (i wad) stosowania wieloskładnikowych układów fotoinicjujących w porównaniu do komercyjnie dostępnych. Czy warto, biorąc pod uwagę koszt systemu inicjującego i jego ograniczoną rozpuszczalność, podążać w kierunku systemów trójskładnikowych?

7) W pracy [A5] jako jeden z koinicjatorów stosowano związek o akronimie TTMSS, który nazwano *tris(trimetylokrzemo)krzem*, wydaje się, że poprawną nazwą jest *tris(trimetylosililo)silan*. W pracy tej wskazano też, iż zastosowanie jako koinicjatora związku krzemorganicznego (TTMSS) wpłynie korzystnie na ograniczenie inhibicji tlenowej podczas procesu fotopolimeryzacji TMPTA. W związku z tym, czy potwierdzono to analizą foto-DSC w atmosferze powietrza?

8) Na str. 64 w podpisie rysunku 24 błędnie zamieszczono informację o natężeniu promieniowania wynoszącym 30 mW/cm^2 , gdyż w artykule [A6] wskazano, że było to 50 mW/cm^2 .

9) Na str. 64 w podsumowaniu pracy [A6] Doktorantka stwierdza, iż konieczna jest modyfikacja składu fotoinicjatora w celu uzyskania wyższego stopnia przereagowania wiązań podwójnych w monomerze (uzyskano jedynie 23-35%). Jednak w kolejnej pracy [A7] wyniki były jeszcze niższe (ok. 7%) po naświetlaniu prowadzonym ok. 35 min. W pracy [A7] testowano fotosensybilizatory, których maksima absorpcji zlokalizowane były od ok. 550-570 nm, tj. poza zakresem stosowanego w aparacie foto-DSC źródła światła. Czy prowadzono próby fotopolimeryzacji otrzymanych kompozycji w innych warunkach jak tylko w celi aparatu foto-DSC oraz przy użyciu innych źródeł światła?

Powyższe uwagi mają jedynie charakter formalny i nie wpływają na moją pozytywną ocenę tej pracy. Wykazano bowiem, iż barwniki skwarynowe w połączeniu z różnymi koinicjatorami, jak sól boranowa, sole jodoniowe, sole N-alkoksoniowe, *tris(trimetylosililo)silan* oraz N-winylokarbazol mogą być stosowane jako fotosensybilizatory

w procesach polimeryzacji akrylanów inicjowanych światłem widzialnym. Docenić należy dogłębną analizę wyników badań wraz z zaproponowanymi mechanizmami inicjacji polimeryzacji rodnikowej przez dwuskładnikowe (str. 46) oraz trójskładnikowe (str. 61) nowe układy fotoinicjujące.

Wnioski końcowe

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa doktorska p. mgr inż. Alicji Balcerak-Woźniak stanowi istotny wkład w badania nad nowymi systemami inicjującymi fotopolimeryzacją monomerów akrylanowych. Doktorantka wykazała się umiejętnościami prowadzenia syntez związków organicznych oraz ich charakterystyki fizykochemicznej, spektroskopowej oraz elektrochemicznej. Ponadto potrafi badać i analizować przebieg procesów fotopolimeryzacji w układach wieloskładnikowych.

Podsumowując, przedstawioną rozprawę doktorską oceniam bardzo **pozytywnie** i stwierdzam, że spełnia ustawowe wymagania do nadania stopnia doktora określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity w Dz.U. 2017 poz. 1789) oraz Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. (Dz.U. 2018 poz. 261), zatem zwracam się do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich o dopuszczenie mgr inż. Alicji Balcerak-Woźniak do dalszych etapów przewodu doktorskiego i **wyróżnienie pracy**, ze względu na zakres prowadzonych badań, ważność tematyki oraz publikacje wyników w siedmiu artykułach.

*Agnieszka
Kasatkayh*