



Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

Lublin, 22.03.2023r.

Recenzja
rozprawy doktorskiej
mgr Karoliny Anny Kowalewskiej

pt. **„Reakcje polikondensacji prowadzone na spolaryzowanych granicach fazowych typu ciecz – ciecz”**

Praca została wykonana w ramach studiów doktoranckich pod kierunkiem dra hab. Łukasza Półtoraka, prof. UŁ jako promotora oraz dr Karoliny Kwaczyński jako promotora pomocniczego i przedstawiona Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego.

Systemy używane obecnie do prowadzenia badań elektroanalitycznych zwykle kojarzą się z elektrodami stałymi (np. elektrody wykonane z materiałów węglowych lub metali szlachetnych) oraz elektrodami jonowymiennymi. Należy jednak zauważyć, że również w elektrochemii poszukuje się takich rozwiązań, które mogą być pomocne w rozwiązywaniu trudnych bądź nawet niemożliwych do uzyskania innymi metodami kwestii naukowych.

Układy bazujące na ITIES (*the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions*) wydają się być doskonałą alternatywą dla elektrod stałych stosowanych w elektrochemii, ponieważ zjawiska na nich zachodzące dla większości przypadków mają charakter czysto jonowy. ITIES cechuje szereg unikalnych właściwości. Granice fazowe typu ciecz-ciecz są: (i) wolne od defektów międzyfazowych, (ii) ulegają





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

„samonaprawieniu” w wyniku zarysowania, (iii) mogą przyjmować kształt zastosowanego nośnika oraz (iv) mogą być badane wszystkimi dostępnymi technikami elektrochemicznymi.

Selektywność metody warunkuje różnica hydrofilowości/hydrofobowości pomiędzy wybranym analitem a potencjalną substancją interferującą. Systemy te można traktować jako komplementarne do tradycyjnych układów elektroanalitycznych ponieważ np. oznaczanie związków nieaktywnych na elektrodach stałych jest możliwe z wykorzystaniem miękkich granic fazowych typu ciecz-ciecz.

Istotne jest również to, że granica utworzona pomiędzy dwoma niemieszającymi się ze sobą roztworami/cieczami może mieć wymiar makroskopowy lub może ulec miniaturyzacji osiągając wymiary mikro/nanometryczne. Zminiaturyzowane granice cieczowe pozwalają na zwiększenie stabilności mechanicznej układów cieczowych, ograniczenie zużycia odczynników chemicznych oraz wyznaczenie nowych kierunków potencjalnych zastosowań opracowanych platform (np. tworzenie czujników elektrochemicznych).

Tematyka badawcza rozprawy doktorskiej Pani mgr Karoliny Anny Kowalewskiej bardzo dobrze wpisuje się we wspomniany powyżej nurt poszukiwania i otrzymywania nowych rozwiązań w badaniach elektrochemicznych.

Dotyczy ona badań i analizy reakcji polikondensacji międzyfazowej kontrolowanych elektrochemicznie na spolaryzowanych granicach fazowych typu ciecz – ciecz, tworzeniu materiałów poliamidowych na ITIES, modyfikacji granicy fazowej ciecz – ciecz jak i materiałów poliamidowych nanocząstkami metalicznymi oraz przeprowadzenia charakterystyki uzyskanych produktów reakcji przy użyciu różnych metod spektroskopowych i mikroskopowych.

Spolaryzowane granice fazowe typu ciecz – ciecz są obiecującą alternatywą oraz miejscem syntezy materiałów poliamidowych. Z uwagi na szerokie spektrum prowadzenia badań





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

zarówno w skali makro-, mikro- jak i nano-skopowej możliwe było gruntowne przebadanie reakcji polikondensacji międzyfazowej zachodzącej w warunkach kontrolowanych elektrochemicznie. Modyfikując ITIES poliamidami możliwe jest nadanie uzyskiwanym materiałom jak i granicom fazowym typu ciecz-ciecz nowych cech i właściwości.

Recenzowana rozprawa doktorska oparta jest na cyklu czterech monotematycznych publikacji naukowych, które ukazały się w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej (*Electrochemistry Communications, Analyst, Materials, ChemElectroChem*) oraz jednej publikacji wydanej w repozytorium Zenodo. We wszystkich pracach pierwszym Autorem jest Doktorantka a jej udział w ich powstaniu jest dominujący. Deklarowany zakres merytoryczny jest bardzo szeroki i dotyczy opracowania koncepcji i metodologii, przeprowadzenia badań, analizy wyników oraz napisania oryginalnej wersji manuskryptów. Sumaryczny współczynnik wpływu (*Impact Factor*) tych publikacji wynosi 17,745, co daje wysoki średni IF przypadający na jedną pracę równy 4,436, natomiast sumaryczna wartość punktów ministerialnych jest równa 440. Biorąc powyższe fakty pod uwagę, stwierdzam, że Doktorantka wykazała się dużą aktywnością na wszystkich etapach badań, co świadczy o jej dużej samodzielności i szerokiej wiedzy w zakresie podjętego tematu badawczego.

Teksty publikacji naukowych wchodzące w skład rozprawy doktorskiej zostały poprzedzone częścią opisową liczącą 66 stron. Rozpoczyna się ona od *streszczenia* w języku angielskim oraz *listą skrótów*. Następnie przedstawiono tematykę badawczą, poprawnie sformułowano pięć hipotez oraz wskazano na główny cel doktoratu. *Studia literaturowe* przedstawione na 6 stronach oparto o 26 pozycji bibliograficznych. Zawierają one wstęp do elektrochemii granic fazowych typu ciecz – ciecz, charakterystykę zjawisk zachodzących na spolaryzowanej granicy cieczowej oraz opis modyfikacji granic fazowych typu ciecz – ciecz z konkretnymi przykładami literaturowymi.



Ta część pracy napisana jest w sposób logiczny, a podział na kolejne rozdziały zapewnił przejrzystość przedstawionych zagadnień. Chcę jednak zwrócić uwagę na dosyć ogólnikowe podejście do zagadnienia co może wiązać się z niedostatecznym wprowadzeniem czytelnika w tematykę badawczą.

W kolejnej części rozprawy Autorka opisuje stosowaną aparaturę i techniki pomiarowe. Ta część dysertacji wskazuje na szeroki zakres badań eksperymentalnych oraz dosyć bogate spektrum technik, które to umożliwiły realizację założonego celu badawczego.

Część eksperymentalna, podzielona na 5 głównych rozdziałów dedykowana jest kolejno postawionym hipotezom badawczym. Dotyczą one: syntezy Nylonu-6,6 na spolaryzowanych granicach fazowych typu ciecz – ciecz, modyfikacji Nylonu-6,6 nanocząstkami na bazie srebra przy zastosowaniu układu ITIES, charakterystyki materiałów poliamidowych otrzymanych w sposób kontrolowany elektrochemicznie, elektrochemicznych badań dendrymerów karbosilanowych oraz ditlenku tytanu na spolaryzowanych granicach cieczowych.

Wyniki badań zostały jasno przedstawione i omówione.

Wnioski wynikające z przeprowadzonych doświadczeń zostały poprawnie sformułowane i zamieszczone w części *Podsumowanie*. Końcowe fragmenty pracy zawierają spis cytowanej literatury oraz prezentację dorobku naukowego Autorki.

Umieszczono również teksty publikacji naukowych wchodzące w skład rozprawy doktorskiej oraz oświadczenia współautorów.

Przedstawiony przez Panią mgr Karolinę Annę Kowalewską materiał badawczy, a także wnikliwa analiza i dyskusja uzyskanych wyników wnosi znaczący element nowości naukowej w obecny stan wiedzy. Wszystkie postawione hipotezy w pracy zostały poprawnie i w pełni zweryfikowane, a główny cel właściwie zrealizowany. Wyniki badań zostały przedstawione w przejrzysty i zrozumiały sposób. Odnaczają się one oryginalnością, a ich rezultaty wskazują na duży potencjał i mogą przyczynić się do





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

rozwoju wielu dziedzin nauki takich jak chemia analityczna, chemia polimerów czy chemia materiałów.

W moim przekonaniu do najważniejszych osiągnięć recenzowanej rozprawy należy zaproponowanie:

- otrzymania Nylonu-6,6 z wykorzystaniem elektrochemicznie kontrolowanej syntezy na spolaryzowanych granicach fazowych typu ciecz – ciecz;
- elektrochemicznie kontrolowanej modyfikacji nanocząsteczkami na bazie srebra wytworzonego Nylonu-6,6;
- ogólnego mechanizmu syntezy poliamidów na spolaryzowanych granicach fazowych typu ciecz – ciecz i syntezy pięciu innych materiałów polimerowych w sposób kontrolowany elektrochemicznie (w układach makro- i mikroskopowych);

Wartością dodaną dysertacji były również badania dotyczące możliwości wykorzystania dendrymerów karbosilanowych do indukowania porowatości ditlenku tytanu na granicy fazowej typu ciecz – ciecz w warunkach kontrolowanych elektrochemicznie. Wykazano brak możliwości elektrochemicznej kontroli reakcji syntezy ditlenku tytanu na spolaryzowanych granicach cieczowych co mimo wszystko, według mojej opinii, zachęca i ukierunkowuje do dalszych badań nad tematem. Należy wskazać na istotę znaczenia dendrymerów w medycynie.

Niezależnie jednak od mojej bardzo wysokiej oceny jakości badań zaprezentowanych w rozprawie doktorskiej Pani mgr Karoliny Anny Kowalewskiej nasunęły mi się w czasie jej lektury drobne uwagi i pytania. Dotyczą one następujących zagadnień:

- Autorzy piszą, że podczas elektrochemicznie kontrolowanej reakcji polikondensacji międzyfazowej stwierdzono, że maleje przepuszczalność wytworzonego materiału poliamidowego wraz ze wzrostem ilości powtórzonych voltamperogramów cyklicznych i że po 15 cyklach (rys. 19) zminiaturyzowana granica cieczowa jest skutecznie zablokowana przez obecny na granicy cieczowej





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

poliamid uniemożliwiając przeniesienie jonu modelowego TMA⁺ pomiędzy fazami. Autorzy wykonali badanie dla stężenia jonu modelowego 180 mikromoli. Czy gdyby stężenie TMA⁺ było większe, można spodziewać się jednak przeniesienia jonu? Z drugiej strony, gdyby stężenie p-fenylenodiaminy było mniejsze niż 10 mM (na marginesie brak woltamperogramu na rys. 18 dla takiego stężenia) to wytworzony poliamid (grubość filmu) także uniemożliwiłby przeniesienie jonu TMA⁺?

- patrząc na zarejestrowane woltamperogramy jonowe, których sygnały często są „słabo” ukształtowane – jaką metodą wyznaczano natężenia prądów pików?;
- czy nie planowano wykorzystania w badaniach techniki elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej?

Błędy interpunkcyjne i edytorskie pojawiają się w pracy bardzo rzadko, dlatego nie wydaje się zasadne ich przytaczanie.

Powyższe uwagi, sugestie i zapytania nie umniejszają jednak wartości merytorycznej prezentowanych rezultatów oraz mojej bardzo pozytywnej oceny.

Chciałabym również szczególnie podkreślić imponujący dorobek naukowy Doktorantki. Pani mgr Karolina Anna Kowalewska jest współautorem 7 oryginalnych publikacji naukowych, które to ukazały się w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej. Całkowita wartość współczynnika IF wynosi 25,692 a punktów P_{MNISW}=610. Dorobek naukowy Doktorantki stanowi także 31 prezentacji na konferencjach międzynarodowych i krajowych, w tym 16 wystąpień ustnych. Naukowy potencjał Doktorantka prezentuje również jako kierownik w projekcie badawczym pt. „Elektrochemiczna modyfikacja spolaryzowanych granic cieczowych materiałami poliamidowymi” finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu Preludium – 19 ((UMO-2020/37/N/ST4/00270) oraz w odbytym krótkoterminowym





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

stażu w ramach projektu PHC POLONIUM NAWA na University of Lorraine, Nancy, Francja.

Na duże wyróżnienie zasługuje Jej aktywność organizacyjna i działania na rzecz promocji Wydziału Chemii i Uniwersytetu Łódzkiego.

Reasumując, uważam, że założony przez Panią mgr Karolinę Annę Kowalewską cel badań został zrealizowany, a otrzymane wyniki w znacznym stopniu poszerzają dotychczasowy stan wiedzy w dziedzinie elektrochemii, elektroanalizy i chemii analitycznej.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska Pani mgr Karoliny Anny Kowalewskiej spełnia kryteria określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668). Dlatego też wnioskuję do Komisji Uniwersytetu Łódzkiego do spraw stopni w dyscyplinie nauki chemiczne o przyjęcie pracy i dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. Agnieszka Nosal – Wiercińska

