



Białystok, 18 kwietnia 2023 roku

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Kowalewskiej pt. *„Reakcje polikondensacji prowadzone na spolaryzowanych granicach fazowych typu ciecz-ciecz”*

wykonanej pod kierunkiem naukowym promotora dr hab. Łukasza Półtoraka, prof. UŁ
i promotora pomocniczego dr Karoliny Kwaczyński

Podstawą wydania opinii o pracy doktorskiej mgr Karoliny Kowalewskiej jest pismo Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, Pani prof. dr hab. Sławomiry Skrzypek, z dnia 22.02.2023 r.

Elektrochemia granic fazowych pomiędzy niemieszającymi się roztworami elektrolitów (ITIES, z ang. *the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions*), stanowi dział elektrochemii zajmujący się badaniem międzyfazowego przenoszenia ładunku przez granicę fazową typu ciecz-ciecz pod wpływem przyłożonej (rzadziej będącą własnością wewnętrzną układu) różnicy potencjałów. Granice fazowe typu ciecz-ciecz cechują unikalne właściwości: są wolne od defektów międzyfazowych, stabilne i odporne na uszkodzenia, przyjmują kształt zastosowanego nośnika oraz mogą być badane wszystkimi dostępnymi technikami elektrochemicznymi. Eksperymenty elektrochemiczne realizowane przy użyciu ITIES mogą dostarczyć fizykochemicznych i analitycznych danych naukowych, które są trudne bądź nawet niemożliwe do uzyskania innymi metodami.

Głównym celem przedłożonej do recenzji dysertacji mgr Karoliny Kowalewskiej było badanie reakcji polikondensacji międzyfazowej zachodzących w warunkach kontrolowanych elektrochemicznie na spolaryzowanych i zminiaturyzowanych granicach fazowych ciecz-ciecz, tworzenie materiałów poliamidowych, modyfikacja układów ITIES i wytworzonych materiałów nanocząstkami metalicznymi, analiza ich właściwości z wykorzystaniem wybranych technik elektrochemicznych oraz charakterystyka produktów reakcji przy użyciu różnych metod spektroskopowych i mikroskopowych. Biorąc pod uwagę stosunkowo niewielki koszt aparatury wymaganej do pomiarów woltamperometrycznych, możliwość uzyskiwania niskich granic wykrywalności oraz możliwość miniaturyzacji uważam, że zastosowane przez Doktorantkę metody badawcze zostały bardzo dobrze dobrane.

Tematyka podjęta przez Doktorantkę jest ściśle powiązana z obszarem zainteresowań naukowych realizowanych w *Zespole Electrochemistry@Soft Interfaces* kierowanym przez dr hab. Łukasza Półtoraka, prof. UŁ w zakresie badań dotyczących szeroko pojętej elektrochemii miękkich granic fazowych. Dorobek naukowy Promotora czyni go uznanym i cenionym badaczem, zatem nie dziwi fakt dobrze przemyślanych, zaplanowanych i wykonanych eksperymentów, czego dowodem jest znaczny jak na doktoranta dorobek naukowy

mgr Kowalewskiej. W okresie studiów doktoranckich zaangażowanie naukowe Doktorantki zaowocowało siedmioma publikacjami w czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania oraz jednym rozdziałem w monografii naukowej. Większość tych publikacji ukazała się w uznanych, międzynarodowych czasopismach co gwarantuje aktualność i ważność tematyki naukowej oraz wysoki poziom samych badań. Bezpośrednią podstawę dysertacji doktorskiej stanowi pięć publikacji będących dowodem dobrze zaplanowanego i rzetelnie zrealizowanego projektu badawczego.

Ocena formalna i merytoryczna pracy doktorskiej

Jako osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę do ubiegania się o stopień naukowy doktora mgr Karolina Kowalewska przedstawiła oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w formie zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów o charakterze eksperymentalnym.

Recenzowana praca doktorska zawiera autoreferat obejmujący przedstawienie tematyki, hipotezy i celu pracy, opis badań i zastosowanej metodologii, omówienie wyników dla każdego z problemów badawczych oraz streszczenia załączonych prac. Spis literatury w przeważającej większości zawiera najistotniejsze artykuły w badanym obszarze. Autoreferat poprzedzony został przygotowanym w języku angielskim abstraktem oraz spisem stosowanych skrótów, a w uzupełniającej części rozprawy doktorskiej przedstawiony jest życiorys naukowy Doktorantki wraz z jej osiągnięciami naukowymi, dydaktycznymi i organizacyjnymi.

W przedłożonym do oceny opracowaniu Doktorantka zamieściła przedruki artykułów, które stanowią podstawę jej dysertacji. Cztery prace zostały opublikowane w latach 2020-2022 i ukazały się w następujących czasopismach: *Electrochemistry Communications* (IF₂₀₂₃ = 4.724, MNiE = 100), *Analyst* (IF₂₀₂₃ = 4.616, MNiE = 100), *Materials* (IF₂₀₂₃ = 3.623, MNiE = 140), *ChemElectroChem* (IF₂₀₂₃ = 4.782, MNiE = 100); jedna praca została zamieszczona w 2023 roku w repozytorium dedykowanym naukom chemicznym. Łączny współczynnik oddziaływania i punktacja MNiE dla przedstawionych prac są wysokie i stanowią miarę ich jakości. Takie parametry scjentometryczne nie są często spotykane dla prac doktorskich i świadczą o wysokim poziomie merytorycznym zaplanowanych badań, poprawności ich wykonania oraz ich aktualności.

Publikacje stanowiące podstawę doktoratu mgr Karoliny Kowalewskiej są wieloautorskie, dlatego do dysertacji dołączono stosowne oświadczenia o udziale wnoszonym przez poszczególnych współautorów. We wszystkich artykułach Doktorantka jest pierwszym autorem, w jednym jest również autorem korespondencyjnym. Merytoryczna analiza wkładu Doktorantki w osiągnięcie naukowe nie pozostawia wątpliwości, że autorem wiodącym była mgr Karolina Kowalewska. Równocześnie jest rzeczą oczywistą, że przy tak szerokim zakresie prac musiały one być realizowane w ramach zespołu dysponującego odpowiednią, uzupełniającą się wiedzą i doświadczeniem.

Ponieważ cztery prace zostały merytorycznie przeanalizowane przez recenzentów i ocenione przez edytorów czasopism, pominię ich szczegółową ocenę i ustosunkuję się do omówienia autoreferatu (str. 13 - 58 opracowania), który zawiera typowe składowe „tradycyjnej” formy rozprawy: tematykę, hipotezy i cel badań, wprowadzenie do umiejscowienia

i znaczenia badań, opis stosowanej aparatury i technik pomiarowych, część eksperymentalną wraz z dyskusją wyników i wnioskami, podsumowanie oraz literaturę.

Wszystkie powyższe wątki mgr Karolina Kowalewska omawia w starannie przygotowanym autoreferacie. Krytyczna analiza stanu badań pozwoliła Doktorantce na precyzyjne określenie celów pracy i wyszczególnienie kluczowych zadań badawczych jakie należało przedsięwziąć dla ich realizacji.

Szeroko rozumiana tematyka badawcza dotyczy badania i analizy reakcji polikondensacji międzyfazowej kontrolowanych elektrochemicznie na spolaryzowanych granicach fazowych ciec-z-ciecz, tworzenia materiałów poliamidowych oraz modyfikacji układów ITIES i otrzymanych materiałów. Obejmuje także elektrochemiczne badania ditlenku tytanu oraz pięciu dendrymerów karbosilanowych na spolaryzowanych granicach cieczowych w układzie makro- i mikroskopowym.

W zrealizowanym planie badań począwszy od studiów literaturowych, poprzez prace koncepcyjne, eksperymentalne i obliczeniowe, Doktorantka wykazała się bardzo dobrym przygotowaniem teoretycznym i eksperymentalnym, konsekwencją w wykonywaniu badań, umiejętnym wykorzystaniem wyników dla realizacji kolejnych celów oraz umiejętnością pracy zespołowej. Świadczy to o dużej Jej dojrzałości naukowej.

Opis każdego z problemów badawczych jest bardzo precyzyjny, a zastosowane metody badawcze nie budzą wątpliwości z merytorycznego i metodologicznego punktu widzenia. Analiza całości bogatego materiału doświadczalnego i dyskusja wyników uzyskanych w trakcie realizacji poszczególnych zadań badawczych pozwala na stwierdzenie, że założone cele pracy zostały osiągnięte.

Wśród najważniejszych osiągnięć badawczych Doktorantki, które bez wątpienia stanowią element nowości naukowej, należy wyróżnić:

- 1) zaproponowanie innowacyjnych sposobów modyfikacji zminiaturyzowanych granic cieczowych z wykorzystaniem szklanej rurki z przyklejoną do jej końca membraną z włókna szklanego oraz przy użyciu polipropylenowej końcówki od pipety automatycznej z zatopioną kapilarą krzemionkową,
- 2) wykazanie możliwości wykorzystania elektrochemii do kontrolowania reakcji polikondensacji międzyfazowej na spolaryzowanych i zminiaturyzowanych granicach fazowych typu ciecz – ciecz,
- 3) opracowanie ogólnego mechanizmu elektrycznie kontrolowanej syntezy poliamidów na ITIES,
- 4) zastosowanie dwóch metod elektrochemicznie kontrolowanej syntezy i modyfikacji Nylonu-6,6 nanocząstkami na bazie srebra,
- 5) wykazanie aktywności pięciu dendrymerów karbosilanowych na ITIES oraz wyznaczenie ich parametrów elektroanalitycznych (współczynnika dyfuzji, granicy wykrywalności czy czułości detekcji).

Praca doktorska mgr Karoliny Kowalewskiej jest ewidentnym zaprzeczeniem poglądów, że forma rozprawy opartej na cyklu tematycznie powiązanych publikacji nie jest optymalna, gdyż nie daje możliwości odpowiedniego przedstawienia literatury przedmiotu, motywacji

badania, prezentacji rozwiązywanych problemów czy oceny wniosków wpływających z wykonanych badań. Według mnie, przedłożona do recenzji dysertacja stanowi swoisty wzorzec dla tej formy rozprawy doktorskiej.

Biorąc pod uwagę zakres pracy, wartość naukową i znaczenie uzyskanych wyników, z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Karoliny Kowalewskiej spełnia bez zastrzeżeń wszystkie ustawowe, jak i zwyczajowe wymagania stawiane pracom doktorskim.

Ocena całości dorobku Doktorantki

Dorobek badawczy mgr Karoliny Kowalewskiej w zakresie przedstawionej dysertacji stanowi cykl pięciu publikacji o charakterze eksperymentalnym. Doktorantka jest również współautorem dwóch innych, niewchodzących w cykl, publikacji (sumaryczny IF = 7.947, punkty MNIe = 170) oraz jednego rozdziału w recenzowanej monografii (20 punktów MNIe). Wg oświadczenia Doktorantki sumaryczny współczynnik oddziaływania dla całości dorobku wynosi 25.692; punktacja według listy MNIe - 610. Wg bazy Web of Science (stan na 17 kwietnia 2023) indeks Hirscha wynosi 2, liczba cytowań - 15 (z czego bez autocytowań - 10). Powyższe wskaźniki świadczą o znacznej aktywności naukowej Doktorantki i rosnącej rozpoznawalności w środowisku naukowym.

Mgr Karolina Kowalewska jest kierownikiem projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu Preludium 19.

Doktorantka jest współautorką 16 wystąpień ustnych na konferencjach naukowych, z czego 6 prezentowanych było w języku angielskim, przedstawiała również swoje badania w postaci posterów (w sumie 15, w tym 9 w języku angielskim).

W trakcie studiów doktoranckich mgr Karolina Kowalewska odbyła tygodniowy staż naukowy na University of Lorraine, Nancy, Francja.

Osiągnięcia naukowe mgr Kowalewskiej znalazły uznanie w postaci wielu nagród i wyróżnień: stypendium rektora UŁ dla najlepszych doktorantów, dwukrotnego zwiększenia dotacji projakościowej w trakcie trwania studiów doktoranckich, nagrody Dziekana Wydziału Chemii UŁ za zajęcie pierwszego miejsca za wystąpienie posterowe oraz wyróżnienia Komitetu Naukowego Konferencji Naukowej „Bliżej Chemii” za wygłoszony komunikat ustny.

Działalność organizacyjna Doktorantki przejawiała się w pracach na rzecz komitetów organizacyjnych VIII i IX Łódzkiego Sympozium Doktorantów Chemii oraz 27th Young Investigators „Seminar on Analytical Chemistry”. Jest przedstawicielem doktorantów w Radzie Wydziału Chemii – kadencja 2020-2024.

Działalność dydaktyczna Pani mgr Karoliny Kowalewskiej obejmowała prowadzenie zajęć ze studentami Uniwersytetu Łódzkiego. Pełniła również funkcję opiekuna naukowego podczas realizacji dwóch prac dyplomowych.

Całość dorobku naukowego charakteryzuje się dużą aktualnością oraz spójnością. Świadczy o przemyślanym podejściu do rozwiązywania stawianych sobie zadań, przy dobrym opanowaniu odpowiednich metod badawczych.

Uwagi i komentarze do pracy

Recenzowanie dysertacji opartej na spójnym cyklu publikacji jest wyjątkowo komfortową sytuacją dla recenzenta, gdyż prezentowane wyniki, ich interpretacja, dyskusja i wnioski były już przedmiotem wnikliwej oceny kompetentnych osób z międzynarodowego środowiska naukowego. Interpretacja wyników przedstawionych w dysertacji nie budzi zastrzeżeń merytorycznych. Mam jednak kilka uwag, obejmujących również pracę zamieszczoną w repozytorium; na najistotniejsze z nich oczekuję odpowiedzi podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej:

- 1) Czy przykładanie ujemnych różnic potencjałów do granicy fazowej typu ciecz-ciecz skutkuje inhibicją reakcji polikondensacji międzyfazowej?
- 2) Czy z materiału pobranego z granicy fazowej ciecz-ciecz można usunąć elektrolit podstawowy fazy organicznej, który najprawdopodobniej daje intensywne sygnały rejestrowane na widmach Romanowskich, zamieszczonych w publikacji piątej?
- 3) Czy możliwe jest domieszkowanie wytworzonych materiałów poliamidowych nanocząstkami metalicznymi tak jak w przypadku wyników otrzymanych dla nylonu-6,6 opisanych w artykule opublikowanym w czasopiśmie *Analyst*?
- 4) W autoreferacie nie wytłumaczono konieczności zastosowania wysokiego pH środowiska, w którym przeprowadzano proces elektrochemicznie kontrolowanej syntezy Nylonu-6,6 oraz jego modyfikacji nanocząstkami srebra (pH = 11).
- 5) Z danych umieszczonych w Tabeli 1 wynika, że skład procentowy srebra w próbkach otrzymanych metodą jednoczesnej syntezy i modyfikacji wynosi 2.70 ± 2.88 , a w membranach zmodyfikowanych metodą „krok po kroku” – 3.11 ± 2.38 . Natomiast w opisie do Tabeli 1 znaleźć można informację, że największą zawartością srebra wyznaczoną przy zastosowaniu metody jednoczesnej syntezy i modyfikacji było 7.90%, a przy użyciu metody „krok po kroku” – 6.84%. Proszę o wyjaśnienie tych rozbieżności.
- 6) Zastanawiające jest użycie w badaniach dwukrotnie mniejszej ilości dendrymeru BDTR-5 w porównaniu do DBTR-2? Proszę o wyjaśnienie.
- 7) W dysertacji zabrakło informacji uzupełniających (*supplementary information*) do pracy oryginalnej dotyczącej badań zachowania dendrymerów na ITIES. Szkoda, ponieważ zawierają one bardzo starannie przygotowany szczegółowy opis przeprowadzonych eksperymentów, podobnie jak informacje uzupełniające, zamieszczone w rozprawie, do pierwszej i piątej publikacji.
- 8) W podpisie rysunków czasami należałoby podać nieco więcej szczegółów dotyczących danego eksperymentu. Nie można znaleźć, ani w podpisie rysunków 12B, 18A, 18D, 23, ani w tekście rozprawy wyjaśnienia co jest pokazane za pomocą czerwonej linii na tych rysunkach.
- 9) Na Rys. 20 zabrakło układu VI (1,6-heksanodiamina + chlorek adypoiłu), który jest wymieniony w podpisie tego rysunku.
- 10) W niektórych przypadkach widoczny jest brak korekty tekstu, np. „drut srebrny posiadał czystość „999,99%, 99,99%”, „szkłanek rurki”, „warstwie elektrolitu dolegającej do granicy faz”, „atomami budulcowymi łańcuch poliamidowy” czy „punkty MNiSW”.

11) Zabrakło kilku, mniej lub bardziej oczywistych, skrótów w wykazie skrótów używanych w dysertacji np: ITIES, OE czy eLLI.

Z dużym zainteresowaniem wysłuchałabym opinii Doktorantki na temat:

- Jak w świetle wniosków wynikających z niniejszej rozprawy widzi swoje miejsce na tym niewątpliwie fascynującym polu badawczym oraz na ile realne są w chwili obecnej możliwości wykorzystania wyników badań w praktyce?

Wszystkie sygnalizowane przeze mnie drobne błędy i uwagi należy uznać za jedynie niewielkie uchybienia, które w żaden sposób nie rzutują na moją wysoką ocenę recenzowanej rozprawy. Należy podkreślić, że wnosi ona szereg nowych, niezwykle istotnych informacji do dziedziny zgłębianej wiedzy. Tematyka dysertacji dotyczy złożonych procesów zachodzących na spolaryzowanych granicach fazowych typu ciecz – ciecz, których interpretacja wymaga zarówno doskonałej znajomości wielu technik badawczych jak i dobrze ugruntowanej wiedzy. Przeprowadzone badania, podjęta dyskusja wyników oraz logicznie sformułowane wnioski końcowe jednoznacznie dowodzą, że Pani mgr Karolina Kowalewska konsekwentnie zrealizowała zamierzone cele.

Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska mgr Karoliny Kowalewskiej stanowi znaczący, twórczy wkład w szeroko pojętą dziedzinę badań nad elektrochemią miękkich granic fazowych, a wiele poruszonych zagadnień może stanowić inspirację dla rozwijania tej atrakcyjnej tematyki. Recenzowana praca spełnia kryteria oryginalności rozwiązania problemu naukowego i umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej sformułowane w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i stanowi podstawę do ubiegania się o stopień naukowy doktora nauk chemicznych w dyscyplinie: nauki chemiczne.

Dlatego też z pełnym przekonaniem zwracam się do Komisji Uniwersytetu Łódzkiego do spraw stopni naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Monika Naumowa