



UNIWERSYTET MARII CURIE-
SKŁODOWSKIEJ
WYDZIAŁ CHEMII
ZAKŁAD CHEMII POLIMERÓW



ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin

tel. +48 81 524 22 51 w.113

fax. +48 81 524 22 51 w.135

prof. dr hab. Barbara Gawdzik

Lublin, 4.01.2018

Zakład Chemii Polimerów

tel. 81 524 22 51 w. 113

Recenzja

rozprawy doktorskiej **mgr Damiana GRZYWIŃSKIEGO**

pt.

Selektywne fazy stacjonarne do chromatografii i technik pokrewnych z uwzględnieniem nanocząstek metali

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Bogusława Buszewskiego

i dr hab. Michała Szumskiego jako promotora pomocniczego

w Katedrze Chemii Środowiska i Bioanalityki,

Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Przedstawiona praca doktorska mgr Damiana Grzywińskiego poświęcona jest syntezie monolitycznych faz stacjonarnych do chromatografii i badaniu ich właściwości. Badania dotyczące preparatyki cholesterolowych kolumn monolitycznych na drodze polimeryzacji metakrylanu cholesterylu i trimetakrylanu trimetylopropanu, oraz ich modyfikacji z wykorzystaniem sieciowania wtórnego lub funkcjonalizacji za pomocą nanocząstek srebra jak również otrzymywania kolumn z odciskiem cząsteczkowym (MIP) zostały przedstawione w cyklu artykułów naukowych, opublikowanych w Journal of Chromatography A. Ranga czasopisma potwierdza wysoki poziom naukowy zrealizowanych badań.

Już we wstępie chciałabym zwrócić uwagę nie tylko na naukowy aspekt przedstawionych badań ale także na ich aspekt aplikacyjny. Autor pracy jest bowiem współautorem patentu na sposób wytwarzania porowatych polimerowych materiałów sorpcyjnych do chromatografii i technik pokrewnych.

Recenzowana praca jest kolejną na temat nowych materiałów, mogących znaleźć zastosowanie w technikach chromatograficznych, które od lat powstają w Katedrze Chemii Środowiska i Bioanalitiky UMK, kierowanej przez prof. dr hab. Bogusława Buszewskiego.

Tematyka pracy dotyczy preparatyki faz stacjonarnych do kapilarnej chromatografii ciekowej. Praca wpisuje się w aktualny nurt badań nad poszerzaniem możliwości technik chromatograficznych, stąd intensywne poszukiwania nowych materiałów, które można zastosować w charakterze wypełnień kolumn. W recenzowanej pracy, Doktorant zaprezentował zalety wypełnień monolitycznych o różnym charakterze chemicznym.

Autor przedstawił wyniki swoich badań w formie rozprawy zawierającej: kopie 5 artykułów naukowych, opublikowanych w *J. Chromatogr. A* w latach 2014-2017 i opisu patentowego, *Zestawienia stosowanych skrótów*, *Celu pracy*, rozdziału podsumowującego wyniki opublikowanych badań, zatytułowanego *Problematyka badawcza* oraz *Dorobek naukowy*. Rozprawa liczy ogółem 142 strony.

W artykule D₁ przedstawił wyniki badań dotyczące preparatyki monolitycznych kolumn, z wypełnieniem zawierającym polimer z odciskiem molekularnym 5,7-dimetoksykumaryny, które wykorzystano do selektywnej sorpcji i rozdziału związków z grupy aflatoksyn. Preparatyka monolitów przebiegała dwuetapowo. Najpierw otrzymano porowaty homopolimer trimetakrylanu trimetylopropanu poli(TRIM), pełniący rolę rdzenia, na którego powierzchni szczepiono warstwę MIP. Warstwę MIP stanowił kopolimer kwasu metakrylowego (MAA) i dimetakrylanu glikolu etylenowego (EDMA) z różną zawartością templaty. Do usunięcia templaty stosowano acetonitryl. Efektywność kolumn badano porównując współczynniki retencji aflatoksyn uzyskane na wypełnieniach z warstwą MIP i bez.

W artykule przedstawiono systematyczne badania nad optymalizacją warunków otrzymywania monolitów z odciskiem molekularnym 5,7-dimetoksykumaryny, w tym wpływ metody inicjowania polimeryzacji monomerów, wpływ temperatury w przypadku polimeryzacji fotoinicjowanej, wpływ stężenia templaty w mieszaninie polimeryzacyjnej oraz wpływ stężenia kopolimeru, poddanego szczepianiu.

Artykuły D₂, D₃ i D₄ poświęcone są nowym polimerowym kolumnom monolitycznym, o charakterze pochodnych cholesterolu.

Bardzo interesujące podejście do syntezy kolumn cholesterolowych przedstawiono w pracy D₂, w której zsyntezowany wcześniej przez współautorów monomer metakrylan cholesterylu poddano kopolimeryzacji rodnikowej z TRIM w obecności mieszaniny rozpuszczalników porotwórczych (izooktanu i toluenu). Badano wpływ wzajemnego stosunku

monomerów, stosunku objętościowego mieszaniny rozpuszczalników do monomerów oraz stężenia toluenu w mieszaninie z izooktanem na strukturę porowatą i przepuszczalność wypełnień polimerowych. Jakość otrzymanych monolitów oceniono na podstawie rozdziałów chromatograficznych mieszaniny alkilobenzenów.

Wyselekcjonowane cholesterolowe kolumny wykorzystano także w rozdziałach węglowodorów poliaromatycznych i hormonów steroidowych (artykuł D₃). Po szczegółowej analizie wpływu temperatury na sprawność kolumn, stwierdzono, że najmniejszą wysokość półki teoretycznej uzyskano dla toluenu w temperaturze 100°C w szerokim zakresie szybkości przepływu fazy ruchomej ACN/H₂O. Zauważono także szybką regenerację kolumn po użyciu w rozdziałach gradientowych.

Aby zwiększyć powierzchnie właściwe cholesterolowych wypełnień monolitycznych, zaproponowano zastosowanie procedury hipersieciowania (artykuł D₄). Syntezę kolumn cholesterolowych wykonano analogicznie do kolumn znanych z literatury, stanowiących kopolimery 4-metylostyrenu z chlorkiem winylobenzylu i diwinylobenzenu, z tym, że część 4-metylostyrenu została zastąpiona metakrylanem cholesterylu. Otrzymane materiały poddano wtórnemu sieciowaniu z użyciem 1,2-dichloetanu, który umożliwił wytworzenie dodatkowych wiązań poprzecznych o charakterze mostków etylenowych pomiędzy pierścieniami fenyłowymi. Na skutek przeprowadzonej modyfikacji powierzchnia właściwa wypełnień wzrosła wielokrotnie przy nieznacznym zmniejszeniu przepuszczalności kolumn. Dla kolumny otrzymanej w obecności rozpuszczalników porotwórczych zawierających 1% toluenu w mieszaninie z 1-dodekanolem i przy zastosowaniu 7% metakrylanu cholesterylu uzyskano sprawność 63 000 pól/m dla benzenu.

Z kolei praca D₅ dotyczy funkcjonalizacji cholesterolowych kolumn monolitycznych za pomocą nanocząstek srebra. Aby możliwe było wbudowanie cząstek srebra, do wytworzenia szkieletu monolitu zastosowano metakrylan glicydylu (GMA), który polimeryzowano z różnymi monomerami multimetakryłowymi. Grupy epoksydowe otwarto za pomocą cystaminy, a wprowadzone po jej przyłączeniu wiązania disulfidowe rozszczepiono przy użyciu chlorowodoru tris(2-karboksyetylo)fosfiny. Tak przygotowana powierzchnia monolitu posłużyła do immobilizacji koloidalnego roztworu srebra. Materiały monolityczne z nanocząstkami srebra wykorzystano do rozdziału białek.

Lektura artykułów naukowych skłania mnie do stwierdzenia, że mgr Grzywiński miał dużo szczęścia, że mógł uczestniczyć w realizacji tak interesujących zagadnień z pogranicza chromatografii, chemii polimerów i syntezy organicznej. Uzyskane wyniki, przedstawione w formie cyklu prac, w sposób istotny przyczyniły się do rozwoju gałęzi nauki jaką jest

chromatografia i techniki pokrewne. Jestem pełna uznania dla ogromnego zakresu przeprowadzonych badań. Moje szczególne uznanie odnosi się do pomysłu wykorzystania w syntezie polimerowych monolitów metakrylanu cholesterylu, który w prosty sposób umożliwił uzyskanie wypełnień o z góry zaplanowanej zawartości grup cholesterolowych. Na podkreślenie zasługuje także fakt, że sposób wytwarzania cholesterolowych kolumn monolitycznych uzyskał ochronę patentową.

Odniosę się teraz do tekstu zredagowanego samodzielnie przez Doktoranta, zatytułowanego *Problematyka badawcza*, wprowadzającego czytelnika w temat.

Moje ogólne wrażenie po przeczytaniu tej części rozprawy doktorskiej jest takie, że Doktorant postawił sobie za cel opisanie stanu wiedzy na temat syntezy wypełnień polimerowych metodą polimeryzacji rodnikowej oraz zwięzłej charakterystyki możliwości aplikacyjnych kolumn cholesterolowych. Szkoda, że nie zamieścił tu informacji o Jego wkładzie w uzyskanie wyników przedstawionych badań.

W podrozdziale zatytułowanym *Preparatyka organicznych kolumn kapilarnych*, Doktorant próbował przedstawić mechanizm tworzenia polimerowych wypełnień monolitycznych. Mechanizm opiera się na micelarnej nukleacji, w której zasadniczą rolę, mającą wpływ na strukturę porowatą powstałych polimerów ma stężenie zarodków polimeryzacji. Niestety opis przebiegu kopolimeryzacji zaproponowany przez Doktoranta jest nieudolny i wskazuje na dosłowne tłumaczenie z języka angielskiego, bez głębszego zrozumienia procesu.

W tym miejscu proponuję aby Doktorant bliżej zapoznał się z mechanizmem polimeryzacji rodnikowej prowadzonej w obecności rozpuszczalników porotwórczych. Wówczas nie powtórzy stwierdzeń typu „Następuje wzrost łańcuchów polimerowych w stanie ciekłym, aż do spadku ich rozpuszczalności w mieszaninie reakcyjnej. Wtedy łańcuchy polimeru wytrącają się tworząc pojedyncze jądra” lub „Prowadzi to do wzrostu stężenia monomerów w jądrach w porównaniu do roztworu otaczającego, co w konsekwencji powoduje dalszą polimeryzację i wzrost rozmiarów jąder..” (str. 23).

W podrozdziale *Inicjacja polimeryzacji* charakteryzuje najczęściej stosowane inicjatory polimeryzacji a ich rolę w procesie tłumaczy w podobnie nieudolny sposób: „Otrzymanie złoża monolitycznego o powtarzalnej homogennej strukturze porowatej wiąże się ze ścisłą kontrolą temperatury polimeryzacji ze względu na znaczny wpływ ogrzewania na szybkość wzrostu

jąder. W wyższych temperaturach, przy których następuje szybki rozkład inicjatorów liczba rosnących jąder staje się większa” (str. 29).

Podobnie, w podrozdziale *Monomery funkcyjne i sieciujące*, użyty przez Doktoranta termin „usieciowane jądra polimerowe” jest nie do zaakceptowania.

W tym rozdziale Doktorant próbuje także wyjaśnić jaką rolę w tworzeniu polimerów odgrywa funkcyjność monomerów.

Z poczucia obowiązku recenzenta chciałabym wyjaśnić, że funkcyjność określa się na podstawie ilości wiązań zdolnych do reakcji chemicznej. Związki o wiązaniu podwójnym są dwufunkcyjne, gdyż po rozerwaniu takiego wiązania istnieje możliwość przyłączania dwóch atomów (np. reakcja etylenu z bromem). Aby możliwe było sieciowanie konieczne jest użycie monomerów o wyższej funkcyjności niż 2, np. czterofunkcyjnych związków zawierających dwa podwójne wiązania. Związki monofunkcyjne to te, które posiadają tylko jedną grupę zdolną do reakcji. Zatem stwierdzenie: „Porowate materiały monolityczne w większości przypadków otrzymuje się w reakcji monomeru jednofunkcyjnego z monomerem dwufunkcyjnym (sieciującym), który podczas polimeryzacji dodatkowo łączy liniowe łańcuchy monofunkcyjnego monomeru tworząc sieć przestrzenną” jest niepoprawne.

Z uwagi na fakt, że nieprawidłowo przypisana funkcyjność reagentów przewija się przez cały tekst *Problematyka badawcza*, proponuję aby Doktorant w trakcie publicznej obrony dokładnie wyjaśnił ilu funkcyjny jest: metakrylan 3-(trimetoksylo)propylu, metakrylam butylu, metakrylan glicydyli, dimetakrylanu glikolu etylenowego, trimetakrylan trimetylopropanu, oraz akrylany pentaerytrytu.

Wskazane w recenzji niedociągnięcia stanowią słabszą stronę rozprawy doktorskiej i świadczą o braku dojrzałości naukowej Doktoranta. Mam nadzieję, że w przyszłości Doktorant będzie przykładął większą wagę do stosowania precyzyjnych, naukowych terminów.

Pomimo moich krytycznych uwag, doceniam wysiłek związany z interpretacją wyników wielokierunkowych badań. Uważam, że opublikowanie wniosków, w prestiżowym czasopiśmie o zasięgu światowym, świadczy o doniosłości koncepcji, stworzonych w gronie współautorów. I właśnie wysoki poziom naukowy opublikowanych artykułów, skłania mnie do wystąpienia z wnioskiem o wyróżnienie przedstawionej do oceny pracy.

Jeśli chodzi o stronę redakcyjną to stwierdzam, że praca została zredagowana w estetyczny, przejrzysty sposób a ponadto zaopatrzona jest w czytelne, starannie wykonane rysunki.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia wymagania art. 13 ustawy o tytule i stopniach naukowych, z dnia 14.03.2003 r. i wnoszę by Rada Naukowa Wydziału Chemii UMK podjęła uchwałę o jej przyjęciu i dopuszczeniu mgr Damiana Grzywińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Grzywiński', is positioned to the right of the main text block.