



Zachodniopomorski
Uniwersytet
Technologiczny
w Szczecinie



Katedra
Inżynierii Polimerów
i Biomateriałów

Al. Piastów 45, 71-311 Szczecin

prof. dr hab. inż. Mirosława El Fray

tel: (+48) 91 499 48 28

fax: (+48) 91 499 40 98

Email: mirfray@zut.edu.pl

Ocena pracy doktorskiej Pani **mgr Aleksandry Lusiny**

pt.: **„Zastosowanie polimerów z odciskiem molekularnym na bazie poli(2-oksazolin) do selektywnej adsorpcji połączonej z ilościowym oznaczaniem wybranych analitów”**

zrealizowanej pod kierunkiem promotora:
dr hab. Michała Cegłowskiego, prof. UAM

Recenzja została opracowana na podstawie uchwały Rady Naukowej Dyscypliny Nauki
Chemiczne UAM z dnia 20 lutego 2026 r.

Przedstawiona do oceny praca doktorska ma formę przewodnika do trzech opublikowanych i powiązanych ze sobą tematycznie artykułów naukowych. Doktorantka zawarła w nich najistotniejsze informacje literaturowe dotyczące tematyki rozprawy oraz omówiła wyniki z przeprowadzonych prac badawczych. Opracowany przez Doktorantkę przewodnik składa się z jedenastu rozdziałów poprzedzonych wykazem skrótów, gdzie pierwszy rozdział dotyczy wprowadzenia w tematykę i cel pracy. Po nim następuje prezentacja sylwetki Doktorantki oraz Jej dorobku (rozdziały 2-5). Rozdział 6 przedstawia analizę wyników badań na tle istniejącej literatury, z podrozdziałami w których omawiane są otrzymane polimery, ich zastosowanie oraz wyciągnięte wnioski. Rozdział 7 przedstawia spis literatury, który został przygotowany na potrzeby przewodnika, zaś rozdział 8 stanowi podsumowanie uzyskanych wyników. Streszczenie pracy w j. polskim i angielskim (rozdziały 9 i 10) wraz z kopiami trzech publikacji (rozdział 11) zamykają opracowanie. W rozdziale 7 Doktorantka zawarła 119 pozycji literaturowych, do których odwoływała się w przewodniku. Oświadczenia Doktorantki oraz współautorów o wkładzie w każdą publikację naukową stanowią osobne dokumenty, przesłane wraz z pracą do recenzji. Praca została zrealizowana w ramach

projektu OPUS finansowanego ze środków Narodowego centrum Nauki, którego kierownikiem był promotor Doktorantki, dr hab. Michał Cegłowski, prof. UAM.

Problematyka badawcza i aktualność tematu pracy

Doktorantka w swoich badaniach skupiła się na syntezie polimerów z odciskiem molekularnym o właściwościach adsorpcyjnych, do selektywnego rozpoznawania i adsorpcji wybranych analitów, szczególnie niebezpiecznych dla środowiska. Polimery z odciskiem molekularnym (*ang. molecularly imprinted polymers, MIPs*) stanowią interesującą grupę materiałów polimerowych, które poprzez obecność wnęk molekularnych obecnych w strukturze polimeru mogą „rozpoznawać” i „wyłapywać” cząsteczki analitów (szablonów), które dopasowując się kształtem, rozmiarem i rodzajem grup funkcyjnych do szkieletu polimerowego ulegają selektywnej adsorpcji. Różnorodność strategii projektowania MIPs, m. in. poprzez tworzenie odwracalnych wiązań kowalencyjnych między cząsteczką szablonu a monomerem funkcyjnym, zwana metodą kowalencyjną, lub poprzez tworzenie oddziaływań niekowalencyjnych odpowiedzialnych za kształtowanie zdolności zapamiętywania cząsteczek szablonu, ze szczególnym uwzględnieniem wiązań wodorowych, oddziaływań π - π oraz oddziaływań halogen-halogen sprawia, że odgrywają one co raz większe znaczenie w specjalistycznych zastosowaniach sensorycznych w akustyce, optyce czy diagnostyce medycznej. Do intensywnego rozwoju MIPs przyczyniła się również różnorodność metod ich wytwarzania, od polimeryzacji wolnorodnikowej, po fotopolimeryzację i elektropolimeryzację. Procesy te można realizować metodą blokową, blokowo-strąceniową, polimeryzacji emulsyjnej, zawiesinowej czy „żyjącej”. Pomimo licznych zalet MIPs, mają one również ograniczenia, takie jak wypłukiwanie szablonu czy niestabilność struktury, np. białek, dlatego wciąż poszukuje się nowych matryc polimerowych. Wykorzystanie poli(2-oksazolin) do syntezy MIPs stanowiło punkt wyjścia w realizacji badań nad syntezą nowych układów polimerowych do selektywnej adsorpcji cząsteczek stanowiących zagrożenie środowiskowe.

Dokonany przez Doktorantkę przegląd literatury potwierdził, że wykorzystanie monomerów 2-oksazolinowych, które cechują się wysoką biokompatybilnością, chemiczną stabilnością oraz dobrą rozpuszczalnością w wodzie jak i w rozpuszczalnikach organicznych, pozwoli na uzupełnienie istniejącej luki w tym obszarze wiedzy oraz przyczyni się do poszerzenia biblioteki MIPs o nowe, nieopisane wcześniej układy i ich właściwości. Doktorantka skupiła się na syntezie monomerów, w szczególności 2-butylo-3-enylo-2-oksazoliny (ButenOx) i 2-allyloamidopropylo-2-oksazoliny (AllylamidOx), na podstawie których wytworzyła pochodne poli(2-oksazoliny) o stopniu polimeryzacji równym 20 i które posiadały końcowe wiązania podwójne w łańcuch bocznym. Doktorantka przeprowadziła ich funkcjonalizację z wykorzystaniem reakcji typu „click” tiol-en inicjowanej światłem UV w obecności fotoinicjatora, aby wprowadzić grupy donorowe zdolne do specyficznych oddziaływań z cząsteczkami analitów. Niezmodyfikowane wiązania podwójne posłużyły Doktorantce do utworzenia sieci polimerowej poprzez zastosowanie ditioli w kolejnej reakcji tiol-en oraz w obecności wybranych cząsteczek analitów pełniących funkcję szablonów molekularnych. Finalnie, Doktorantka przeprowadziła szczegółową charakterystykę właściwości adsorpcyjnych

otrzymanych układów, wyznaczając izotermy adsorpcji i zależności kinetyczno-termodynamiczne procesu. Istotnym elementem badań było przeprowadzenie testów środowiskowych z użyciem rzeczywistych próbek w postaci wody rzecznej oraz wybranych próbek żywnościowych. Doktorantka postawiła hipotezę badawczą, że poprzez odpowiednie zaprojektowanie materiałów MIPs, w tym dobór czynników sprzyjających tworzeniu selektywnych wnęk molekularnych można regulować ich zdolności do selektywnej adsorpcji i specyficznego wiązania wybranych analitów.

Należy zwrócić uwagę, że cykl publikacji składający się na rozprawę jest spójny i przejrzysty, a kolejne prace zawierające wyniki prac eksperymentalnych, stanowią kompletną całość.

Analiza doboru metodyk badawczych i technik eksperymentalnych

Celem badań zrealizowanych przez Doktorantkę było opracowanie nowych polimerów z odciskiem molekularnym o właściwościach adsorpcyjnych i ich przydatności w wybranych technikach analitycznych, zwłaszcza spektrometrii mas z jonizacją w warunkach atmosferycznych. Doktorantka zastosowała dwuetapową metodę syntezy monomeru ButenOx opartą na zmodyfikowanej reakcji Wenkera, prowadzącą do otrzymania wysokiej czystości produktu, a następnie przeprowadziła polimeryzację w reaktorze mikrofalowym w celu trzymania polimeru gotowego do dalszych modyfikacji. W celu funkcjonalizacji bocznych grup zawierających wiązanie podwójne, Doktorantka wybrała bardzo efektywną reakcję typu „click” tiol-en inicjowaną promieniowaniem UV w obecności fotoinicjatora Irgacure 2959. Finalne sieciowanie polimeru przeprowadziła w obecności ditioli oraz wybranych cząsteczek szablonów, tj. herbicydu MCPA (kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego), konserwantu z grupy parabenów (p-hydroksybenzoesanu propylu) oraz kwasu perfluorooktanosulfonowego (PFOS), stosowanego w wielu produktach konsumenckich, od pian gaśniczych, po tekstylia i detergenty. W przeprowadzanych badaniach nad syntezą nowych materiałów, Doktorantka wykorzystwała nowoczesną i adekwatną do zakresu prac aparaturę badawczą, w tym przede wszystkim protonowy jądrowy rezonans magnetyczny (NMR), który posłużył do potwierdzenia zakładanej budowy chemicznej oraz oznaczenia stopnia modyfikacji grup funkcyjnych. Doktorantka zastosowała również nowoczesne techniki spektrometrii mas do oznaczania analitów, w tym spektrometrię mas z jonizacją przez rozpylanie (*ang. electrospray ionization mass spectrometry, ESI-MS*) oraz nowatorską metodę spektrometrii mas z jonizacją w przepływie plazmy pod ciśnieniem atmosferycznym (*ang. flowing atmospheric-pressure afterglow mass spectrometry, FAPA-MS*). Zaletą tej ostatniej jest możliwość bezpośredniej analizy próbek stałych zawierających adsorbowany analit, który w warunkach ciśnienia atmosferycznego ulega desorpcji i jonizacji w strumieniu plazmy. Doktorantka wykazała się również umiejętnością wykorzystania innych technik analitycznych, takich jak spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR), spektroskopia UV-vis czy skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), którą wykorzystwała do oceny morfologii MIPs. Właściwości termiczne, a w szczególności stabilność termiczną wyznaczyła za pomocą analizy termogravimetrycznej (TG). Doktorantka wykazała się też umiejętnością wyznaczania izoterm adsorpcji, kinetyki i termodynamiki procesów.

Z całym przekonaniem stwierdzam, że zastosowane przez Doktorantkę techniki eksperymentalne i metody badawcze zostały dobrane w sposób trafny i adekwatny do celu i zakresu przeprowadzonych prac badawczych.

Analiza wyników przeprowadzonych badań i elementy nowości w pracy

Wyniki badań zrealizowanych w ramach pracy doktorskiej zostały opublikowane w trzech publikacjach, które ukazały się w następujących czasopiśmie: *Sensors and Actuators B: Chemical* (2024), *European Polymer Journal* (2025) oraz *Chemistry of Materials* (2025). Należy podkreślić, że we wszystkich publikacjach Doktorantka jest pierwszą współautorką. Do wszystkich publikacji zostały dołączone oświadczenia współautorów, z których wynika dominujący wkład Doktorantki w przeprowadzone i opublikowane prace badawcze. Analiza prac wskazuje, że tworzą one logiczną całość, zaczynając od syntezy monomeru oksazolinowego, poprzez opracowanie metod funkcjonalizacji i sieciowania materiałów polimerowych, po badania ich właściwości strukturalnych, morfologicznych, termicznych oraz adsorpcyjnych.

Wyniki badań opublikowane w czasopiśmie *Sensors and Actuators B: Chemical* (2024), dotyczyły opracowania oksazolinowych MIPs wytwarzanych w reakcji „click” tiol-en, która pozwoliła na przyłączenie kwasu 3-merkaptopropionowego (MPA) jako analitu. Doktorantka wykazała, że włączenie grup MPA do struktury polimeru przyczyniło się do osiągnięcia podwyższonej zdolności adsorpcyjnej oraz zwiększonej selektywności względem MCPA. Dzięki zastosowaniu FAPA-MS Doktorantka wykazała, że z powodzeniem można dokonać ilościowego oznaczenia MCPA w próbkach wody, osiągając znacznie lepsze granice wykrywalności w porównaniu z konwencjonalną analizą opartą na roztworach. Ponadto, wykazała, że adsorpcja MCPA przebiega zgodnie z modelem Langmuira oraz że zwiększenie zawartości MPA skutkuje wyższymi maksymalnymi zdolnościami adsorpcyjnymi. Z drugiej strony, adsorpcja na MIP przebiegała zgodnie z modelem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu, bez widocznej korelacji między stopniem funkcjonalizacji MPA a kinetyką szybkości adsorpcji.

Kontynuacją prac nad polioksazolinowymi MIPs były badania nad możliwościami projektowania układów do selektywnej adsorpcji parabenów. Wyniki tych badań zostały opublikowane w *European Polymer Journal* (2025). Doktorantka przeprowadziła szereg funkcjonalizacji wyjściowego poli(butenOx) z wykorzystaniem MPA wskazując na istotną rolę wiązań wodorowych w oddziaływaniach z cząsteczkami szablonów. Doktorantka z sukcesem dokonała ilościowych oznaczeń parabenu w próbkach środowiskowych, wskazując na wysoką czułość i selektywność adsorpcji opracowanych systemów.

Nowej wiedzy dostarczyły również badania opublikowane w czasopiśmie *Chemistry of Materials* (2025). Doktorantka zaprojektowała MIPs funkcjonalizowane grupami alkilowymi, hydroksylowymi, karboksylowymi i perfluoroalkilowymi, które wykazały wysoką selektywność i zdolności adsorpcyjne w odniesieniu do PFOS, przy czym MIP-y funkcjonalizowane grupami karboksylowymi i perfluoroalkilowymi osiągnęły najlepsze wyniki. Zdolności adsorpcyjne tych MIP-ów były znacznie wyższe niż w przypadku analogicznych polimerów bez wbudowanego szablону, co podkreśla znaczenie odcisku molekularnego w zwiększaniu selektywności i wydajności wiązania cząsteczek analitów. Uzyskane wyniki były zgodne z modelem adsorpcji Langmuira,

wskazującym na adsorpcję jednowarstwową przy minimalnej interakcji między cząsteczkami adsorbentu. Kinetyka adsorpcji przebiegała zgodnie z modelem pseudo drugiego rzędu, co sugeruje, że proces adsorpcji był regulowany przez chemisorpcję. Opracowane materiały wykazały bardzo dobrą wydajność adsorpcyjną przez pięć kolejnych cykli adsorpcji/desorpcji, a zaobserwowany spadek pojemności o 11% podkreślił ich wytrzymałość i potencjał do wielokrotnego stosowania.

Podsumowując, stwierdzam, że Doktorantka przedstawiła interesujące, wcześniej nie publikowane wyniki badań, które pozwoliły Jej na udowodnienie postawionej hipotezy badawczej. Wartość poznawczą mierzoną jakością czasopism, w których ukazały się wyniki badań (sumaryczny IF = 21, co daje średni IF=7 na jedną pracę) oceniam bardzo wysoko. Należy również podkreślić, że Doktorantka wykazała się dużą umiejętnością dogłębnej analizy wyników przeprowadzonych badań i prawidłowego wnioskowania. Co istotne, część prac badawczych Doktorantka przeprowadziła podczas stażu zagranicznego na Uniwersytecie w Gandawie (Ghent University), zdobywając dodatkowe umiejętności w projektowaniu syntez i wykorzystaniu reakcji „click” tiol-en.

Uwagi dyskusyjne

Rozprawa doktorska Pani mgr Aleksandry Lusiny ma formę przewodnika po trzech publikacjach, które stanowią cykl powiązanych ze sobą prac o charakterze badawczym. Szata graficzna opracowania jest przejrzysta, a język opracowania jest stylistycznie poprawny. Doktorantka w kilku miejscach podkreśla, że w pracy doktorskiej jak i podczas stażu na Ghent University zajmowała się „dopracowywaniem” metod syntezy wybranych pochodnych poli(2-oksazolinowych). Czy, a jeśli tak, to w jakim zakresie, opracowane syntezy poszerzały biblioteki związków opatentowanych w patentach prof. Hoogenbooma z 2013 i 2022 r. (patenty wzmiankowane w pracy A3).

Podsumowując stwierdzam, że nie wnoszę uwag do interpretacji wyników i sposobu przeprowadzenia badań, gdyż zostały one zrealizowane i przedstawione z bardzo dużą starannością.

Wnioski końcowe

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr Aleksandry Lusiny dostarczyła nowych i interesujących wyników badań nad polimerami z odciskiem molekularnym, o potencjalnym wykorzystaniu w selektywnej adsorpcji i specyficznym wiązaniu wybranych analitów. Praca wnosi cenny wkład w aspekty poznawcze dotyczące MIPs, omawia szczegółowo wyniki badań nad strukturą i właściwościami nowych, nieopisanych wcześniej w literaturze materiałów, oraz dogłębnie analizuje właściwości adsorpcyjne nowych materiałów. Doktorantka wykazała, że poprzez odpowiednie zaprojektowanie materiałów MIPs można regulować ich zdolności do selektywnej adsorpcji i specyficznego wiązania wybranych analitów, co udowodniła w testach środowiskowych z użyciem rzeczywistych próbek wody rzecznej oraz wybranych próbek żywnościowych.

Warto podkreślić, że Kandydatka do stopnia doktora jest współautorką trzech artykułów opublikowanych w indeksowanych czasopismach, będąc we wszystkich pracach pierwszym Autorem. Całkowity dorobek naukowy Doktorantki jest bardzo imponujący – składa się na niego 15 publikacji w czasopismach i 3 rozdziały w książkach. Doktorantka brała udział w 6 konferencjach naukowych, w tym 5 o zasięgu międzynarodowym. Doktorantka zrealizowała trzy krótkoterminowe staże zagraniczne: jeden na Ghent University oraz dwa w narodowym Instytucie Badań i Rozwoju Chemii i Pterochemii w Bukareszcie (Rumunia).

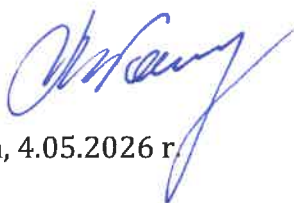
Biorąc pod uwagę osiągnięte wyniki i sposób ich interpretacji, stwierdzam iż przedłożona do recenzji praca doktorska mgr Lusiny spełnia warunki przewidziane ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (art. 187).

Dlatego wnoszę o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr Aleksandry Lusiny do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz do publicznej obrony.

Ponadto, biorąc pod uwagę:

- wysoką wartość naukową wyników uzyskanych w pracy doktorskiej, w tym opisanie nowych polimerów z odciskiem molekularnym na podstawie poli(2-oksazolin),
- wykorzystanie reakcji tiol-en w układach poli(2-oksazolinowych) jako etapu funkcjonalizacji prepolimerów przeznaczonych do syntezy MIP inicjowanej promieniowaniem UV, prowadzonej w obecności związków tiolowych zawierających zróżnicowane grupy donorowe,
- wykorzystanie reakcji „click” tiol-en i ditioli do wytworzenia sieci polimerowych,
- wytworzenie selektywnych wnęk molekularnych dedykowanych rozpoznawaniu konkretnych, istotnych środowiskowo związków chemicznych,
- wysoki poziom merytoryczny dyskusji zawartej w przewodniku,
- wysoką jakość 3 publikacji, które ukazały się w wiodących czasopismach (sumaryczny IF czasopism=21), i w których Doktorantka jest pierwszym współautorem,

wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr Aleksandry Lusiny.



Szczecin, 4.05.2026 r.