

dr hab. Ewa Olewnik-Kruszkowska, prof. UMK
olewnik@umk.pl
tel. +4856 611 2210

Toruń, 24 kwietnia 2026 r

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Lusiny
zatytułowanej

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

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr Aleksandry Lusiny została wykonana w Zakładzie Chemii Supramolekularnej, Wydziału Chemii, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Opiekę nad realizacją badań sprawował, jako promotor, dr hab. inż. Michał Cegłowski, prof. UAM. Należy również podkreślić, iż rozprawa stanowi część badań realizowanych w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki, Opus 19. Ponadto, co istotne, badania będące przedmiotem dysertacji zrealizowano we współpracy dwóch grup badawczych: grupy profesora Hoogenbooma z Uniwersytetu w Gandawie oraz Zakładu Chemii Supramolekularnej UAM.

Wybór tematyki rozprawy: Wybór tematyki badawczej przedstawionej do recenzji rozprawy jest w pełni uzasadniony i stanowi bezpośrednią odpowiedź na współczesne wyzwania analityki chemicznej oraz inżynierii materiałowej. Praca skupia się na opracowaniu narzędzi do detekcji wysoce szkodliwych zanieczyszczeń, takich jak herbicydy czy substancje zaburzające gospodarkę hormonalną. Monitorowanie stężenia tych związków w wodach i żywności jest obecnie priorytetem w skali globalnej, dlatego podjęte przez Doktorantkę badania celnie wpisują się w realne potrzeby związane z ochroną środowiska i zdrowia ludzi.

Cel i hipotezy badawcze rozprawy: Głównym celem rozprawy było otrzymanie polimerów z odciskiem molekularnym posiadających zdolność do selektywnego rozpoznawania i efektywnej adsorpcji związków stanowiących potencjalne zagrożenie środowiskowe. W pracy postawiono hipotezę badawczą, w której wskazano, iż istnieją zależności pomiędzy strukturą modyfikowanych materiałów a ich efektywnością adsorpcyjną oraz zdolnością do specyficznego wiązania wspomnianych wyżej szkodliwych dla środowiska analitów. Zarówno cel, jak i hipoteza ostatecznie zmierzały do stworzenia zestawu

optymalnych czynników, które pozwolą na formowanie najbardziej obiecujących pod względem efektywności i selektywności wnęk molekularnych.

Ocena merytoryczna rozprawy: Rozprawa doktorska mgr Aleksandry Lusiny odznacza się bardzo przemyślaną strukturą. Na uznanie zasługuje staranność przygotowania dysertacji zarówno pod względem językowym, jak i graficznym. Od pierwszych stron Doktoranta przejrzyste wprowadza czytelnika w tematykę nowych materiałów o pożądanych właściwościach. Szczegółowo przedstawia zarówno swój życiorys i dorobek, jak również analizuje wyniki badań w kontekście literatury.

Na 214 stronach znalazły się wszystkie niezbędne elementy rozprawy doktorskiej, której podstawę stanowią trzy publikacje naukowe. W wytypowanych pracach Doktoranta jest pierwszym autorem, ale patrząc na pozostałe publikacje w dorobku, myślę, że kilka innych stanowi doskonałe uzupełnienie i mogłoby również wchodzić w skład recenzowanej dysertacji. Na uznanie zasługuje merytoryczne podejście Doktorantki do prezentacji własnych osiągnięć – opisując publikacje stanowiące trzon rozprawy, nie skupia się ona na wskaźnikach bibliometrycznych takich jak impact factor, punkty ministerialne czy indeks Hirscha, co jednoznacznie wskazuje, co świadczy o jej dojrzałości naukowej i wartościowaniu pracy badawczej przede wszystkim przez pryzmat wniesionej treści.

Rozprawę można zasadniczo podzielić na dwa komplementarne etapy:

- Pierwszy etap dotyczy projektowania, syntezy, modyfikacji i charakterystyki polimerów z odciskiem molekularnym. Doktorantka opracowała kilkietapową strategię otrzymywania MIP polegającą na syntezie prepolimeru, jego kontrolowanej funkcjonalizacji a następnie na sieciowaniu w obecności cząsteczek szablonu. W pierwszej kolejności została opracowana synteza monomeru w postaci 2-(3-butenylo)-2-oksazoliny oparta na zmodyfikowanej reakcji Wenkera, która pozwoliła na otrzymanie produktu końcowego o bardzo wysokiej czystości. W kolejnym etapie Doktorantka otrzymany monomer poddała reakcji polimeryzacji w reaktorze mikrofalowym, kontrolując stosunek molowy monomeru do inicjatora w celu otrzymania polimeru o stopniu polimeryzacji wynoszącym 20. Reakcja okazała się na tyle powtarzalna, że jej produkty posłużyły do badań w dwóch pracach stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej. W pracach tych otrzymane poli(2-oksazoliny) zostały poddane modyfikacji łańcuchów bocznych z wykorzystaniem wybranych związków tiolowych zawierających różne grupy funkcyjne. Ich obecność miała bezpośredni wpływ na modulowanie rodzaju i siły oddziaływań polimer-szablon.

W pracy oznaczonej jako A1 Doktorantka skupiła się na określeniu wpływu stopnia modyfikacji łańcuchów bocznych poly(ButenOx) za pomocą kwasu 3-merkaptopropionowego. W publikacji tej zastosowano stopień funkcjonalizacji wynoszący maksymalnie 30%, wskazując, że literatura sugeruje, iż wyższy stopień funkcjonalizacji może zaburzać strukturę i selektywność materiałów. Powstaje jednak pytanie, czy również w przypadku otrzymanych materiałów istniało takie ryzyko? Czy jednak wprowadzenie większej ilości modyfikatora nie miało szans na poprawę właściwości? Stopień modyfikacji został wyznaczony za pomocą protonowego rezonansu magnetycznego. Warto w tym miejscu zauważyć, że rzeczywisty stopień funkcjonalizacji okazał się być wyższy od pierwotnie zakładanego dla wszystkich modyfikacji.

Natomiast w pracy oznaczonej jako A2 Doktorantka postawiła sobie za cel przeprowadzenie modyfikacji tej samej co w pracy A1 pochodnej poli(2-oksazolin) w postaci poli[2-(3-butenylo)-2-oksazolin] tym razem z wykorzystaniem trzech odczynników: kwasu 3-merkaptopropionowego (MPA), 2-merkaptioetanolu (2ME) i 4-metoksybenzylotolu (4MBM). Zostały one wytypowane ze względu na swoją budowę oraz możliwe oddziaływanie z propylparabenem (PrP). Tym razem, reakcje były prowadzone przy zachowaniu stałego stopnia modyfikacji na poziomie 35 %. Mimo iż wcześniej Doktorantka wskazywała, że nie powinien on przekraczać 30%. Podobnie jak we wcześniejszej pracy, analiza ^1H NMR posłużyła do wyznaczenia rzeczywistego stopnia funkcjonalizacji. Co ciekawe, również w tym przypadku rzeczywisty stopień modyfikacji okazał się dla wszystkich związków wyższy niż zakładany teoretycznie.

W przypadku obu prac Doktorantka uzasadniła wybór zastosowanej metody funkcjonalizacji, podkreślając wysoką wydajność, selektywność oraz prostotę prowadzenia, co wskazuje na przemyślane podejście do problemu. Ponadto Doktorantka założyła, iż częściowa modyfikacja pozwoli na usieciowanie materiałów, co zapewni stabilną i zwartą strukturę finalnych związków. Jako związek sieciujący został wytypowany ditiol. Reakcje sieciowania prowadzono zarówno w obecności wybranego szablonu (analitu), jak i bez niego, otrzymując odpowiednio materiały MIP i NIP.

W pracy o numerze A3 zmieniono prepolimer bazowy i jako przedmiot badań wykorzystano inną pochodną poli(2-oksazolinową), mianowicie bardziej zaawansowany prepolimer — poli(2-allilamidopropylo-2-oksazolinę). Jego struktura chemiczna zawiera dodatkowo grupę amidową w każdym łańcuchu bocznym. Należy podkreślić, iż związek ten został syntetyzowany przez Doktorantkę podczas stażu naukowego na Uniwersytecie

w Gandawie. Działanie to zostało dobrze przemyślane i miało na celu zwiększenie liczby oraz dostępności potencjalnych grup donorowych i akceptorowych wiązań wodorowych w syntezowanych materiałach MIP, a w efekcie wzmocnienie oddziaływań pomiędzy łańcuchami bocznymi polimeru a cząsteczkami szablonu. Do modyfikacji poli(2-allilamidopropyl-2-oksazoliny) Doktorantka wykorzystała cztery różne związki: 1-undekanotiol, 11-merkapt-1-undekanol, kwas 11-merkaptoundekanowy oraz 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-heptafluoro-1-dekanotiol (PFC). Dla wszystkich wymienionych związków stopień modyfikacji wynosił 20%. Podobnie jak we wcześniejszych pracach, kluczowa do określenia stopnia funkcjonalizacji okazała się technika ¹H NMR. W rozprawie przedstawiono również pełną charakterystykę materiałów, w tym analizę TG, FTIR i SEM.

Podsumowując tę część pracy, należy podkreślić, iż interpretacja tak szerokiego spektrum danych świadczy o ogromnej wiedzy i doświadczeniu mgr Aleksandry Lusiny w obszarze syntezy i modyfikacji polimerów. Jej zaangażowanie w wieloetapową optymalizację procesów syntezy i funkcjonalizacji doprowadziło do stworzenia stabilnych i wysoce selektywnych układów.

Natomiast w drugim etapie rozprawy doktorskiej szczególną uwagę Doktorantka poświęciła selektywnej detekcji analitów z próbek środowiskowych, zwłaszcza tych występujących na poziomie śladowym. Wskazała również na aktualne trendy zmierzające do projektowania wysoce selektywnych sorbentów dedykowanych konkretnym zanieczyszczeniom. Ponadto Doktorantka szczegółowo omówiła ewolucję wykorzystania polimerów z odciskiem molekularnym od prostych procesów separacji do zaawansowanych układów detekcyjnych, co pozwoliło na poszukiwanie nowych rozwiązań. Szeroko też zostały opisane działania współczesnej analityki chemicznej stawiającej sobie za cel uproszczenie procedur badawczych. Jedną z nich stanowi nowatorskie połączenie jonizacji w plazmie atmosferycznej ze spektrometrią mas (FAPA-MS). Należy podkreślić, iż połączenie tych dwóch technik umożliwiło bezpośrednią analizę stałych materiałów MIP w warunkach ciśnienia atmosferycznego, bez konieczności stosowania klasycznych procedur przygotowania próbek i posłużyło do wyznaczania granic wykrywalności wybranych analitów.

Mając na uwadze przeznaczenie otrzymanych materiałów, Doktorantka wykonała dla nich badania właściwości adsorpcyjnych, zarówno dla materiałów oczyszczonych z szablonów jak i w formie nieoczyszczonej. Należy wspomnieć, iż proces oczyszczania był

ocenią za pomocą analiz FT-IR, TG i SEM, a wyniki tych badań zostały skrupulatnie przeanalizowane i porównane z doniesieniami literaturowymi.

Analiza właściwości adsorpcyjnych w stosunku do dedykowanych analitów pozwoliła ustalić parametry adsorpcji oraz udzielić odpowiedzi na kluczowe dla projektu pytanie, a mianowicie: które czynniki mają największy wpływ na ich kształtowanie, a tym samym na proces rozpoznawania przestrzennego w materiałach MIP. Odpowiedź na to pytanie wymagała przeprowadzenia szeregu analiz obejmujących: izotermę adsorpcji, kinetykę adsorpcji, termodynamikę, możliwość ponownego wykorzystania, analizę wpływu pH, selektywność, badania środowiskowe oraz badania liniowości oraz limitów detekcji we wspomnianej wyżej pionierskiej analizie FAPA-MS.

W pracy A1 Doktorantka skupiła się na adsorpcji herbicydu w postaci kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego (MCPA) z wykorzystaniem polimerów z odciskiem molekularnym na bazie poly(ButenOx), funkcjonalizowanych w różnym stopniu kwasem 3-merkaptopropionowym. Wykazała ona, że adsorpcja MCPA najlepiej wpisuje się w monowarstwowy model Langmuira. Ponadto należy podkreślić, iż MIP-y wykazują około 5-krotnie wyższą pojemność adsorpcyjną niż polimery bez odcisku (NIP). Istotnym czynnikiem systematycznie zwiększającym maksymalną pojemność adsorpcyjną oraz selektywność wobec MCPA w obecności związków konkurencyjnych (2,4-D i kwasy humusowe) okazał się wzrost stopnia funkcjonalizacji.

Na podstawie przeprowadzonych analiz Doktorantka ustaliła, iż sam proces adsorpcji okazał się być endotermiczny, sterowany entropią i najefektywniejszy w środowisku o pH zbliżonym do neutralnego. Co istotne, po 5 cyklach adsorpcji-desorpcji materiały zachowały wysoką stabilność, tracąc nie więcej niż 10% swoich zdolności sorpcyjnych. W tej części pracy widoczne jest doświadczenie Doktorantki w poszukiwaniu nowych rozwiązań, a na szczególną uwagę zasługuje nowatorskie podejście w postaci wykorzystania połączenia FAPA-MS. Pozwoliło to na szybkie, bezpośrednie oznaczanie MCPA w rzeczywistych próbkach wód rzecznych i wodociągowych z pominięciem skomplikowanego etapu przygotowania próbek. Ponadto z dużym sukcesem udało się Doktorantce obniżyć granicę wykrywalności i osiągnąć limit detekcji (LOD) na poziomie $0,05 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$, co stanowi wynik aż 200-krotnie niższy niż w przypadku analizy bez wstępnego wzbogacania na polimerach MIP.

Celem pracy oznaczonej jako A2 było zbadanie, jak rodzaj wprowadzonych grup donorowych wpływa na efektywność rozpoznawania propylparabenu, który jest powszechnie

stosowanym w konserwancjach w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym. Również w tej pracy Doktorantka przeprowadziła bardzo dojrzałą dyskusję wyników i ustaliła, iż podobnie jak w pracy A1, adsorpcja była endotermiczna i zgodna z modelem Langmuira, a optymalne pH wynosiło ok. 6. Ponadto Doktorantka stwierdziła iż funkcjonalizacja z wykorzystaniem MPA przyniosła najwyższe wartości pojemności adsorpcyjnej oraz najwyższą selektywność w wyniku tworzenia silnych wiązań wodorowych. Natomiast użycie 2ME obniżyło pojemność adsorpcyjną, ale za to zwiększyło stałą wiązania. Znaczący walor naukowy stanowią badania selektywności, które potwierdziły, że badane MIP-y wysoce precyzyjnie odróżniają propylparabenu od jego analogów strukturalnych. Dlatego też jednoznacznie można stwierdzić, iż Doktorantka dowiodła, iż precyzyjny dobór grup funkcyjnych, decyduje o selektywności wnęk molekularnych. Ponadto z punktu widzenia aplikacyjnego należy podkreślić, że opracowany materiał MIP modyfikowany MPA połączony z techniką FAPA-MS umożliwił obniżenie LOD o dwa rzędy wielkości (do 0,1 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$).

W pracy A3 jako analit wybrano toksyczny i wysoce trwały kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS) stosowany w pianach gaśniczych, tekstyliach, powłokach ochronnych i detergentach. W przypadku tych materiałów najwyższą pojemność adsorpcyjną uzyskały materiały modyfikowane kwasem 11-merkaptoundekanowy (11-acid) ze względu na obecność silnych wiązań wodorowych, oraz PFC gdzie z kolei istotne były oddziaływania fluor-fluor. W przeciwieństwie do poprzednich prac, adsorpcja PFOS była procesem egzotermicznym i spontanicznym. Ponadto dla wspomnianych wyżej MIPów stwierdzono doskonałą selektywność PFOS względem kwasu perfluorononanowego (PNA) oraz tauryny. W przypadku omawianej pracy zbadano odzysk w bardzo złożonych matrycach żywnościowych, takich jak mleko, białko jaja kurzego i tran. O ile w mleku i białku jaja matryca miała umiarkowany wpływ na detekcję, o tyle lipidowa matryca tranu silnie interferowała i utrudniała wiązanie PFOS na polimerach MIP.

Należy podkreślić, iż przejście z poly(ButenOx) na poly(AllylamidOx) było działaniem przełomowym, bowiem obecność dodatkowych atomów azotu o charakterze donorowym w łańcuchu bocznym znacząco poprawiła zdolność do tworzenia oddziaływań z szablonem. Poskutkowało to drastycznym wzrostem pojemności adsorpcyjnej - nawet o 50 mg/g wyższą niż w pracy A1. Ponadto na uznanie zasługuje nowatorskie i wysoce efektywne sfunkcjonalizowanie polimeru fluorowanym odczynnikiem (PFC), co pozwoliło na wykorzystanie hydrofobowo-fluorowego powinowactwa do wyłapywania trudnego

środowiskowo analitu, jakim jest PFOS. Istotnym osiągnięciem tych badań było również opracowanie układu hybrydowego MIP/FAPA-MS, który z powodzeniem zastosowano do żywności, osiągając imponujący próg wykrywalności na poziomie zaledwie 5 ppb.

Podsumowanie i wnioski końcowe: Na podstawie omawianych w rozprawie wyników, wyłania się obraz badań przeprowadzonych z niezwykłą precyzją, które stanowią istotny krok w rozwoju nowoczesnej chemii materiałowej i analitycznej. Wyniki te, zebrane w trzech komplementarnych pracach (A1, A2, A3), dowodzą, że dzięki świadomemu projektowaniu struktur polimerowych możliwe jest precyzyjne sterowanie ich właściwościami sorpcyjnymi.

Jednakże prosiłabym o odniesienie się do kilku kwestii, które wzbudziły moją ciekawość ale również wątpliwości:

1. Do badań wybrano prepolimery o stopniu polimeryzacji DP 20, co miało zapobiec konformacyjnemu zawijaniu się łańcucha i ułatwić modyfikacje. Skąd pewność, że DP=20 jest wartością optymalną? Czy badano polimery o nieco wyższym lub niższym stopniu polimeryzacji, aby empirycznie potwierdzić ten spadek reaktywności lub pojemności adsorpcyjnej?
2. W pracy A1 proces funkcjonalizacji prowadzono do wartości 30%, sugerując, że wyższa zawartość grup może zaburzać strukturę i selektywność materiałów. Czy Doktorantka zbadała, gdzie leży punkt krytyczny, który decyduje o pożądanym poziomie usieciowania?
3. Zarówno w pracy A1 jak i A2 rzeczywisty stopień modyfikacji okazał się dla wszystkich związków wyższy niż zakładany teoretycznie. Z czego wynikają te rozbieżności?
4. Do potwierdzenia usunięcia szablonu z wnętrza po syntezie użyto spektroskopii FTIR. Czy technika ta jest wystarczająco czuła, aby wykryć śladowe ilości szablonu, które mogły pozostać w matrycy i później zaburzać oznaczenia śladowe na poziomie granicy wykrywalności?
5. We wszystkich trzech pracach wykazano, że proces adsorpcji najlepiej opisuje izoterma Langmuira, co sugeruje adsorpcję jednowarstwową. Materiały MIP są jednak z definicji trójwymiarowymi, usieciowanymi sieciami z wnękami wewnątrz struktury. Jak wytłumaczyć dominację modelu Langmuira, typowego dla gładkich powierzchni, nad modelami zakładającymi heterogeniczność miejsc wiążących, jak Freundlich czy Sips?

6. W pracach A1 i A2 proces adsorpcji był endotermiczny. Natomiast w pracy A3 adsorpcja okazała się procesem egzotermicznym. Z czego dokładnie wynika ta fundamentalna różnica termodynamiczna między badanymi układami polimer-analit?
7. Badania SEM wykazały, że polimery po funkcjonalizacji stają się bardziej ziarniste lub pofałdowane, co zwiększa ich powierzchnię właściwą. Czy zaobserwowany wzrost pojemności adsorpcyjnej w materiałach funkcjonalizowanych to w większej mierze efekt specyficznych oddziaływań we wnękach, czy po prostu fizycznego zwiększenia powierzchni właściwej materiału?

Wszystkie podejmowanie przez Doktorantkę działania pozwalają mi jednoznacznie stwierdzić, że rozprawa doktorska mgr Aleksandry Lusiny pt. *„Zastosowanie polimerów z odciskiem molekularnym na bazie poli(2-oksazolin) do selektywnej adsorpcji połączonej z ilościowym oznaczaniem wybranych analitów”* spełnia wymagania ustawy "Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce" i wnioskuje o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto umiejętność powiązania zaawansowanej syntezy z potrzebami współczesnego monitoringu środowiska stawia ocenianą rozprawę doktorską w rzędzie nowatorskich rozwiązań o dużym znaczeniu praktycznym, dlatego wnoszę o jej wyróżnienie.



dr hab. Ewa Olewnik-Kruszkowska, prof. UMK