



Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Organicznej

dr hab. inż. Łukasz Albrecht, prof. PŁ

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Mariany Kozłowskiej p.t.  
„Noncovalent interactions in the process of carbon nanotubes  
functionalization with diisocyanates and polyethylene glycol molecules”  
przedstawionej Radzie Naukowej Wydziału Biologiczno-Chemicznego  
Uniwersytetu w Białymstoku w celu uzyskania stopnia doktora nauk  
chemicznych**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Mariany Kozłowskiej została wykonana na Wydziale Biologiczno-Chemicznym Uniwersytetu w Białymstoku pod kierunkiem dr. hab. Pawła Rodziewicza, którego bogate zainteresowania naukowe koncentrują się między innymi wokół wykorzystania metod chemii obliczeniowej w celu poznania właściwości wybranych cząsteczek i materiałów chemicznych. Jest ona poświęcona zastosowaniu nowoczesnych narzędzi chemii kwantowej do badań nad oddziaływaniami niekowalencyjnymi, które mają miejsce w procesie funkcjonalizacji nanorurek węglowych wybranymi pochodnymi diizocyaninowymi oraz poli(tlenkiem etylenu).

Wyjątkowe właściwości nanorurek węglowych pozwalające na ich liczne aplikacje w różnych gałęziach nanotechnologii sprawiają, że poznanie natury oddziaływań mających miejsce podczas procesu ich funkcjonalizacji stanowi uzasadnione i bardzo aktualne wyzwanie naukowe. Dlatego też podjęcie przez Doktorantkę badań ulokowanych w tym obszarze badawczym uważam za w pełni uzasadnione i ważne z punktu widzenia poznawczego.

Podstawę pracy doktorskiej mgr Kozłowskiej stanowi cykl pięciu artykułów ogłoszonych drukiem w czasopismach chemicznych o zasięgu międzynarodowym, które charakteryzują się dobrymi współczynnikami oddziaływania IF (sumaryczny IF wszystkich prac wynosi 13.167). Pomimo tak bogatego dorobku publikacyjnego Doktorantka nie zdecydowała się pójść „drogą na skróty” (co czyni wielu Doktorantów składając pracę doktorską w postaci zwięzłych autoreferatów omawiających wyniki badań) i przygotowała pełną rozprawę w jej klasycznym wydaniu. Takie podejście jest godne pochwały. Pozwala bowiem recenzentowi na lepsze poznanie Doktorantki, jej sposobu myślenia, analizowania problemów i wyciągania wniosków. Na podkreślenie zasługuje fakt, że praca została napisana w języku angielskim, którego jakość jest bardzo wysoka. Doktorantka z dużą łatwością omawia skomplikowane zagadnienia chemiczne i robi to w oparciu o bogate słownictwo wykorzystując do tego celu różnorodne konstrukcje gramatyczne. Stanowi to bardzo dobrą prognozę co do Jej dalszego rozwoju. Nie mam wątpliwości, że umiejętność prezentacji wyników badań naukowych w języku angielskim na tak wysokim poziomie w połączeniu z bardzo dobrą znajomością chemii otworzy przed nią drzwi bardzo dobrych Jednostek badawczych i ułatwi drogę do pełnej samodzielności naukowej.



Instytut Chemii Organicznej  
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, budynek A-27  
Tel. 042 636 25 42; fax. 042 636 55 30; [www.p.lodz.pl](http://www.p.lodz.pl)  
NIP: 727 002 18 95; Regon: 000001583





# Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Organicznej

dr hab. inż. Łukasz Albrecht, prof. PŁ

Praca liczy 175 ponumerowanych stron z których 56 zajmuje wprowadzenie, a 90 omówienie wyników badań własnych z podsumowaniem. Pozostałe 29 stron to bibliografia. Pierwszy rozdział przygotowanej rozprawy definiuje cel i zakres pracy. Doktorantka wymieni w nim cały szereg zagadnień. Mają one charakter poznawczy i są bardzo ambitne. Ten fragment rozprawy pokazuje, że postawiony przez Promotora problem badawczy został przez Doktorantkę bardzo precyzyjny przemyślany skutkując bardzo analitycznym podejściem do realizowanego tematu.

Kolejne pięć rozdziałów stanowi bardzo spójny i dobrze przygotowany wstęp teoretyczny. Doskonale wprowadzają on czytelnika w:

- (i) świat oddziaływań niekowalencyjnych (rozdział 3);
- (ii) zagadnienia związane z chemią nanorurek węglowych, ich właściwościami i sposobami funkcjonalizacji oraz z metodami teoretycznymi wykorzystywanymi w ich badaniach (rozdział 4);
- (iii) chemię diizocyjanianów oraz polioli, czyli monomerów wykorzystywanych w syntezie poliuretanów (rozdział 5);
- (iv) podejścia teoretyczne wykorzystywane do realizacji zadań badawczych niniejszej rozprawy doktorskiej (rozdział 6).

Dalsza część dysertacji (rozdziały 7-11) została poświęcona omówieniu wyników stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej. Rozdział 7 jest fragmentem metodologicznym w którym Doktorantka omawia wyniki badań wstępnych i bardzo precyzyjnie analizuje parametry obliczeniowe wykorzystywane w swoich badaniach. Ten rozdział ponownie potwierdza bardzo dobre przygotowanie Doktorantki do realizacji powierzonych Jej badań oraz biegłość w zagadnieniach chemii teoretycznej. Pozostałe cztery rozdziały odnoszą się do poszczególnych projektów badawczych zrealizowanych w ramach pracy doktorskiej.

Pierwszy fragment badań własnych Doktorantki dotyczył obliczeń izolowanych cząsteczek diizocyjanianów wykorzystywanych w syntezie poliuretanów takich jak: metylenodifenylo-4,4'-diizocyjanian (MDI) oraz 2,4-diizocyjanianotoluen (TDI) jak również poli(tlenek etylenu). Obliczenia statyczne w fazie gazowej zostały przeprowadzone w oparciu o teorię funkcjonału gęstości (DFT). Doktorantka przeprowadziła również symulacje badanych układów w rzeczywistym czasie życia cząsteczek wykorzystując do tego celu dynamikę molekularną według Car i Parrinello (CP-MD). W tej części prac badawczych Doktorantka przeprowadziła również analizę gęstości elektronowej dla cząsteczek poli(tlenku etylenu). W ten sposób Doktorantka uzyskała wiedzę na temat wybranych modelowych układów monomerycznych, którą skutecznie wykorzystwała w dalszych etapach prac.

Zrozumienie niekowalencyjnych oddziaływań pomiędzy monomerami poliuretanu (diizocyjanianami MDI i TDI oraz PEG), a jednościenne nanorurkami węglowymi (SWCNT) stanowiło kolejny cel pracy (rozdział 9). W celu oszacowania zdolności tych cząsteczek do ulegania adsorpcji na powierzchni jednościenne nanorurek węglowych Doktorantka przeprowadziła obliczenia statyczne w oparciu o teorię funkcjonału gęstości (DFT). W przypadku aromatycznych izocyjanianów kluczowe znaczenie miało oddziaływanie typu  $\pi$ -



Instytut Chemii Organicznej  
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, budynek A-27  
Tel. 042 636 25 42; fax. 042 636 55 30; [www.p.lodz.pl](http://www.p.lodz.pl)  
NIP: 727 002 18 95; Regon: 000001583





# Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Organicznej

dr hab. inż. Łukasz Albrecht, prof. PŁ

$\pi$  pomiędzy pierścieniami aromatycznymi materiału adsorbowanego, a nanorurką węglową. Trudności napotkane przy realizacji pokrewnych obliczeń dla cząsteczki poli(tlenku etylenu) skłoniły Doktorantkę do podjęcia decyzji o rezygnacji z wykorzystywania tego obiektu modelowego w dalszych pracach.

Kolejny rozdział poświęcony został określeniu wpływu kowalencyjnej funkcjonalizacji powierzchni jednościennych nanorurek węglowych za pomocą obu typów monomerów izocyjanianowych wykorzystywanych w syntezie poliuretanów (MDI i TDI) na strukturę jednostek monomerycznych znajdujących się na powierzchni nanorurki. Obliczenia statyczne zostały uzupełnione symulacjami w rzeczywistym czasie życia cząsteczek w oparciu o dynamikę molekularną według Car i Parrinello (CP-MD). Zostały one przeprowadzone dla cząsteczek nanorurek węglowych sfunkcjonalizowanych jedną lub dwiema cząsteczkami diizocyjanianu. W tej części pracy Doktorantka zidentyfikowała oddziaływania niekowalencyjne pomiędzy fragmentami monomerów kluczowe dla ich wzajemnego ułożenia oraz wyjaśniła wpływ omówionej funkcjonalizacji kowalencyjnej na właściwości elektroniczne metalicznych i półprzewodnikowych jednościennych nanorurek węglowych. Za bardzo wartościowe odkrycie tego fragmentu pracy doktorskiej uważam wskazanie większego prawdopodobieństwa kowalencyjnej funkcjonalizacji monomerami izocyjanianowymi karboksylowanymi jednościennymi nanorurkami węglowymi o mniejszej średnicy (SWCNT 6,0).

W ostatnim fragmencie rozprawy (rozdział 11) Doktorantka podjęła się oceny wpływu defektów obecnych na powierzchni nanorurek węglowych na ich reaktywność w procesie karboksylowania. Doktorantka porównała obszary jednościennych nanorurek węglowych zawierające różnego rodzaju defekty, ustaliła ich szereg reaktywności i wskazała miejsca najbardziej podatne na uleganie reakcji karboksylowania. Ponadto, korzystając z obliczeń DFT i symulacji CP-MD Doktorantka wykazała, że rodzaj defektu obecnego na powierzchni nanorurki wpływa w znaczący sposób na cechy strukturalne cząsteczki diizocyjanianu (MDI lub TDI) przyłączonej kowalencyjnie w pobliżu uszkodzonego obszaru jednościennej nanorurki węglowej. Wśród parametrów strukturalnych ulegających największej zmianie wyróżnić należy: kąt nachylenia fragmentu diizocyjanianu względem powierzchni nanorurki oraz kąt obrotu definiowany przez zmianę kąta dwuściennego C-C-C-N określającego ułożenie pierścienia fenyloвого diizocyjanianów względem powierzchni nanorurki.

Rozprawę uzupełnia podsumowanie przeprowadzonych badań (rozdział 12) oraz literatura cytowana. W przedstawionym do oceny opracowaniu obejmuje ona aż 446 pozycji. Ten element rozprawy uwzględnia najważniejsze pozycje literaturowe związane z omawianymi tematami badawczymi, bardzo dobrze i precyzyjnie wprowadzając czytelnika w te zagadnienia. Recenzowana rozprawa została również zaopatrzona w streszczenie (zarówno w języku polskim jak i angielskim) jak również w spis dorobku publikacyjnego jak i konferencyjnego Doktorantki. W tym kontekście na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że oprócz pięciu publikacji stanowiących podstawę recenzowanej rozprawy w bogatym dorobku naukowym mgr Kozłowskiej znajdują się jeszcze trzy publikacje ogłoszone drukiem w dobrych czasopismach chemicznych o zasięgu międzynarodowym



Instytut Chemii Organicznej  
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, budynek A-27  
Tel. 042 636 25 42; fax. 042 636 55 30; [www.p.lodz.pl](http://www.p.lodz.pl)  
NIP: 727 002 18 95; Regon: 000001583





# Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Organicznej

dr hab. inż. Łukasz Albrecht, prof. PŁ

o bardzo dużej wartości naukowej. Ponadto, liczne prezentacje ustne i posterowe na krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych dobrze świadczą o aktywności naukowej Doktorantki.

W przedstawionej do recenzji rozprawie Doktorantce nie udało się uniknąć kilku określeń lub zdań, które są niepoprawne lub zredagowane w sposób za mało precyzyjny. Z obowiązku Recenzenta wymieniam niektóre z nich:

- Formalizm strzałkowy wykorzystany do opisu struktur rezonansowych (Rysunek 5.2) nie jest poprawny. Strzałka oznacza zawsze ruch pary elektronowej. Dlatego powinna być prowadzona od pary elektronowej do atomu będącego jej akceptorem.
- Używane w tekście rozprawy określenie „structural rearrangement” nie jest w mojej ocenie poprawne. Sugeruje bowiem, że cząsteczka monomeru ulega przegrupowaniu swojej struktury czyli transformacji chemicznej polegającej na zmianie kolejności łączenia atomów ze sobą. Tymczasem zmiany opisywane w pracy dotyczą jedynie modyfikacji relacji konformacyjnych lub przestrzennych analizowanych fragmentów strukturalnych.

Podsumowując pragnę stwierdzić, że przedstawiona do recenzji praca doktorska została przygotowana w sposób bardzo staranny i charakteryzuje się przejrzystą szatą graficzną. Sposób omawiania wyników, przygotowanie grafik ilustrujących tekst, wykresy i zestawienia tabelaryczne budzą duże uznanie. Drobne błędy gramatyczne i edytorskie pojawiające się w tekście nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę rozprawy. Wyrażam przekonanie, że przyjęty cel pracy został całkowicie zrealizowany, a zawarte w recenzji uwagi mają charakter formalny lub polemiczny i w żadnym stopniu nie umniejszają wysokiej merytorycznej oceny niniejszej dysertacji. Doktorantka wykazała się dużą kreatywnością w planowaniu zadań badawczych i rozwiązywaniu napotykaných problemów. Zrealizowane prace obliczeniowe są na wysokim, światowym poziomie, a przeprowadzone badania w pełnym zakresie spełniają warunek oryginalności. Praca poszerza w istotny sposób naszą wiedzę teoretyczną na temat funkcjonalizacji jednościennych nanorurek węglowych, a uzyskane wyniki mają również potencjał aplikacyjny. Mogą bowiem zostać wykorzystane w celu skuteczniejszego planowania etapu funkcjonalizacji nanorurek węglowych i przewidywania ich potencjalnych właściwości.

**W mojej opinii rozprawa doktorska mgr Mariany Kozłowskiej spełnia wymagania ustawowe (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dz.U. z 2003r. Nr 65, poz. 595 wraz z zmianami wprowadzonymi to tej Ustawy przez Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 2 grudnia 2014 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U RP z dnia 22 grudnia 2014 r. Poz. 1852). Dlatego też wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**



Instytut Chemii Organicznej  
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, budynek A-27  
Tel. 042 636 25 42; fax. 042 636 55 30; [www.p.lodz.pl](http://www.p.lodz.pl)  
NIP: 727 002 18 95; Regon: 000001583





Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Organicznej

dr hab. inż. Łukasz Albrecht, prof. PŁ

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy przeprowadzonych badań, ich oryginalność, logiczny opis i spójną interpretację wyników oraz bogaty dorobek publikacyjny będący podstawą recenzowanej rozprawy (pięć publikacji w czołowych czasopismach chemicznych o zasięgu międzynarodowym, bogata aktywność konferencyjna) zgłaszam wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr Mariany Kozłowskiej przez Radę Naukową Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku.



Instytut Chemii Organicznej  
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, budynek A-27  
Tel. 042 636 25 42; fax. 042 636 55 30; [www.p.lodz.pl](http://www.p.lodz.pl)  
NIP: 727 002 18 95; Regon: 000001583

