

Prof. dr hab. Szczepan Zapotoczny
Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
Email: zapotocz@chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Adama Michalskiego

**pt.: "Supramolekularne struktury liniowych i gwiazdzystych polilaktydów
poprzez oddziaływania grup końcowych i stereokompleksowanie"**

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Adama Michalskiego obejmuje zagadnienia związane z układami supramolekularnymi otrzymanymi na bazie modyfikowanych polilaktydów (PLA) o strukturze liniowej bądź gwiazdzystej. Zasadniczym celem pracy było otrzymanie mikro- i nanocząstek PLA oraz żeli supramolekularnych wykorzystując gwiazdzyste struktury polimerów oraz zdolność do stereokompleksowania różnych form enancjomerycznych. Tematyka ta, dotycząca jednego z najpopularniejszych polimerów otrzymywanych z substratów ze źródeł odnawialnych, jest od lat intensywnie rozwijana w zespole profesora Tadeusza Bieli i jest szczególnie istotna ze względu na rosnące aplikacyjne znaczenie polilaktydu oraz aspekt poznawczy związany z powszechnością występowania kooperatywnych, niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych w przyrodzie.

Wydział Chemii

Przedstawiona do recenzji praca opiera się na załączonych czterech publikacjach naukowych, których pierwszym współautorem jest doktorant i które obejmują wyniki badań w tematyce opisanej powyżej. Rozprawa, po przedstawieniu motywacji i celu pracy, obejmuje swego rodzaju przewodnik po tych publikacjach zamieszczonych w całości (także tzw. „supporting information”) na końcu rozprawy razem z odpowiednimi oświadczeniami pozostałych współautorów publikacji.

Wybrana przez doktoranta forma rozprawy doktorskiej ma swoje zalety, gdyż umożliwia zapoznanie się recenzenta z już opublikowanymi, zatem także zrecenzowanymi, wynikami badawczymi. Ogranicza ona jednak po części doktoranta, który mógłby w klasycznej rozprawie „pochwalić się” jeszcze innymi swoimi osiągnięciami naukowymi oraz umiejętnością pisanie tekstów naukowych.

Przedstawiona do recenzji praca jest spójna tematycznie i koncentruje się na wytworzeniu i charakteryzacji nowych materiałów opartych na PLA. Cele pracy zostały jasno zdefiniowane przez doktoranta na początku rozprawy. Biorąc pod uwagę możliwe aplikacje PLA przedstawione cele obejmujące wytworzenia konkretnych materiałów (żele, nano- mikrocząstki) na bazie PLA stanowią istotny krok w kierunku nowych zastosowań biomedycznych PLA. Doktorant osiągnął je wykorzystując makrocząsteczki PLA o różnej strukturze (liniowa, gwiazdzista), różnych grupach końcowych (jonowe, niejonowe) i izomerii optycznej (poli-L-laktyd i poli-D-laktyd), co umożliwiło zaangażowanie różnego typu oddziaływań międzycząsteczkowych w tworzenie tych materiałów.

Pierwsza z przedstawionych publikacji (*Reactive and Functional Polymers*, 2018) dotyczy otrzymania i charakterystyki agregatów supramolekularnych, żeli na bazie liniowych i gwiazdzistych PLA o różnej liczbie hydroksylowych i karboksylowych grup końcowych. W szczególności otrzymane zostały cztero-, sześć- i ośmioramienne gwiazdy oraz liniowe polimery z jedną lub dwiema wymienionymi grupami końcowymi. Stworzyło to bibliotekę polimerów umożliwiającą badanie wzajemnych oddziaływań makrocząsteczek, w szczególności uwzględniając wiązania wodorowe pomiędzy grupami końcowymi, prowadzące do otrzymywania odpowiednich agregatów, żelowania roztworów. Zaobserwowano, że, z uwagi na wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania, lepkość roztworów (tendencja do żelowania) malała wraz ze wzrostem liczby ramion gwiazd, podczas gdy wpływ rodzaju grup końcowych na ten efekt był zależny od stosowanego rozpuszczalnika. Wyciągnięte wnioski, istotne dla zastosowań PLA o różnej strukturze, zostały gruntownie poparte przez wyniki eksperymentalne. Ciekawe byłyby także wyniki otrzymane dla mieszanin liniowych i gwiazdzistych polimerów, które nie zostały pokazane w tej pracy. Liczę na przedyskutowanie przewidywanych efektów w tym zakresie przez doktoranta w czasie publicznej obrony.

Kolejna publikacja (*Macromolecular Chemistry and Physics*, 2018) dotyczy żeli otrzymywanych przez kompleksowanie enancjomerycznych gwiaździstych (sześcioramienne) PLA. Żele wytworzone z polimerów zawierających karboksylowe grupy końcowe okazały się przechodzić w zol w temperaturze wyższej niż dla analogicznych polimerów z hydroksylowymi grupami końcowymi, co jest związane z udziałem wiązań wodorowych w całkowite oddziaływania międzycząsteczkowe w utworzonych stereokompleksach. Co więcej, pokazano tworzenie regularnych mikrosfer o rozmiarach rzędu 1-3 μm tylko w przypadku PLA z grupami karboksylowymi, co otwiera nowe możliwości uzyskiwania bardziej regularnych struktur poprzez synergistyczne działanie stereokompleksowania i oddziaływań wzajemnych grup końcowych. Publikacja jest bardzo świeża (rok wydania 2018) i zapewne dalsze badania w tym kierunku będą kontynuowane, ale przydałyby się na tym etapie jakieś próby weryfikacji, wyjaśnienia mechanizmu uzyskiwania regularnych mikrocząstek przy stosunkowo niewielkiej modyfikacji makrocząsteczek.

Trzecia publikacja w cyklu (*Polymer*, 2016) nawiązuje do poprzedniej publikacji i dotyczy otrzymywania mikro- i nanocząstek na bazie stereokompleksów PLA o różnej strukturze molekularnej. W wyniku modyfikacji szeregu parametrów (typ rozpuszczalnika, rodzaj grup końcowych, stężenie polimeru) uzyskano sferyczne cząstki o średnich średnicach od ok. 400 nm do kilku mikrometrów oraz zaproponowano mechanizm ich powstawania. Uzyskane wyniki m.in. ze względu na prostą metodę otrzymywania i rozmiary nanocząstek odpowiednie dla zastosowań biomedycznych dają szansę na szersze stosowanie jej do wytwarzania np. nośników leków.

Duże potencjalne znaczenie praktyczne mają także wyniki zaprezentowane przez doktoranta w czwartej publikacji (*Polimery*, 2018) określonej jako „rozszerzenie” w stosunku do opisanych wcześniej trzech publikacji. Wyniki dotyczące właściwości termicznych otrzymanych polimerów gwiaździstych PLA o dużej masie cząsteczkowej wraz z odpowiednią procedurą oczyszczania i/lub dodatku stabilizatorów, wskazują na możliwość przetwórstwa tych polimerów w wyższej temperaturze niż polimerów liniowych, co istotnie poszerza spektrum zastosowań PLA. Nasuwają mi się dodatkowe pytania dotyczące np. możliwości immobilizowania oktanianu cyny stosowanego jako katalizatora polimeryzacji z otwarciem pierścienia, w celu łatwiejszego

usuwania go ze środowiska reakcji. Czy możliwe są alternatywne sposoby usuwania tego składnika z mieszaniny polimeryzacyjnej?

Załączone oświadczenia współautorów publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej świadczą o dominującym wkładzie doktoranta w przeprowadzenie badań oraz współredagowanie manuskryptu. We wszystkich tych publikacjach Pan Adam Michalski jest pierwszym autorem i posiadają one stosunkowo niewielką liczbę współautorów, co potwierdza istotny udział w nich doktoranta.

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa stanowi bardzo interesujący wkład w badania nad modyfikowanymi polilaktydami o różnej strukturze oraz otrzymywanymi na ich bazie materiałami nanostrukturalnymi. Pan mgr inż. Adam Michalski wykazał się bezsprzecznie umiejętnością prowadzenia pracy badawczej na wysokim poziomie, właściwego doboru technik badawczych i wyciągania rzetelnych wniosków na podstawie uzyskanych wyników badań. Oceniając pozytywnie recenzowaną pracę stwierdzam, że spełnia ona wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę, zatem do Wysockiej Rady Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Adama Michalskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, uwzględniając wyróżniający się dorobek publikacyjny doktoranta (łącznie 12 publikacji, głównie, w bardzo dobrych czasopismach polimerowych) oraz wysoką jakość niniejszej dysertacji wnioskuję do Wysockiej Rady o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Adama Michalskiego.



Szczepan Zapotoczny

Kraków, 8 września 2018 r.