

Poznań 12.12.2023 r.

Dr. hab. Robert E. Przekop  
Centrum Zaawansowanych Technologii  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Ocena rozprawy habilitacyjnej pt. „Nowe materiały krzemowe 2D i 3D otrzymywane przez funkcjonalizację i sieciowanie polihydrometylosiloksanu (PHMS)” oraz dorobku naukowego doktora nauk chemicznych dr Urszuli Mizerskiej

#### Podstawa wykonania recenzji

Recenzję wykonano na podstawie zlecenia Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi Nr 20/153/2023.

Przedmiotem oceny był nadesłany przez sekretariat naukowy CBMM komplet dokumentów zawierający:

- Potwierdzoną kopię dyplomu doktora nauk chemicznych,
- Autoreferat w języku polskim i angielskim,
- Wykaz opublikowanych prac naukowych,
- Oświadczenia współautorów,
- Wykaz osiągnięć,
- Uchwałę Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nr 20/153/2023 podpisaną przez Przewodniczącą Rady, Pana Profesora Piotra Panetha.

*Pani Dr Urszula Mizerska* ukończyła w roku 2000 studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego w Łodzi na podstawie pracy pt. „Konduktometryczne badania elektrolitów typu 1-1 w mieszaninach wody z metanolem”. Promotorem pracy był dr hab. Adam Bald, prof. UŁ. Po ukończeniu studiów podjęła pracę jako chemik w Samodzielnej Pracowni Polimerów Heteroorganicznych, Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi (CBMM PAN), a od roku 2005 objęła stanowisko chemika w Zakładzie Inżynierii Materiałów Polimerowych, CBMM PAN. W roku 2010 uzyskała stopień doktora w dziedzinie nauk chemicznych, w dyscyplinie chemia w CBMM PAN na podstawie rozprawy pt. „Synteza polimerów i materiałów krzemowych z bioaktywnymi grupami azotowymi”. Promotorem rozprawy był prof. dr hab. Julian Chojnowski. Praca ta została wyróżniona przez Radę Naukową CBMiM PAN. Od roku 2013 była zatrudniona na stanowisku specjalisty badawczo-technicznego w Zakładzie Inżynierii Materiałów Polimerowych, CBMiM PAN, a od roku 2022 jest adiunktem w Dziale Nanomateriałów Polimerowych, CBMiM PAN, gdzie pracuje do chwili obecnej. W roku 2023 odbyła staż naukowy w Centrum Papiernictwa i Poligrafii Politechniki Łódzkiej.

Przed uzyskaniem stopnia doktora Pani Dr Urszula Mizerska była współautorką 5 recenzowanych publikacji naukowych. Dorobek Habilitantki po doktoracie obejmuje poza pracami będącymi podstawą habilitacji (9 publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports) 27 publikacji w czasopismach znajdujących się na liście JCR. W jej dorobku znajdują się również 4 przyznane patenty. W dorobku naukowym znajduje się również 15 wystąpień na konferencjach krajowych oraz 23 komunikaty na konferencjach międzynarodowych. Habilitantka brała udział w 7 projektach badawczych jako wykonawca oraz kierowała jednym projektem finansowanym przez narodowe Centrum Nauki (konkurs Miniatura). Aktywność naukowa dotyczyła również recenzowania prac w czasopismach o zasięgu międzynarodowym – 15 recenzji. W dorobku nie znalazłem informacji o działalności dydaktycznej. W zakresie pozostałej aktywności naukowej Habilitantki należy wymienić prace prowadzone pod kierunkiem Profesora Sławomira Rubinsztajna dla firmy Wacker. Podjęto prace związane z wykorzystaniem tris(pentafluorofenylo)boranu jako katalizatora w reakcjach polihydrometylosiloksanów. Reakcje te prowadzą do wytworzenia wiązania siloksanowego. Ponadto prowadzone były badania nad materiałami zawierającymi wiązania Si-Ti oraz Si-Zr, które stanowiłyby materiał powłokowy o wysokim współczynniku załamania światła.

Wskaźniki bibliometryczne opisujące jej dotychczasowy dorobek przedstawiają się następująco:

1. Impact Factor sumaryczny: 180.081, średnio 4.392/publikację.
2. Liczba cytowań publikacji wnioskodawcy, z oddzielnym uwzględnieniem autocytowań. Liczba cytowań: 484, bez autocytowań: 385 (54 w 2022r., 13 w 2023r.).
3. Indeks Hirscha = 12.
4. Punkty Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego Sumarycznie: 3840, średnio 93.7/publikację.

## Ocena osiągnięcia naukowego

Osiągnięcie naukowe przedstawione do recenzji obejmuje zagadnienia z obszaru syntezy i charakteryzacji materiałów nazywanych przez Autorkę krzemowymi, (choć bardziej poprawnym było by pewnie określenie krzemooorganicznymi) otrzymywanymi na drodze funkcjonalizowania i sieciowania **polihydrometylosiloksanu**. W pracach U1 i U3 autorka zaprezentowała nowe syntezy mikrosfer polisiloksanowych z funkcjonalizowanego PHMS-u oraz charakterystykę ich własności. Prace te były wykonywane w zespole prof. J. Chojnowskiego. Dwuetapowa synteza w układzie emulsyjnym jest bardzo interesującym przykładem złożonego procesu polimeryzacji katalizowanej kompleksami platyny z jednoczesną reakcją kondensacji grup silanolowych. W rezultacie otrzymuje się trwałe, sferyczne struktury polisiloksanowe o ściśle zdefiniowanej budowie. Materiał ten, w wyniku optymalizacji protokołów syntetycznych – wprowadzenie grup alkoksyloowych (publikacja U1) i fenyloetyloowych (publikacja U3) – posiada kontrolowane (na etapie doboru prekursorów do syntezy) właściwości hydrofobowo-hydrofilowe i może być wykorzystywany w wielu aplikacjach, w tym biomedycznych. Na podkreślenie wartości uzyskanych rezultatów zasługuje również opracowanie metody otrzymywania w formule „jednej kolby”, a co za tym idzie – jest to metoda optymalna z punktu widzenia wykorzystania substratów i katalizatora. Kolejnym znaczącym elementem ocenianego osiągnięcia naukowego jest zbadanie struktury i własności mikrosfer otrzymanych z modyfikowanego PHMS, czemu poświęcone są prace U1, U2 i U8. Do oceny zmian charakterystyki hydrofobowo-hydrofilowej zastosowano metodę adsorpcji hydrofobowego barwnika – różu bengalskiego. Kierunek tych badań uwzględniał potencjał aplikacyjny materiałów mikrosferycznych, w szczególności jako potencjalnego nośnika substancji farmaceutycznych. Dlatego naturalnym rozwinięciem badań w kierunku hydrofilowości były testy adsorpcji białka modelowego – ludzkiej gamma-globuliny przy pH w pobliżu jej punktu izoelektrycznego. Z punktu widzenia strukturalnego charakterystyka uwzględniała spektroskopię NMR ciała stałego i dostarczyła precyzyjnych danych na temat zawartości grup funkcyjnych znajdujących się w strukturze sfer. Badania w obszarze otrzymywania mikrosfer obejmowały również charakterystykę reologii, co dodatkowo podnosi wartość naukową prac. Kontynuacja tego kierunku badań miała na celu funkcjonalizację mikrosfer polisiloksanowych – prace U2 i U5. W pierwszej z wymienionych publikacji opisano metodologię funkcjonalizacji mikrosfer z wykorzystaniem organofunkcyjnych silanów z grupami: 3-chloropropylową, 3-aminopropylową, 3-N-imidazolopropylową oraz ich jonowymi pochodnymi. W efekcie tej modyfikacji stwierdzono silniejszą adsorpcję  $\gamma$ -globuliny na powierzchni niż w przypadku sfer z dużą ilością grup Si-OH, przy czym nie zgodziłbym się z interpretacją, że wynika to z większej hydrofobowości uzyskanego systemu ale z silniejszymi oddziaływaniami (wiązania wodorowe) grup o wyraźnie polarnym charakterze – np.  $\text{NH}_2$ , które mogą silnie oddziaływać ze strukturą białek. Tym niemniej tego typu funkcjonalizacja może mieć wiele zastosowań np. w technikach separacyjnych. Rozwinięciem tego kierunku funkcjonalizacji były prace mające na celu wprowadzenie grup o wyższej polaryzacji i charakterze jonowym - jodku 3-N(N-metyloimidazolio)propylu, jodku 3-N(N-n-oktyloimidazolio)propylu czy chlorku 3-n-oktylodimetyloammoniopropylu. Pozwoliło to na kontrolę właściwości adsorpcyjnych

poprzez zmianę pH roztworu. Drugim kierunkiem funkcjonalizacji (publikacja U5) było wprowadzenie grup funkcyjnych pozwalających na osiągnięcie właściwości biobójczych. W tym przypadku otrzymano materiały modyfikowane 3-merkaptopropylometylodimetoksyloksyanem i (3-merkaptopropylodimetylo)metoksyloksyanem. Obecność powierzchniowych grup tiolowych umożliwiła przyłączenie jonów srebra, powszechnie wykorzystywanych w celu osiągnięcia właściwości biostatycznych lub biobójczych. Badania mikrobiologiczne w ramach współpracy naukowej były prowadzone przez dr Rafała Hałasę z Zakładu Mikrobiologii Farmaceutycznej, Wydziału Farmaceutycznego Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego. Mikrosfery polisiloksanowe z grupami -SAg charakteryzują działanie bakteriostatyczne i bakterioobójcze przeciwko *Escherichia coli* oraz znaczną skuteczność, chociaż nieco niższą, przeciwko *Staphylococcus aureus*. W celu pogłębienia możliwości zmian struktury chemicznej otrzymywania sferycznych mikrostruktur polisiloksanowych podjęte zostały badania w kierunku polimeryzacji PHMS z diwinylobenzenem (DVB) – publikacje U3, U7 i U8. Badania te były ukierunkowane na otrzymanie materiału preceramicznego do otrzymywania sfer o niskiej zawartości tlenu w końcowym materiale ceramicznym. Z tego powodu zdecydowano się na wprowadzenie do struktury materiału wyjściowego grup funkcyjnych zawierających pierścienie aromatyczne. Interesujące wyniki pierwszych badań opisane w pracy U3 skłoniły habilitantkę do złożenia wniosku projektowego Minatura, którego realizacja doprowadziła do uzyskania po raz pierwszy przez ceramikę polisiloksanu ceramicznych mikrosfer zawierających *węglík krzemu i stabilnych w temperaturach przekraczających 1500°C. Zaowocowało to pracami U7 i U8 oraz pozytywnym rozliczeniem projektu. Autorzy opisali w wymienionych pracach karbotermiczną redukcję mikrosfer zawierających odpowiednią ilość węgla aromatycznego, wprowadzonego przez sieciowanie polihydrometylosiloksanu diwinylobenzenem. Badania obejmowały również kompleksową charakterystykę struktury materiału preceramicznego oraz szerokie spektrum stechiometrii substratu aromatycznego i silanu wraz z analizą jej wpływu na procesy ceramizacji. Materiały otrzymane z użyciem DVB były również charakteryzowane pod kątem właściwości adsorpcyjnych  $\gamma$ -globuliny – praca U7. Ważnym dopełnieniem badań w obszarze zastosowań mikrosfer jako materiału preceramicznego był kierunek związany z wpływem czynników sieciujących na właściwości prekursora. Prowadzono syntezę z użyciem PHMS-u z różnymi środkami sieciującymi, jak: 1,2-diwinylo-1,1,2,2-tetrametylodisiloksan (DVTMDS), diwinylobenzen (DVB) i 1,3,5,7-tetrametylo-1,3,5,7-tetrawinylocyklotetrasiloksan. W pracy U3 przedstawiono charakterystykę procesów termicznej dekompozycji mikrosfer otrzymanych wg podanego schematu. Charakterystyka fizykochemiczna obejmowała szerokie spektrum technik, w tym porozymetrię rtęciową, badania mikroskopowe, dyfrakcyjne oraz adsorpcyjne. W pracy poświęcono dużą uwagę charakteryzacji struktury porowatej, kształtu i rozmiaru porów. Ważną obserwacją była również wysokotemperaturowa stabilność wymiarowa sfer, a więc odporność na procesy spiekania. Jednocześnie opisana procedura jest jedną z najwygodniejszych metod syntezy porowatych mikrosfer z węgliku krzemu. Oprócz prostoty opisanej metody charakteryzuje się ona również wygodą (oraz precyzją) w zakresie kontroli ilości wprowadzanego węgla do układu, co ma kluczowe znaczenie dla końcowych właściwości materiału ceramicznego.*

Habilitantka opisała w autoreferacie możliwości aplikacyjne dalszego zastosowania tego typu materiałów wynikające z uzyskanych odkryć. Publikacją domykającą ten cykl jest praca U9 obejmująca zagadnienia syntezy, charakteryzacji oraz zastosowania sieciowania polihydrometylosiloksanu z udziałem reakcji restrukturyzacji. Opisany mechanizm katalityczny polega na przeniesieniu jonu wodorkowego pomiędzy atomami krzemu katalizowanym tris(pentafluorofenylo)boranem i prowadzi do uzyskania polimerów rozgałęzionych o bardzo wysokim ciężarze cząsteczkowym. W pracy znalazł się opis kinetycznych aspektów procesu, badania spektroskopowe czy teoretyczne badania prowadzone przez profesora Marka Cypryka, jak również badania lotnych produktów reakcji, które doprowadziły do zrozumienia i opisu mechanizmu tego procesu. Wykorzystanie produktów reakcji poprzez otrzymywanie cienkich warstw z PHMS poddanego restrukturyzacji zostało wykonane we współpracy z zespołem profesora Pawła Uznańskiego. Badania opisane ostatnią z publikacji cyklu stanowią aktualną tematykę badawczą habilitantki kontynuowaną do chwili obecnej.

Podsumowując przedstawione w postaci cyklu prac osiągnięcie naukowe należy podkreślić przekrojowy charakter prowadzonych badań, począwszy od wykorzystania procesów chemii krzemoorganicznej w syntezie nowych materiałów, dalej w ich wszechstronnej funkcjonalizacji i charakterystyce a kończąc na dalszym użyciu w transformacji z obszaru badań materiałów ceramicznych. Taki interdyscyplinarny charakter prowadzonych badań pozwolił na uzyskanie spójnego osiągnięcia które może przyczynić się do dalszego rozwoju tego obszaru badań.

### **Ocena końcowa**

Stwierdzam, że dr Urszula Mizerska posiada w swoim dorobku osiągnięcia naukowe stanowiące istotny i oryginalny wkład w rozwój dyscypliny naukowej nauki chemiczne. Ponadto wykazuje się istotną aktywnością naukową realizowaną w swojej macierzystej jednostce. Kandydatka spełnia warunki do uzyskania stopnia naukowego doktora habilitowanego, określone w art. 221 ust. 10 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późn. zm.). Uwzględniając dobrą ocenę osiągnięcia naukowego, aktywności naukowej oraz organizacyjnej wnioskuję o nadanie dr Urszuli Mizerskiej stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

Dlatego przedkładam Radzie Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Centrum Badań Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk wnioski o dopuszczenie Pani dr Urszuli Mizerskiej do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

  
dr hab. Robert Przekop

