

Katowice, 4. XII. 2017 r.

dr hab. Michał Daszykowski, prof. UŚ

Instytut Chemii
Uniwersytet Śląski
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice

e-mail: michal.daszykowski@us.edu.pl

Recenzja pracy doktorskiej pt.

„Modelowanie rozprzestrzeniania się wybranych cieczy jonowych w środowisku wodnym”
autorstwa pana mgra Macieja Baryckiego

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska autorstwa pana mgra Macieja Baryckiego została wykonana w Pracowni Chemometrii Środowiska Katedry Chemii i Radiochemii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem pana dra hab. Tomasza Puzyna, prof. UG i pani dr inż. Anity Sosnowskiej (pełniącej w tym przewodzie doktorskim rolę promotora pomocniczego).

Pracownia Chemometrii Środowiska Katedry Chemii i Radiochemii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego to niewątpliwie ośrodek o ugruntowanej pozycji międzynarodowej i dużym potencjale naukowym biorąc pod uwagę jego profil badawczy. Świadczą o tym, między innymi, faktyczna internacjonalizacja zespołu badawczego, szeroko zakrojona międzynarodowa współpraca jego członków, bogate naukowe portfolio zawierające liczne artykuły opublikowane w prestiżowych czasopismach oraz bardzo duża liczba projektów finansowanych nie tylko ze środków krajowych, ale także europejskich.

Tematyka pracy doktorskiej obejmuje zagadnienia związane z wyznaczaniem wybranych własności fizykochemicznych oraz analizy losów w środowisku wodnym cieczy jonowych, których estymacja odbywa się za pomocą metod komputerowych. Jest to relatywnie nowa grupa związków chemicznych i zarazem bardzo obiecująca ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne. W tym miejscu należy podkreślić, że w ostatnich latach zainteresowanie właśnie tą grupą związków niezwykle szybko rośnie czego dowodem jest stale zwiększająca się liczba publikacji. Swoją popularność cieczy jonowe zyskały z powodu osobliwych własności, wśród których wymienia się m.in. niską prężność par, dużą stabilność termiczną, występowanie w stanie ciekłym w szerokim zakresie temperatur, a także możliwość projektowania niektórych ich własności poprzez odpowiedni dobór długości łańcucha. W literaturze, cieczy jonowe są powszechnie określane mianem „zielonych rozpuszczalników” w głównej mierze ze względu na niską prężność par, a także możliwość ich relatywnie łatwego odzyskania z układu. Pomimo niektórych niezwykle pożądanymi własności cieczy jonowych, które

nadają im cechy zielonych rozpuszczalników, ich struktura chemiczna i stosunkowo duża trwałość termiczna rodzą uzasadnione obawy co do ich bezpiecznego użytkowania. W szczególności, duża odporność na biodegradację oraz toksyczność niektórych związków, potwierdzona testami na różnorodnych grupach organizmów wodnych, organizmów wyższych, a nawet wykorzystując linie komórkowe ssaków w tym ludzkich, jednoznacznie wskazują na realne zagrożenia wynikające z niepożądanego przedostania się cieczy jonowych do środowiska. Zatem, podjęta przez pana mgra Macieja Baryckiego tematyka badawcza w ramach swojej pracy doktorskiej, zważywszy stale rosnące zainteresowanie cieczami jonowymi wykorzystywanymi coraz szerzej jako rozpuszczalniki w laboratoriach i w przemyśle, jest niewątpliwie bardzo interesująca i aktualna. Obrane przez niego cele badawcze są odpowiedzią na rosnącą potrzebę dokonania komplementarnego opisu własności cieczy jonowych, a w szczególności poznania ich potencjalnego wpływu na środowisko.

W kolejnej części mojej recenzji skupię się na ocenie układu pracy, analizie treści poszczególnych jej rozdziałów, jednocześnie krótko charakteryzując prezentowane treści, aby następnie wypowiedzieć się na temat mojego ogólnego wrażenia po zapoznaniu się z pracą. Na zakończenie przedstawię kilka moich uwag krytycznych, ogólne wrażenie na temat dorobku naukowego autora pracy i dokonam podsumowania.

W skład pracy doktorskiej wchodzi łącznie dziewięć rozdziałów, które zamieszczono na 198 stronach. W pierwszym rozdziale autor wprowadza czytelnika do tematyki swojej pracy doktorskiej, nakreślając obiektywne powody zainteresowania cieczami jonowymi oraz w sposób syntetyczny przedstawia treści omawiane w kolejnych rozdziałach pracy. Ponadto, w ostatnim akapicie pierwszego rozdziału autor wylicza wymierne efekty przeprowadzonych badań, zarazem podkreślając ich nowatorski charakter.

Drugi rozdział pracy, w całości jest poświęcony związkom z grupy cieczy jonowych. Oprócz przedstawienia aspektów historycznych ich odkrycia i podejmowanych prób poznawania ich własności fizykochemicznych, autor zwraca szczególną uwagę na stale rosnącą popularność cieczy jonowych, co w pełni potwierdzają wyniki dokonanej analizy bibliometrycznej publikacji. W podrozdziale 2.2 znajdujemy interesujące informacje na temat własności fizykochemicznych cieczy jonowych, a także powody ich klasyfikacji do grupy tzw. „zielonych rozpuszczalników”, argumenty przemawiające za rozważnym ich stosowaniem i wskazanie związanych z tym potencjalnych zagrożeń. W podrozdziale 2.3 autor pracy omawia główne kierunki rozwoju badań nad cieczami jonowymi, wskazując na wątki o charakterze aplikacyjnym, w tym szerzej zarówno w praktyce laboratoryjnej i na potrzeby przemysłu chemicznego (2.3.1), a także podejmowane próby oceny ryzyka stosowania cieczy jonowych (2.3.2). Ze względu na tematykę pracy doktorskiej, w podrozdziale 2.3.2 autor wnikliwie analizuje wątki prowadzonych dotychczas badań nad szeroko pojętym bezpieczeństwem cieczy jonowych, uwzględniając zarazem w prowadzonej dyskusji obowiązujące państwa członkowskie UE wymogi w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń

i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH). Opisuje szczegółowo ocenę zagrożenia i narażenia w świetle rozporządzenia REACH, a także przedstawia zakres badań podstawowych w kwestii oceny bezpieczeństwa i narażenia dla cieczy jonowych. W kolejnych podrozdziałach pracy doktorskiej czytelnik zostaje utwierdzony w przekonaniu, że na dzień dzisiejszy ocena rozprzestrzeniania cieczy jonowych w środowisku jest możliwa wyłącznie w oparciu o specjalistyczne wielokomponentowe modele matematyczne z powodu braku danych eksperymentalnych. Modele te w aspekcie oceny rozprzestrzeniania cieczy jonowych w środowisku mają pożądane własności. Uwzględniają one poszczególne elementy środowiska i opisują stężenie badanego związku chemicznego w danym jego komponencie za pomocą równania bilansu mas przy założonym stanie termodynamicznym. Jednakże, jak słusznie zauważa autor, modele tego typu wymagają dokonania odpowiednich modyfikacji, aby mogły opisywać losy cieczy jonowych w środowisku. W głównej mierze należy dokonać wyboru właściwego rodzaju modelu, zidentyfikować kluczowe procesy fizyczne, zachodzące przemiany cieczy jonowych oraz ustalić te komponenty środowiska, które faktycznie będą uczestniczyły w badanym procesie migracji. W dalszej części, autor zwraca uwagę, że wykorzystanie multikomponentowych modeli do oceny losów środowiskowych jest przeważnie ograniczone do pewnej grupy związków chemicznych. Ponadto, w modelach uwzględniane kryterium równowagowe, opisujące zjawisko podziału danego związku pomiędzy określone komponenty środowiska, wymaga ustalenia w równaniu bilansu mas stałej podziału. W przypadku cieczy jonowych, zważywszy ich bardzo małą prężność par, obliczenie stałej podziału dla powietrza jest niemożliwe. Innym specyficznym zjawiskiem obserwowanym w przypadku cieczy jonowych jest zjawisko micelizacji, które wymaga odpowiedniej uwagi już na etapie budowy modeli. Ten oraz inne charakterystyczne efekty dla cieczy jonowych muszą być uwzględnione w procesie modelowania co rokuje na odpowiednie dopasowanie modelu do danych i zarazem potencjalnie eliminuje błąd przewidywania. Dość poważnym utrudnieniem w przypadku procesu modelowania jest wciąż mała dostępność danych fizykochemicznych charakteryzujących cieczy jonowe, a także brak ich spójności. W podrozdziale 2.5 autor opisuje metody chemoinformatyczne w aspekcie badań cieczy jonowych i wymierne korzyści z ich stosowania. Zwraca również uwagę na przydatność modeli QSPR (z ang. *Quantitative Structure-Property Relationship*), które w sposób ilościowy opisują relację pomiędzy strukturą analizowanej grupy związków, a obserwowaną własnością. Wskazuje na przyjęte przez Organizację Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (z ang. *Organisation for Economic Co-operation and Development* - OECD) standardy, które powinien spełniać poprawnie skonstruowany model QSPR.

W trzecim rozdziale pracy doktorskiej nakreślono problem badawczy, rozważane hipotezy badawcze, a także cele badań. Autor wskazuje na konieczność opracowania stosownego narzędzia, które umożliwi skuteczną ocenę narażenia dla grupy związków należących do cieczy jonowych. Jednocześnie, w rozdziale znajdujemy merytoryczne argumenty wspierające zasadność podjętej tematyki badawczej i wskazujące na realną potrzebę rozwiązania problemu badawczego. Można zatem powiedzieć, że prowadzone

badania mają za zadanie zweryfikować dwie główne hipotezy badawcze. Pierwsza z nich zakłada możliwość opracowania wielokomponentowego modelu, który opisze losy cieczy jonowych w środowisku wodnym, bez konieczności przeprowadzania dodatkowych eksperymentów. Natomiast druga, postuluje użyteczność tak skonstruowanego modelu, przynajmniej na poziomie jakościowym, jako narzędzia wstępnej oceny narażenia dla cieczy jonowych. Autor wyznacza jeden główny cel oraz trzy pośrednie cele do zrealizowania. Są one sformułowane w sposób jasny i jednoznacznie definiują planowany wynik.

W rozdziale czwartym pracy autor szczegółowo opisuje przyjętą metodykę badań własnych. Lektura rozdziału dostarcza wiadomości o charakterze teoretycznym oraz szczegółowych informacji na temat przyjętych w poszczególnych podejściach parametrach wejściowych, a także sposobie konstrukcji modeli. Prowadzona w dalszej części rozdziału dyskusja jest skoncentrowana wokół dziewięciu kluczowych etapów konstrukcji ilościowych lub jakościowych modeli typu QSPR. Są to: pozyskanie danych do analizy, optymalizacja geometrii struktur związków chemicznych, obliczenie deskryptorów dla rozważanych struktur chemicznych, konstrukcja zbioru uczącego i testowego, wybór zmiennych objaśniających, modelowanie danych, walidacja modelu, wyznaczenie dziedziny modelu oraz jego interpretacja. Zgodnie z przedstawionym opisem, wykorzystane do modelowania dane zaczerpnięto z doniesień literaturowych, które powstały w wyniku prowadzonych prac eksperymentalnych. Mając na względzie późniejsze własności predykcyjne modeli, a także spójność danych, autor zwrócił szczególną uwagę na ich odpowiedni dobór poprzez ustalenie dwóch reguł selekcji. Optymalizacja geometrii struktur rozważanych cieczy jonowych została przeprowadzona wykorzystując oprogramowanie MOPAC 2016, zwracając uwagę na odpowiedni dobór metody optymalizacyjnej oraz uwzględniając zwiększoną precyzję obliczeń, rodzaj jonu i odpowiednią liczbę iteracji konieczną do osiągnięcia przez strukturę cząsteczki minimum energetycznego. Do opisu struktury poszczególnych cieczy jonowych wykorzystano komercyjne oprogramowanie DRAGON 7.0, powszechnie uznane w środowisku chemoinformatycznym, które umożliwia obliczenie zestawu bardzo różnorodnych deskryptorów molekularnych o różnym stopniu złożoności (0D, 1D, 2D, 3D i 4D). Podział struktur badanych cieczy jonowych na zbiory uczący i modelowy został przeprowadzony w oparciu o dwa wybrane algorytmy. Ich wybór pozwala uwzględnić aspekt zmienności obserwowany dla zmiennej zależnej (algorytm Z:1) lub równomierną reprezentację źródeł wariacji opisanych przez zmienne objaśniające (algorytm Kennarda i Stonea). Wobec konieczności budowy modelu regresyjnego autor decyduje się na wybór metody wielokrotnej regresji liniowej (MLR). W kolejnych podrozdziałach zostaje opisana idea konstrukcji modelu QSPR w oparciu o metodę wielokrotnej regresji liniowej, w tym przedstawiona jest ogólna postać modelu, równanie na wyznaczenie współczynników regresji, a także sposób oceny modelu za pomocą testu F i ustalenie istotności współczynników regresji w oparciu o test t. Dodatkowo, zostają zdefiniowane i omówione podstawowe miary jakości dopasowania modelu do danych, m.in. współczynnik determinacji, współczynnik

zgodności korelacji, średni błąd kwadratowy, itp. Ponadto, autor zwraca uwagę na potrzebę walidacji modeli, wyróżniając wewnętrzną oraz zewnętrzną walidację. W przypadku walidacji wewnętrznej, wybór pada na relatywnie proste podejście typu „usuń jeden obiekt”. Natomiast zewnętrzna walidacja modelu, której zadaniem jest ocena zdolności predykcyjnych modelu dla nowych próbek, uwzględnia analizę aż jedenastu różnych parametrów walidacyjnych oszacowanych dla niezależnego zbioru testowego. Tak szeroka gama wskaźników oceny zdolności predykcyjnych modeli, użyta przez autora w badaniach, ma zapewnić komplementarność oraz rzetelność uzyskanych wyników. Zestaw wskaźników obejmuje zdecydowaną większość najbardziej popularnych miar opisanych w literaturze i powszechnie stosowanych do walidacji modeli. Inną kluczową kwestią, na którą zwrócono w pracy uwagę, jest konieczność wyboru zbioru zmiennych objaśniających, które warunkują konstrukcję użytecznego modelu QSPR o dobrych własnościach predykcyjnych. Identyfikację ważnych zmiennych przeprowadzono w oparciu o algorytm genetyczny. Jest to jedna z wielu możliwych do zastosowania technik wyboru zmiennych, w której jako funkcję kosztów autor przyjął wskaźnik Q^2 oszacowany w procedurze walidacji krzyżowej typu „usuń jeden obiekt”. W przypadku analizy dziedziny modeli QSPR autor posługuje się wartością współczynnika dźwigni i wykresem Williama. Oprócz modeli QSPR, autor konstruuje modele jakościowe stosując w tym celu technikę drzew klasyfikacji (CART) budowanych w oparciu o algorytm C4.5, a do ich walidacji wykorzystuje takie wskaźniki jak dokładność, czułość i specyficzność. W podrozdziale 4.2 zostają scharakteryzowane wielokomponentowe modele rozprzestrzeniania się substancji chemicznych w środowisku, z uwzględnieniem równań bilansu mas oraz analiza wrażliwości (z użyciem skryptu SAFE Toolbox opracowanego w środowisku obliczeniowym MATLAB).

Rozdział piąty obejmuje przedstawienie uzyskanych w ramach pracy doktorskiej wyników. W badaniach autor wyróżnił trzy kluczowe etapy, a ich koncepcję przedstawił na poglądowym schemacie (Rys. 5-1). Podrozdział 5.1 zawiera ogólny schemat budowy modelu wielokomponentowego oraz informacje o przyjętych założeniach termodynamicznych. W celu wytypowania poszczególnych istotnych komponentów modelu autor dokonał analizy dostępnych danych literaturowych. W podrozdziale 5.2 pracy znajdujemy analizę istniejących modeli QSPR, które opisują rozpuszczalność cieczy jonowych w wodzie pod kątem ich zdolności predykcyjnych i przydatności. Należy nadmienić, że autor uzyskał lepsze parametry walidacyjne zaproponowanego przez siebie modelu (równanie 48) w porównaniu z istniejącym poprzez użycie innego deskryptora, eliminując zarazem występującą relatywnie wysoką korelację w zestawie deskryptorów. Ponadto, autor dokonuje dość wnikliwej interpretacji modelu w oparciu o własności strukturalne cieczy jonowych charakteryzowanych poprzez poszczególne deskryptory. Kolejny model QSPR opisuje stałą podziału n-oktanol-woda dla cieczy jonowych, który został szerzej omówiony w publikacji [233]. W analogiczny sposób, autor dokonuje jego interpretacji bazując na analizie wybranych do konstrukcji modelu deskryptorów za pomocą algorytmu genetycznego. Trzeci skonstruowany model QSPR

pozwala na przewidywanie wartości krytycznego stężenia micelizacji na podstawie struktury chemicznej cieczy jonowych. W oparciu o podejście CART, skonstruowano także model predykcyjny pozwalający rozróżnić ciecze jonowe łatwo biodegradowalne od trudno biodegradowalnych. Uzyskany model, w relatywnie łatwy sposób, podzielił dwie grupy cieczy jonowych wykorzystując do opisu zaledwie dwa deskryptory. Opracowane reguły logiczne warunkowały poprawne rozpoznanie próbek ze zbioru testowego na poziomie 96%. Stosując tą samą metodologię konstrukcji ilościowych modeli QSPR, autor zbudował dwa osobne modele dla łatwo i trudno biodegradowalnych cieczy jonowych. W odróżnieniu od wcześniej skonstruowanych modeli, ich własności predykcyjne są niestety gorsze. Ostatnim modelem QSPR, zbudowanym w ramach pracy, był model przewidujący współczynnik podziału cieczy jonowych pomiędzy fazę wodną oraz fazę stałą w wyniku sorpcji. W tym przypadku, autor posłużył się także dodatkowymi zmiennymi, które wzbogaciły zestaw zmiennych objaśniających i zarazem opisały charakter materiału glebowego. W podrozdziale 5.3 została przedstawiona idea tworzenia modelu wielokomponentowego, wraz z założeniami, strukturą i działaniem modelu dla fragmentu teoretycznego zbiornika wodnego. Opracowany model multikomponentowy umożliwia pozyskanie informacji o ilości cieczy jonowej w poszczególnych komponentach środowiska, ilości cieczy jonowej, która uległa degradacji, micelizacji bądź nie została rozpuszczona, stężeniu cieczy jonowej w wodzie, osadzie oraz materii organicznej, wartościach poszczególnych właściwości fizykochemicznych przewidzianych za pomocą modeli predykcyjnych, przynależności cieczy do dziedziny każdego z pięciu modeli predykcyjnych. Analiza wrażliwości, która została opisana bardziej szczegółowo w podrozdziale 5.3.2, obejmowała zmienne wejściowe i ich wpływ na zmienną zależną. Podrozdział 5.4 zawiera dyskusję praktycznych aspektów wykorzystania modelu wielokomponentowego, a także przedstawia zagadnienia związane z obliczaniem stosunku stężeń w komponentach środowiska, określeniem maksymalnego stężenia cieczy jonowej w poszczególnych komponentach środowiska, badaniem wpływu zmiany poszczególnych jonów na zachowanie cieczy jonowych w środowisku oraz sporządzaniem rankingów dla cieczy jonowych.

W rozdziale szóstym, autor dokonał dyskusji uzyskanych wyników badań wraz z podziałem na wyniki modelowania QSPR i wyniki uzyskane w oparciu o model wielokomponentowy. W tej części pracy autor zwraca uwagę na kluczowe rezultaty swoich badań, wspierające zarazem postulowane hipotezy badawcze. W podrozdziale 6.3 zostają wymienione pewne ograniczenia modelu wielokomponentowego, a następnie, jego wykorzystanie do oceny narażenia. Autor podkreśla w podrozdziale 6.5 innowacyjny charakter prowadzonych przez siebie badań, a także nakreśla możliwości nowych kierunków badań (podrozdział 6.6).

Rozdział siódmy to syntetyczne zestawienie uzyskanych w trakcie prowadzonych badań wniosków. Autor stwierdza, że przeprowadzone badania i uzyskane na ich podstawie wnioski umożliwiły mu na zrealizowanie wszystkich celów pracy i zarazem wsparły proces weryfikacji postulowanych hipotez badawczych.

Rozdział ósmy to spis literatury, który obejmuje łącznie 268 pozycji. W zdecydowanej przewadze są to pozycje z ostatniej dekady oraz te, które szerzej przybliżają prezentowane w pracy treści.

Ostatni, dziewiąty rozdział pracy obejmuje dodatek złożony z dwóch części. W pierwszej zamieszczono łącznie pięć tabel wyszczególniających związki użyte do konstrukcji modeli, a także ich podział na zbiór uczący i testowy. Ponadto, tabele zawierają dodatkowe informacje istotne dla rozważanego problemu modelowania, np. obserwowane i przewidziane na podstawie modelu wartości zmiennej zależnej lub faktyczną etykietę klasy związku i przewidzianą na podstawie modelu. Druga części dodatku to syntetyczny wykaz dorobku naukowego autora pracy, obejmujący takie elementy jak: rozdziały w książkach, spis publikacji naukowych oraz wystąpienia konferencyjne.

Z całym przekonaniem mogę stwierdzić, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska pana mgra Macieja Baryckiego została napisana językiem zrozumiałym, a prezentowane w niej treści są odpowiednio wsparte merytoryczną dyskusją i ilustracjami. Autor z dużą swobodą operuje dość skomplikowanymi pojęciami, lecz czyni to bardzo rozważnie. Opis stosowanych metod jest moim zdaniem syntetyczny i całkowicie przystępny nawet dla czytelników o relatywnie małej wiedzy w tym zakresie. Uważam, że niniejsza praca doktorska jest bardzo ciekawym kompendium, które w przystępny sposób porusza zagadnienia środowiskowe obejmujące losy cieczy jonowych i ich właściwości w ujęciu chemoinformatycznym. W pełni podzielam zdanie autora pracy co do oryginalności prowadzonych badań. Cele pracy jak i hipotezy badawcze zostały sformułowane poprawnie, co zapewniło możliwość ich osiągnięcia i weryfikacji. Dobór stosowanych metod, które miały za zadanie wspomagać realizację celów pracy, był właściwy, a uzyskane wyniki w pełni poprawne. Wnioski z przeprowadzonych badań ściśle korelują z uzyskanymi wynikami. Po lekturze pracy trudno nie zauważyć znakomitej edycji tekstu, jej eleganckiej szaty graficznej i rzadko spotykanej dużej dbałości autora nawet o najdrobniejsze szczegóły.

Należy zauważyć, że badania prowadzone w ramach niniejszej pracy doktorskiej aktywnie wspomagały także realizację projektu pt. „Komputerowa ocena potencjalnego ryzyka stwarzanego przez ciecze jonowe przed ich użyciem w nowych technologiach (CRAB)”, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w ramach konkursu SONATA BIS 1 (2012/05/E/NZ7/01148).

Z racji nałożonego na mnie obowiązku recenzenta poniżej umieszczam kilka krytycznych uwag, które moim zdaniem, nie umniejszają wysokiego poziomu naukowego pracy, a także bardzo pozytywnego ogólnego wrażenia. Uwagi te podzieliłem na dwie grupy, a sposób ich sformułowania ma za zadanie wskazać autorowi możliwe kierunki dalszych badań oraz sprowokować dyskusję na publicznej obronie pracy.



Uwagi do pracy o charakterze ogólnym:

- 1) Autor zdecydował się połączyć część teoretyczną pracy z częścią dedykowaną opisowi stosowanej metodologii. Ten zabieg powoduje efekt zapewne niezamierzony: po zapoznaniu się z niektórymi fragmentami pracy czytelnik o nieco szerszej wiedzy chemometrycznej ma niedosyt informacyjny z powodu zawężonego postrzegania możliwych podejść i ograniczeniu prezentacji jedynie do faktycznie stosowanych w badaniach metod. Zdaniem recenzenta, nic nie stało na przeszkodzie by szerzej omówić inne potencjalne techniki jako podejścia alternatywne, a zarazem stosując odpowiednią argumentację wybrać te preferowane - na przykład: (i) wybór modelu MLR bez stosownego odniesienia się do możliwości jakie niosą klasyczne modele chemometryczne PCR i PLS, (ii) wybór algorytmu genetycznego bez szerszej analizy innych potencjalnych podejść, np. regresja krokowa, relatywnie nowe metody wyboru zmiennych w metodzie PLS (np. *variable importance in projection, selectivity ratio*).
- 2) Autor w swojej pracy opisuje przede wszystkim (a wielu przypadkach jedynie) wybrane przez niego metody, które wspomagają proces konstrukcji modeli QSPR. Zakres i sposób ich stosowania w żadnym wypadku nie budzą moich wątpliwości. Jednakże, nie do końca mam jasność czym tak naprawdę kierował się autor. Na przykład, mam wrażenie, że nadrzędną intencją autora przy wyborze odpowiednich metod było kierowanie się zasadą doboru najprostszej techniki, która jednocześnie pozwoli uzyskać wiarygodne wyniki. Ta filozofia znajduje odzwierciedlenie w domniemaniu liniowości modeli QSPR, doborze techniki MLR, zwróceniu uwagi na metodę drzew klasyfikacji. Natomiast, włączenie do procesu wyboru zmiennych w oparciu o algorytm genetyczny, choć jest oczywiście możliwe i często praktykowane, z mojego punktu widzenia, to niestety odejście od tej filozofii. Zastanawia mnie zignorowanie przez autora dość intuicyjnego sposobu wyboru zmiennych jaki zapewnia metoda regresji krokowej, będąca zarazem bardzo naturalnym podejściem wyboru zmiennych w metodzie MLR. Ponadto, autor wielokrotnie sygnalizuje potencjał chemometrii i jej metod. Niestety odniosłem wrażenie, że tak naprawdę nie korzysta on z tych najbardziej podstawowych technik, które zapewniają użytkownikowi możliwość modelowania danych ze skorelowanymi zmiennymi (np. metody PCR i PLS) czy wizualizacji wielowymiarowych danych (PCA). To niestety pozostawia w moim odczuciu niedosyt po uprzednim rozbudzeniu ciekawości (dwa pierwsze akapity wstępu).

Uwagi do pracy o charakterze szczegółowym:

- 1) Strona 50: „Należy także zaznaczyć, że nie wymaga ona znajomości zestawu zmiennych objaśniających przed jej zastosowaniem.” – czy to stwierdzenie autora należy postrzegać faktycznie jako zaletę metody?
- 2) Strona 50: jak naprawdę dokonywany jest proces wyboru poszczególnych związków do zbioru modelowego zważywszy na bardzo różny zakres zmienności

poszczególnych deskryptorów – na ile rozsądne jest kierowanie się odległością euklidesową jako miarą podobieństwa?

- 3) Strona 51: „W niniejszej pracy, podział związków za pomocą algorytmu Kennarda-Stone'a stosowałem tam, gdzie zachodziło podejrzenie, że metoda Z:1 nie zapewnia takiego odzwierciedlenia (na przykład w przypadku gdy niewielki zbiór obiektów zawierał wiele obiektów powtarzających się).” – w zależności od zrozumienia przez czytelnika użytego dwukrotnie w zdaniu sformułowania „obektów”, przytoczony fragment tekstu może wskazywać na niewłaściwe zrozumienie przez autora istoty zależności funkcyjnej. Czy chodzi zatem o te same wartości zmiennych objaśniających dla kilku różnych związków czy te same wartości zmiennej zależnej dla kilku różnych związków?
- 4) W części 4.1.5 pracy autor rozważa wyłącznie jedno podejście do konstrukcji modelu QSPR – metoda MLR. Jest to klasyczny wieloparametrowy model liniowy, który ma poważne ograniczenia w sytuacji gdy modelowane dane zawierają znaczną liczbę deskryptorów o relatywnie dużym stopniu wzajemnej korelacji. Jednocześnie autor wspomina o konieczności wyboru właściwej metody kalibracji modelu, bez przedstawienia innych możliwości niż MLR, błędne wzmacniając u czytelnika przekonanie, że metoda MLR to jedyne słuszne podejście. W tym kontekście co powinniśmy rozumieć pod pojęciem „odpowiednia metoda kalibracji modelu”? Dopiero na stronie 54 znajdujemy zaledwie małą wzmiankę na temat konieczności stosowania regresji czynników głównych czy metody częściowych najmniejszych kwadratów w sytuacji modelowania zmiennych wykazujących dużą korelację, ale bez żadnego stosownego odnośnika do literatury.
- 5) Notacja wektorowo-macierzowa, równania i wyjaśnienia symboliki równań – są niespójne, np. równanie 3, 4 na stronie 52.
- 6) Na stronie 52 autor stwierdza: „Metoda którą stosowałem w niniejszej pracy do obliczania współczynników b stojących w równaniu, opiera się na rachunku macierzowym (4)”. Faktycznie, metoda, którą autor wykorzystuje do wyznaczenia współczynników regresji to metoda najmniejszych kwadratów.
- 7) Na stronie 58 autor opisuje idee oceny istotności modelu QSPR za pomocą procedury permutacji. W opisie brakuje informacji jak tego porównania dokonuje się.
- 8) Strona 66 równanie 27: brak w dyskusji ograniczeń stosowalności tego podejścia w szerszym kontekście. Ponadto, równanie jest faktycznie pozbawione notacji wektorowo-macierzowej co jest niespójne z wcześniejszymi próbami wprowadzenia do pracy takiej notacji.
- 9) Strona 67: autor powinien był w wyjaśnieniu idei metod klasyfikacyjnych wskazać także na inną bardzo ważną możliwość – w przypadku reguł klasyfikacyjnych próbka może nie być przypisana do żadnej grupy.

- 10) Strona 83: „Można więc uznać, że opracowany model QSPR posiada zdolność poprawnego przewidywania wartości rozpuszczalności cieczy jonowych w wodzie, nawet w przypadku ekstrapolacji.” – czy takie stwierdzenie będzie zawsze słuszne?
- 11) Strona 109: „W publikacji przebadano sorpcję dziewięciu cieczy na jedenastu różnych glebach (jedną z gleb odrzuciłem w swojej pracy ze względu na jej sumaryczny skład przekraczający 100%).” – co autor miał na myśli?

Podsumowanie:

Pan mgr Maciej Barycki jest autorem lub współautorem łącznie dziewięciu publikacji, a w trzech z nich jest pierwszym autorem. Ponadto, jest współautorem jednego rozdziału książkowego. Należy podkreślić, że wszystkie artykuły zostały opublikowane w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Łączna liczba punktów uzyskana przez autora zgodnie z wykazem czasopism punktowanych, która obowiązywała w ostatniej ocenie parametrycznej jednostek wyniosła 340, co średnio daje 37,78 punktów na artykuł. Jest to bardzo wysoki wynik. Warta jest także podkreślenia duża dynamika rozwoju naukowego autora, która w 2016 roku była największa (aż sześć publikacji). Ponadto, pan mgr Maciej Barycki aktywnie popularyzował wynik swoich badań na sześciu konferencjach, z czego pięć z nich odbyło się za granicą.

Wyniki analizy treści pracy, koncepcji oraz sposobu prowadzenia badań i uzyskanych w ramach pracy doktorskiej wyników pozwalają mi twierdzić, że stanowi ona oryginalne rozwiązanie kilku bardzo istotnych problemów naukowych i zarazem daje świadectwo wiedzy teoretycznej, samodzielnego prowadzenia pracy naukowej i stosownych umiejętności jej autora w dyscyplinie. Moja ocena merytoryczna pracy doktorskiej jest bardzo wysoka, a przytoczone powyżej uwagi o charakterze ogólnym i szczegółowym nie mają wpływu na bardzo pozytywny jej odbiór. Niniejszym stwierdzam, że praca doktorska pana mgra Macieja Baryckiego spełnia wymagania określone w Art. 13. *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2013 r. z późniejszymi zmianami.

Doceniając nowatorski charakter pracy doktorskiej pana mgra Macieja Baryckiego, która podejmuje zagadnienia bardzo interesującej grupy związków jakimi są ciecze jonowe, a także bardzo duży dorobek naukowy jej autora i bezpośredni związek publikacji z treścią pracy doktorskiej, wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Uniwersytetu Gdańskiego aby rozważyła możliwość nadania wyróżnienia i proszę o dopuszczenie autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Michał Daryłowski