



Warszawa dn. 27 maja 2020r.

Prof. dr hab. inż. Marek Marcinek

## **Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Jakubów-Piotrowskiej**

Przedłożona do ponownej recenzji rozprawa doktorska Pani **mgr inż. Katarzyny Jakubów-Piotrowskiej** zatytułowana „**Zastosowanie funkcjonalizowanych nanomateriałów jako nośników dla oksydoreduktaz w układach bioelektrokatalitycznych**” zrealizowana została pod kierunkiem **Pana dr hab. Krzysztofa Miecznikowskiego** na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Promotorem pomocniczym była Pani **dr Barbara Kowalewska**.

Tematyka pracy ukierunkowana została na współczesne zastosowanie nanotechnologii w układach biochemicznych. W tym obszarze ujawnia się pole badawcze obejmujące projektowanie, charakteryzację oraz optymalizację enzymatycznych warstw bioelektrokatalitycznych opartych na nanostrukturalnych nośnikach do utleniania glukozy, etanolu czy mleczanów w środowisku obojętnym. Potencjalnie układy takie mogłyby znaleźć zastosowanie w bioczujnikach analitycznych lub w bioogniwach paliwowych.

Zanim to jednak nastąpi wyzwaniem badawczym staje się szybkość i efektywność procesu przeniesienia elektronu między centrum aktywnym a powierzchnią elektrody. Jedną ze strategii postępowania jest zaproponowana przez Doktorantkę próba zastosowania wielościennych nanorurek węglowych, elektrochemicznie zredukowany tlenek grafenu, sam grafen czy dwa rodzaje fulerenów jako czynnika wpływającego na szybkość przeniesienia elektronu, potencjał formalny oraz inne parametry elektrochemiczne i kinetyczne układów bioelektrokatalitycznych.

Głównym celem pracy było zatem opracowanie odpowiednich, sfunekjonalizowanych nanomateriałów węglowych oraz zastosowanie ich do konstrukcji układów bioelektrokatalitycznych zawierających enzymy z grupy oksydoreduktaz. Aplikacyjnie uzyskane wyniki badań mogą być wykorzystane jak wspomniano do opracowania nowych biosensorów o znaczeniu diagnostycznym oraz przy konstrukcji bioogniw paliwowych.

W pierwszej fazie badań, aby poprawić przewodnictwo elektronowe oraz orientację białka na powierzchni nośnika wykorzystano nanomateriały niekowalencyjnie modyfikowane kwasem 4-pirol-1-ylo benzoesowym poprzez oddziaływania elektrostatyczne  $\pi$ - $\pi$ . W dalszym etapie Doktorantka zdecydowała się wytwarzać układy hybrydowe składające się z dwu struktur tzn. wielościennych nanorurek węglowych oraz elektrochemicznie zredukowanego tlenku grafenu. W ostatniej fazie doktoratu wykorzystano grafen oraz fulereny kowalencyjnie modyfikowane kwasem 4-(2-formylo-1H-pirol) benzoesowym.

Drugi okazalszy wątek pracy poświęcono na projektowanie mediatorowych układów bioelektrokatalitycznych do utleniania glukozy katalizowanych przez oksydazę glukozy oraz oksydazę piranozową. W charakterze mediatora wykorzystano tetratiafulwalen, którego zadaniem było zwiększenie szybkości przeniesienia elektronu pomiędzy centrum aktywnym enzymu a powierzchnią elektrody. Wykonano również badania z wykorzystaniem dehydrogenazy glukozy.

Praca ma formę monografii o klasycznym podziale na dwie części: teoretyczną i eksperymentalną. Pierwsza obejmuje cztery rozdziały, a część badawcza – siedem.

Na szczególne podkreślenie zasługuje warstwa edycyjna pracy. Praca napisana jest niezwykle starannie co istotne poprawnym językiem. **Może jest nieco zbyt obszerna, ale jak „się ma” wyniki i dorobek, to dlaczego się nim nie chwalić i nie opisywać!**

Wyniki są przedstawione poprawnie w sensie merytorycznym a wnioski wysnute prawidłowo, bez odczucia ich „naciągania” i nadinterpretacji.

Jeśli chodzi o pytania i uwagi merytoryczne to są ona następujące:

1. Pierwsza dotyczy oceny podłoża nanowęglowego. Zwykle materiały węglowe mimo, iż nominalnie mają nazwę grafitu, grafenu bądź nanorurek mają w istocie dużo bardziej skomplikowaną strukturę. Owe wariacje strukturalne mocno wpływają na właściwości chemiczne, funkcjonalne a nade wszystko bywa, że także elektrochemiczne. Czy Doktorantka pokusiła się o taką bardziej dogłębną analizę

otrzymanego materiału? Idealnym narzędziem do takiej analizy jest np. spektroskopia Ramana. Prośba o komentarz.

2. Krytyczna uwaga dotyczy rysunku 13. Jest to „schemat”, a więc wg słownika języka polskiego:
  1. „ogólny, wstępny szkic lub plan czegoś”
  2. „gotowy wzór czegoś, powielany potem wielokrotnie”
  3. „uproszczony rysunek techniczny obiektu, układu lub urządzenia”

Jednak nawet w takim ujęciu musi być przedstawiony rzetelnie.

Przedstawiona sylwetka spożywa literalnie jedno piwo (szacując z proporcji dłoni do rozmiaru butelki jest to piwo „małe). Wynik analizy sensorycznej zawartości etanolu w wydychanym powietrzu jest transferowany do telefonu komórkowego. Na ekranie pojawia się czerwony bezrefleksyjny napis „Pijany”.

W Polsce ustawa np.: o wychowaniu w trzeźwości wyróżnia dwa stany kierowcy, który spożywał alkohol:

- jeśli zawartość alkoholu we krwi kierowcy wynosi od 0,2 ‰ do 0,5 ‰, to jego stan określa się mianem po spożyciu, i np. jazda autem w takim przypadku stanowi wykroczenie,
- w przypadku, gdy zawartość alkoholu we krwi kierowcy wynosi ponad 0,5 ‰, to kierowca znajduje się w stanie nietrzeźwości, a kierowanie autem jest traktowane jako przestępstwo.

Zatem na ekranie powinna pojawić się cyfra określająca liczbowo ilość promili w wydychanym powietrzu, albo rzetelna „diagnoza” odniesiona do norm obowiązujących w kraju stosowania lub przebywania. Tak czy siak wyrok „Pijany” po jednym małym piwie jest chyba zbyt krzywdzący dla amatorów tego znakomitego trunku! Pytanie jest jednak ściśle merytoryczne. Czy możliwy jest taki transfer danych by na ekranie pokazany został wynik zawartości etanolu we krwi i jak bardzo jest on rzetelny w porównaniu np. do pomiaru certyfikowanym, zalegalizowanym alkomatem policyjnym?

3. Na tym samym schemacie pojawia się termin „jontoforeza”. Doktorantka zechciałaby podać definicję „jonta”.

Rolą recenzenta jest wyrażenie opinii na temat przedłożonej pracy doktorskiej. Nie sposób go jednak powstrzymać od naturalnego zachowania zmierzającego do ustalenia danych scjentometrycznych Doktorantki. Recenzent przyznaje, że w przypadku Pani mgr Piotrowskiej była to czynność niezwykle przyjemna i owocna, a sam dorobek imponujący. Samych artykułów Recenzent doliczył się pięciu w tym:

1. Przyjęta do druku praca w Advanced Energy Materials wyceniana w świętym rankingu Listy Filadelfijskiej na  $IF=24.6$ , w którym Doktorantka jest drugą Autorką.
2. Opublikowana w Sensors and Actuators B: Chemical z 2017  $IF=5.67$  - druga Autorka
3. Pozostałe trzy prace to dwie w Electroanalysis (odpowiednio pierwsza (2019 i druga Autorka 2017)  $IF=2.85$  i jedna w Rsc Advances  $IF=2.94$ . (druga Autorka)

**Warto dodać, iż są to przeważnie prace dwu trzy autorskie a łączny Impact Factor wynosi = 39.2. Brawo!**

Do tego należy doliczyć dwa zgłoszenia patentowe, około dziesięciu wystąpień konferencyjnych oraz realizację sześciu grantów badawczych (w tym wiodący, sponsorski SONATA, NCN nr UMO-2012/07/D/ST5/02263).

Reasumując, ponownie stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Katarzyny Jakubów-Piotrowskiej **spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim**, określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) i w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669), wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Marek Marcinek