

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Lidii Jagody Opuchlik pt. „Gold electrodes and gold nanoparticles modified with sulphur-containing compounds and their selected applications”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Lidii Jagody Opuchlik pt. „Gold electrodes and gold nanoparticles modified with sulphur-containing compounds and their selected applications” wpisuje się w bliską mojemu sercu tematykę modyfikacji elektrod. Autorka stosuje do modyfikacji (ferrocentylo)undekanoitol w postaci wolnej lub po immobilizacji na nanocząsteczkach złota. W tym fragmencie pracy badania są o charakterze podstawowym mającym na celu optymalizację procesu modyfikacji oraz wyznaczenie szeregu parametrów pozwalających na ocenę przebiegu procesów na modyfikowanych elektrodach. Kolejny fragment związany jest z modyfikacją elektrod węglowych nanotrójkami złota w celu uzyskania efektu elektrokatalitycznego w reakcji redukcji tlenu. W ostatnim fragmencie pracy Autorka wykorzystuje nanocząstki złota jako nośniki leków przeciwnowotworowych.

Recenzowana rozprawa napisana została w języku angielskim i zawarta jest na 155 stronach (zgodnie z numeracją, stron jest 165 ale 10 jest całkowicie pustych) uzupełnionych o 33 strony (tym razem pustych nie odejmowałem) zawierające stronę tytułową, streszczenie w języku angielskim i polskim, listę publikacji, podziękowania, spis treści, spisy rysunków, tabel i stosowanych skrótów oraz dedykację i motto. Szczerze mówiąc niezbyt rozumie adekwatność motto do treści pracy. Pozostając przy tej samej Autorce motto bardziej stosowne wydaje mi się następujące: "Never stop trying. Never stop believing. Never give up. Your day will come". Praca utrzymana jest w tradycyjnym podziale materiału na część literaturową i część eksperymentalną oraz uzupełniona jest o 5 dodatków, głównie obliczeniowych, a zakończona jest spisem cytowanej literatury. Format spisu literatury jest w unikalnym w rozprawach doktorskich z nauk przyrodniczych układzie alfabetycznym. Recenzent zadał sobie trud policzenia cytowanych prac - jest ich 218. Nie jest to ilość

usprawiedliwiająca wybór takiego sposobu cytowania (zwykle jest on stosowany wówczas gdy ilość cytowanych prac zbliża się do tysiąca). Sposób ten elegancki i wygodny dla Autora (nie trzeba się męczyć z numeracją) ze względu na jednokierunkowość jest mniej wygodny dla czytelnika. Znalezienie w wersji papierowej miejsca w pracy gdzie została zacytowana konkretna praca jest zadaniem karkołomnym. Na szczęście otrzymałem (na specjalną prośbę) wersję elektroniczną i mogłem sprawdzić gdzie Autorka zacytowała jedyną pozycję całkowicie nie pasującą do przytaczanej literatury - a mianowicie podręcznik akademicki w języku polskim. W tym miejscu można było zacytować jakąkolwiek z ogromnej ilości prac lub monografii poświęconych spektroskopii fluorescencyjnej. Pomijając jeszcze jedno zacytowane źródło internetowe, z ogromną satysfakcją odnotowuję, że bogata literatura to w ogromnej większości oryginalne prace naukowe pochodzące z uznanych czasopism.

Rozprawę doktorską mgr Lidia Opuchlik rozpoczyna od części literaturowej składającej się z dwóch rozdziałów, z których pierwszy poświęcony jest badaniom w nanoskali a drugi stosowanym w rozprawie metodom badawczym. Cel pracy dość lakonicznie i ogólnie sformułowany został zamieszczony w streszczeniu pracy. Brak precyzyjnie określonego celu pracy utrudnia ocenę pracy, a pozostawiając zbyt duże pole dla domysłów czytelnika działa na niekorzyść Autorki.

Pierwszy rozdział części literaturowej został, trochę "na wyrost" zatytułowany "The state-of-the-art in nanoscale research". Po krótkim wprowadzeniu w nanoświat Autorka przystępuje do bardzo kompetentnego opisu nanocząstek złota uwzględniając przede wszystkim ich rodzaje stosowane w rozprawie, jedyny wyjątek to nanoklastry złota. Ich opis rozpoczyna od metod syntezy, charakterystyki i właściwości, sposobów modyfikacji a kończy na wybranych zastosowaniach. Z dużą przyjemnością przeczytałem ten rozdział. Pozwolę sobie jednak na drobny komentarz - nanocząstki i nanostruktury istniały zawsze i chemicy potrafili się nimi posługiwać także dawniej (tj syntezować i wykorzystywać). Cała chemia koloidów dotyczy takich właśnie formacji. Niezaprzeczalną zasługą nanotechnologii jest dostarczenie narzędzi pozwalających na świadome kształtowanie nanostruktur, a rozwój metod badawczych pozwala zobaczyć i zbadać niewidzialne, co oczywiście skutkuje jej niesłychanym rozwojem. Jednak korzenie sięgają głęboko i warto z osiągnięć poprzedników korzystać. Nasunęła mi się jeszcze jedna uwaga do tego

rozdziału - pisząc o elektroredukcji tlenu Autorka nie wspomniała o badaniach na rtęci (wspomniała natomiast o platynie), które jako pierwsze pozwoliły określić mechanizm tej reakcji. Uznał bym to za znak czasu - rtęć występuje tylko w układzie okresowym - ale w innym miejscu jest cytat dotyczący pracy Grahame, oczywiście opisujący badania na rtęci, więc czemu nie w przypadku ORR?

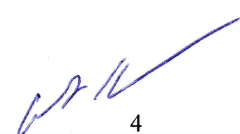
Drugi rozdział części literaturowej poświęcony jest metodom stosowanym w pracy. Nie wszystkie Autorka uwzględniła w opisie. I tak metoda XPS, mikroskopia konfokalna i próby biologiczne nie zostały opisane w tej części. Zostało uzasadnione to faktem, że pomiary były wykonywane przez specjalistów natomiast Autorka współuczestniczyła w interpretacji otrzymanych wyników. Nie do końca zachowała tu konsekwencję, gdyż sądząc po niespotykanych w rozprawach doktorskich podziękowaniach z emotikonami, pomiary AFM też wykonywał specjalista, mimo tego zwięzły opis mikroskopii sił atomowych znalazł się w pracy. W moim przekonaniu opis metod ma na celu przedstawienie jaki jest cel zastosowania metody i jakie informacje spodziewa się uzyskać Autor, a także w jaki sposób te informacje zostaną wydobyte z uzyskanych wyników. Z tego powodu uważam, że pominięcia tych metod w opisie nie było słuszne. Zwykle Doktorant czuje się zobowiązany przedstawić również zasadę metody, chociaż trudno mu konkurować z podręcznikiem czy encyklopedią. Najszerzej przedstawione są metody elektrochemiczne, którym poświęcono prawie 19 stron. Metody spektroskopowe potraktowane są skrótowo a mikroskopowe wręcz w telegraficznym skrócie (z wyjątkiem nieco szerzej omówionej mikroskopii sił atomowych). Do tego rozdziału mam dwie uwagi. W równaniu Nernsta lepiej jednak użyć aktywności a nie stężeń, jako że raczej nie mamy w praktyce do czynienia z roztworami idealnymi. Druga uwaga dotyczy rozdziału poświęconego wirującej elektrodzie dyskowej. Brak w nim odnośnika literaturowego, bo trudno za takowy uznać nazwy równań, tym bardziej, że ani Levich'a ani Kouteckiego nie ma w spisie literatury.

Część eksperymentalna tradycyjnie rozpoczyna się spisem stosowanych odczynników, aparatury i elektrod po którym następują trzy rozdziały, z których każdy stanowi zamkniętą całość. Elementem spinającym te części są nanocząstki złota, jakkolwiek ich forma i zastosowanie są zupełnie różne. Rozdziały te związane są tematycznie z publikacjami Autorki, ale zawierają więcej materiału badawczego

przedstawionego nieco inaczej. Myślę, że to było powodem nie przedstawienia rozprawy jako zbioru publikacji.

Rozdział 4 poświęcony jest 11-(ferrocenylo)undekanolowi (FUT) - ferrocenowej pochodnej alkanoliolu, która została użyta bądź w formie wolnej bądź immobilizowej na nanocząstkach złota. Autorka zbadała oddziaływania z powierzchniami o różnej hydrofilowości takimi jak elektrody z węgla szklanego, grafitu pirolitycznego, złota czy tlenku indowo-cynowego. Badania te umożliwiły Autorce wyselekcjonowanie najlepszych sposobów unieruchamiania badanych układów na powierzchni elektrod i znalezienia optymalnych warunków modyfikacji powierzchni. Pozwoliły także na wyznaczenie parametrów procesów, takich jak potencjały formalne, parametry kinetyczne czy też występowanie oddziaływań między immobilizowanymi substancjami elektroaktywnymi. Interesujące są także badania AFM dotyczące wyjaśnienia wyjątkowo silnej adsorpcji nanocząstek złota modyfikowanych FUT na elektrodzie z węgla szklanego. Przedstawione w rozdziale badania są kompletne, dobór metod właściwy a interpretacja wyników nie budzi wątpliwości. Nie wiem tylko dlaczego Autorka nie odniosła się w tym rozdziale do swojej publikacji "Ferrocenylated gold nanoparticles self – assemble at carbon surfaces to form stable films" opublikowanej w Journal of Electroanalytical Chemistry w 2018, będącej w bliskim związku z przedstawionymi w rozdziale badaniami.

Rozdział 5 jest poświęcony reakcji redukcji tlenu na elektrodach pokrytych nanotrójkątami złota dzięki czemu uzyskano efekt elektrokatalityczny. Do zbadania kinetyki i mechanizmu reakcji wykorzystano pomiary na wirującej elektrodzie dyskowej. Określono wpływ procesu przygotowania i czystości powierzchni na parametry procesu takie jak: potencjał początkowy, gęstość prądu, ilość elektronów biorących udział w reakcji, etapowość reakcji oraz produkty końcowe. Stwierdzono, że za wyjątkowe właściwości katalityczne odpowiedzialne są centra aktywne złota ulokowane na krawędziach nanotrójkątów. Za bardzo interesujący i pouczający fragment tego rozdziału uważam wyznaczenie rzeczywistej powierzchni elektrody. Autorka nie poprzestała na zastosowaniu jednej metody, ale zastosowała trzy uzyskując bardzo dobrą zgodność wyników w przypadku elektrody niemodyfikowanej. Jednakże po modyfikacji nanotrójkątami metoda wykorzystująca ładunek przy redukcji tlenu złota w kwasie siarkowym okazała się nieprzydatna gdyż dawała powierzchnię o ponad rząd wielkości większą. Podobnie jak w poprzednim rozdziale



badania są kompletne, dobór metod właściwy a interpretacja wyników nie budzi wątpliwości. Tu także Doktorantka nie zacytowała swojej publikacji "Catalytic Activity of Anisotropic Gold Nanoplates towards Oxygen Reduction" opublikowanej w Electroanalysis w 2019.

Ostatni prezentujący wyniki rozdział 6 nadal poświęcony jest nanocząstom złota ale tym razem jako nośnikom leków w terapiach przeciwnowotworowych z wykorzystaniem doksorubicyny. Doktorantka stosowała zarówno nanosfery jak i nanotrójkąty, uznając te drugie za bardziej korzystne. W tej części pracy równie istotna była preparatyka wiązania leku do nanozłota jak i jego uwalnianie. Do monitorowania uwalniania leku zastosowano spektroskopię fluorescencyjną. Do wyznaczenia zmian cytotoksyczności w czasie i określenia typu śmierci komórek zastosowano testy wykorzystaniem formazanu błękitu triazolowego (MTT) zredukowanego przez mitochondrialną dehydrogenazę działającą tylko w żywych komórkach. Badania te wspomagane były przez zastosowanie mikroskopii konfokalnej. Przedstawione w tym rozdziale wyniki, niezwykle istotne jako przyczynek do walki z nowotworami wymagają jeszcze wielu dalszych badań zanim będzie można je zastosować w terapii.

Część eksperymentalna zakończona jest rozdziałem 7 podsumowującym osiągnięte w rozprawie rezultaty i wnioski oraz pięcioma dodatkami zawierającymi informacje o metodach obliczeń oraz stosowanych procedurach.

Reasumując, mgr Lidia Opuchlik przedstawiła bardzo interesującą rozprawę doktorską. Wyważona część literaturowa bardzo dobrze wprowadza do zagadnień, którymi zajmuje się w części eksperymentalnej. Część eksperymentalna zawiera trzy zrealizowane projekty badawcze, kompletne pod względem metodycznym, merytorycznym i interpretacyjnym. Także wyciągnięte wnioski nie tylko logicznie wynikają z przeprowadzonych badań, ale także są dobrze uzasadnione. Kilka uwag o charakterze dyskusyjnym, które dotyczyły części literaturowej wynikają bardziej z mojego tradycyjnego podejścia do rozprawy doktorskiej. Praca napisana jest w języku angielskim i nie zamierzam nadawać sobie uprawnień językowych i oceniać jakość języka. Mogę jedynie stwierdzić, że w żadnym miejscu pracy nie natrafiłem na niezrozumiałe sformułowania. Edycja pracy jest bardzo staranna i przejrzysta. Z obowiązku recenzenta starałem się znaleźć jakieś niedociągnięcia, ale bezskutecznie. Oczywiście zawsze można napisać: "szkoda, że Doktorantka nie

wykonała pomiarów metodą... lub nie wyznaczyła parametrów...". Jednak w tej rozprawie to mogło by tylko dotyczyć przyszłych badań. Jak widać od czasów legendarnego fryzyjskiego władcy, króla Midasa złoto ma się dobrze, a dzięki nanotechnologii nie potrzebujemy Dionizosa aby starczyło go dla wszystkich.

Podsumowując uważam rozprawę doktorską mgr Lidii Opuchlik za bardzo wartościową. Doktorantka osiągnęła cele postawione w pracy, wykazała bardzo dobrą znajomość literatury oraz umiejętność projektowania i przeprowadzania złożonych eksperymentów oraz rozwiązywania trudnych problemów techniki laboratoryjnej i pomiarowej. Uważam, że przedstawiona rozprawa z nadmiarem spełnia ustawowe wymagania dotyczące uzyskania stopnia doktora. W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Lidii Opuchlik do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Pani mgr Lidia Opuchlik jest współautorką sześciu publikacji związanych tematycznie z rozprawą, które ukazały się w bardzo dobrych czasopismach z listy JCR. Ponadto uważam, że trudne zadania podjęte przez Doktorantkę zostały zaplanowane, wykonane, zinterpretowane i opisane w sposób perfekcyjny. Należy także wziąć pod uwagę przypuszczalne znaczenie dla walki z nowotworami immobilizacji leku na nanocząstkach złota. Do mocnych stron zaliczył bym także niestandardową redakcję pracy, pomimo, że zgłosiłem do redakcji pewne uwagi, doceniam fakt podjęcia takich prób. Niestandardowe myślenie jest często atutem w badaniach naukowych. Niestety instytucje naukowe w pogoni za środkami finansowymi, dążnością do zajęcia dobrego miejsca w rankingach wymyślonych przez sterowanych prawami Parkinsona administratorów tłumią takie myślenie. Wymienione powyżej fakty skłaniają mnie do wystąpienia z pełnym przekonaniem do Rady Dyscypliny prowadzącej przewód doktorski mgr Lidii Opuchlik o wyróżnienie pracy.

Kraków 21.03.2021 r.

