

Dr hab. Łukasz Półtorak, prof. UŁ
Lider zespołu Electrochemistry@Soft Interfaces
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
Zakład Elektroanalizy i Elektrochemii
Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Maciej Dzwonek

pt.: „*Wpływ rozmiaru i sposobu modyfikacji powierzchni nanocząstek i klasterów
złota na ich właściwości fizykochemiczne*”

przygotowanej pod kierunkiem naukowym Pani promotor

dr hab. Agnieszki Więckowskiej, prof. ucz. - Wydział Chemii UW,

Opis ogólny recenzowanej pracy doktorskiej: Rozprawa doktorska przygotowana przez Pana mgr Macieja Dzwonka porusza bardzo istotny temat związany z syntezą oraz badaniem właściwości fizykochemicznych ekstremalnie małych nanostruktur złota – klasterów. W pracy skupiono się na stosowaniu wytwarzanych nanostruktur do zastosowań bioelektrochemicznych, jako nośniki leków oraz badań podstawowych z wykorzystaniem układów biomimetycznych. Tematyka rozprawy doktorskiej jest nie tylko interesująca, ale także aktualna, co podkreśla publikacja przeglądowa (D5), która jest częścią rozprawy i

ukazała się w "Current Opinion in Electrochemistry". Bibliografia tego artykułu, z jednym wyjątkiem dotyczącym ogólnego przykładu z literatury, zawiera pozycje opublikowane po 2000 roku. Podkreśla to znaczenie oraz aktualność poruszonej tematyki.

Oprócz artykułu przeglądowego w pracy Pana mgr Macieja Dzwonka można znaleźć siedem publikacji oryginalnych, które opisują metody syntezy nanocząstek złota (zarówno chemiczne, jak i elektrochemiczne), metody syntezy modyfikatorów tych nanocząstek (ligandów i linkerów leków), a także wyniki uzyskane przy użyciu szerokiej gamy aparatury do badań fizykochemicznych. Dodatkowo, prace te oceniają przygotowane nanocząstki po nałożeniu ich na powierzchnię elektrody w kontekście kilku zastosowań elektrochemicznych oraz zastosowania w celowanym dostarczaniu leków do komórek nowotworowych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Macieja Dzwonka składa się z kilku części:

- (i) Krótkiego, liczącego około 30 stron wstępu teoretycznego, w którym Pan mgr Maciej Dzwonek skupia się na nanocząstkach złota, ich budowie i strukturze, metodach syntezy, właściwościach fizykochemicznych oraz zastosowaniach.
- (ii) Spisu artykułów naukowych od D1 do D8, które wchodzi w skład osiągnięcia naukowego, wraz z opisem wkładu autora.
- (iii) Opisu logicznego ciągu łączącego każdą z pozycji z głównym tematem i celem rozprawy doktorskiej.
- (iv) Skróconego opisu każdego z artykułów naukowych, w których autor koncentruje się na metodach syntezy użytych nanocząstek złota, metodyce badawczej oraz finalnym zastosowaniu (bioelektrokataliza, ogniwa paliwowe, badania fundamentalne związane z oceną oddziaływania nanocząstek złota z

układami biomimetycznymi, takimi jak dwuwarstwy lipidowe oraz enzymy osadzone na powierzchniach przewodzących).

- (v) Ciągu artykułów naukowych wraz z opublikowanymi informacjami dodatkowymi (z ang.) – electronic supporting information.
- (vi) Bibliografii, będącej listą 89 trafnie wybranych pozycji literaturowych, do których Pan mgr Maciej Dzwonek odnosi się w swojej rozprawie.

Ocena dorobku naukowego: Pan Maciej nie przedstawił w swojej rozprawie osiągnięć naukowych innych niż opublikowane prace, które stanowią fundament jego rozprawy doktorskiej. Z danych dostępnych w bazie Scopus wynika, że w profilu autora znajduje się 8 publikacji, które są podstawą recenzowanej rozprawy. Na dzień przeprowadzenia recenzji prace te zostały cytowane łącznie 140 razy, a wskaźnik Hirscha dla Pana mgr Macieja Dzwonka wynosi 6. Najbardziej cytowaną publikacją jest artykuł przeglądowy opublikowany w czasopiśmie „Current Opinion in Electrochemistry” (praca D5).

Dodatkowo, Pan mgr Maciej Dzwonek opublikował dwie prace w czasopiśmie „Biosensors & Bioelectronics” (prace D2 i D7), a także po jednej pracy w „Sensors and Actuators B: Chemical” (D1), „ChemCatChem” (D4), „ChemElectroChem” (D8), „Nanomaterials” (D6) oraz „RSC Advances” (D3), które są uznawane za bardzo dobre oraz dobre periodyki naukowe. Należy zauważyć, że Pan Maciej jest pierwszym autorem tylko w jednej pracy (D3), w pracy (D8) jest trzecim autorem, natomiast we wszystkich pozostałych figuruje jako drugi autor. Chociaż tradycyjnie przypisuje się pierwszemu autorowi dominujący wkład w opracowanie danego dzieła, w tym przypadku, na podstawie opisu wkładu merytorycznego Pana magistra, można jednoznacznie stwierdzić, że jego wkład był znaczący i kluczowy dla powstania przedstawionej wiedzy.

Pierwsza praca (D1) została opublikowana w 2016 roku, a ostatnia (D8) w 2022 roku. Biorąc pod uwagę, że Pan Maciej realizował badania do pracy doktorskiej w tym okresie, można stwierdzić, że publikował średnio jedną lub więcej prac rocznie, co jest wynikiem

ponadprzeciętnym i wartym uznania. Przypuszczam, że do realizacji postawionego celu pracy doktorskiej Pan Maciej musiał opanować szereg technik instrumentalnych, w tym analitycznych, elektrochemicznych, spektroskopowych oraz mikroskopowych, a także metod syntetycznych. W związku z tym, z całą pewnością oceniam osiągnięcia Pana mgr. Macieja Dzwonka jako wysoce wartościowe.

Podsumowanie, pytania i komentarze: Recenzowanie prac doktorskich, które opierają się na kilku (w tym przypadku aż ośmiu) opublikowanych artykułach naukowych, jest zjawiskiem rzadkim. Każda z tych prac przeszła już proces recenzji przeprowadzony przez specjalistów w danej dziedzinie, w trakcie którego oceniano zarówno poprawność naukową, jak i innowacyjność. To kluczowe kryteria, na podstawie których edytor oraz recenzenci oceniają przedstawioną pracę. Jakość przygotowania pracy, zarówno pod względem merytorycznym, jak i edytorskim, oceniam bardzo wysoko. Poniżej przedstawione pytania i komentarze mają na celu uzupełnienie wiedzy i nie wpływają na merytoryczne aspekty recenzowanej pracy.

W pracy doktorant używa kilku zwrotów do opisu syntezowanych nanocząstek złota, takich jak „ultrasmall Au NPs”, „small Au NPs”, „Au clusters”, oraz „klastery lub klastry Au”. Czy te pojęcia można traktować jako synonimy? Zgodnie z definicją, czy każdy klaster złota można nazwać nanocząstką? Ponadto, na stronie 19 wprowadzono podział ze względu na właściwości elektrochemiczne, który został skorelowany z wielkością nanocząstek. Jednak podział ten jest nieciągły, ponieważ brakuje w nim zdefiniowanych właściwości dla cząstek o rozmiarze od około 2 nm do 3 nm (proszę o wyjaśnienie). Czy podział przedstawiony na stronie 19 został opracowany przez doktoranta, czy też bazuje na informacjach zaczerpniętych z literatury (brak odnośnika)?

Czytając pracę opublikowaną w „RSC Advances”, zastanawiałem się, czy klastry Au mogą dyfundować do wnętrza komórek nowotworowych. Sama metoda MTT pozwala jedynie na

badanie cytotoksyczności, nie dostarczając informacji na temat transportu substancji do przestrzeni wewnątrzkomórkowej. Niemniej jednak celowane wnikanie Au NPs (w tym przypadku klastrów) do komórek można wykorzystać w metodach radioterapii, szczególnie w onkologii dermatologicznej.

Drobną uwagę: W przypadku opisu struktur klastrów pojawia się zapis sugerujący obecność lignadu tiolowego. Zakładam, iż R to liczba atomów węgla w łańcuchu alkilowym. W mojej ocenie obecność takiego wyjaśnienia poprawiła by czytelność danego rozdziału.

Na Rys. 1 dla publikacji D1 można zauważyć cząstki większe niż 2 nm. W jaki sposób przygotowano histogramy rozkładu wielkości? Czy są to histogramy bazujące na wyniku badania DLS czy są wynikiem analizy obrazów TEM? Proszę o wyjaśnienie.

Dla publikacji D2, Fig. 3. Brakuje mi opisu odpowiadającego krzywej LSV zaznaczonej wzorem przerywanym. Proszę o klaryfikację.

W jaki sposób wyznaczono współczynnik chropowatości R_f pokazany na Fig. S6 dla pracy D2. Proszę o wyjaśnienie.

Czy stężenie O_2 dla eksperymentu przedstawionego na Fig. 5 dla pracy D6 kontrolowano w sposób ilościowy?

Drobną uwagę: Wszystkie skróty użyte w pracy powinny być wyjaśnione w sposób systematyczny. Niekiedy doktorant podaje rozwinięcia skrótów w języku polskim, innym razem w języku angielskim. Na stronie 31, skróty BSA, GSH oraz His należy wstawić w nawiasy.

Drobna uwaga: „Naturalne enzymy znajdujące zastosowanie w bioinżynierii, produkcji żywności, wytwarzania biosensorów mają ograniczoną stosowalność ze względu na wysokie koszty oczyszczania, wrażliwość na warunki i ograniczoną stabilność”. Zakładam, iż pojawił się tu skrót myślowy. O jakie warunki chodziło?

Na stronie 39 w opisie artykułu D3 pojawia się sformułowanie dla mnie nie jasne: „(...) oraz zbadania efektu kierującego odpowiednie struktury w komórce nowotworowej.” Proszę o wyjaśnienie.

W pracy pojawiają się drobne błędy edytorskie:

Strona 25 „(...) szczegółowy mechanizm opisano w Kumar i in. [34]. (...)”. Moja propozycja „(...) szczegółowy mechanizm opisano w pracy Kumar i in. [34]. (...)”.

Strona 26 „(...)do atomów złoty mogą być następnym etapach (...)”. Brakuje „w”.

Strona 32 „(...) promuje szybki szybkie przeniesienie (...)”.

Strona 44 „ 1×10^{-6} oraz 5×10^{-6} ”. Brak jednostki.

Strona 48 „(...) rsztami naftochinonowymi (...)”.

oraz inne drobne błędy edytorskie, które należy uznać za mało znaczące.

To czego zabrakło mi w rozprawie doktorskiej to perspektywy na przyszłość. Jako specjalista w temacie syntezy klasterów Au, chciałbym aby nakreślił Pan kierunki badań warte dalszego zgłębiania.

Podsumowując, praca doktorska Pana Mgr Macieja Dzwonka pt. „Wpływ rozmiaru i sposobu modyfikacji powierzchni nanocząstek i klasterów złota na ich właściwości fizykochemiczne” spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim, określone w Ustawie z

dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2003 r. nr 65, poz. 595 z późn. zm.). Wyniki opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej stanowią oryginalne i innowacyjne rozwiązanie poruszonego zagadnienia naukowego. Bazując na treści zamieszczonej w rozprawie, można stwierdzić iż Pan magister Maciej Dzwonek posiada ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie nauk chemicznych oraz umiejętności prowadzenia samodzielnej pracy naukowej. Opisany wkład pracy Pana magistra jest wyodrębnioną częścią pracy zbiorowej, ze wskazaniem na jego wkład indywidualny, spełniający warunki opisane w ust. 1.

Z uwagi na powyższe wnioskuje o dopuszczenie Pana mgr Macieja Dzwonka o dopuszczenie do publicznej dyskusji nad rozprawą.



.....
Dr hab. Łukasz Półtorak, prof. UŁ