



Poznań, 01.07.2022 r.

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr Elżbiety Damiany Adamskiej

pt.: „Synthesis, study of the structure, and selected spectroscopic properties of new modified core-shell nanomaterials”

przygotowanej w Katedrze Chemii Analitycznej

Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego,

pod kierunkiem

dr hab. Beaty Grobelnej, prof. UG

Chemia materiałowa jest bardzo dynamicznie rozwijającą się specjalnością naukową, a prowadzone badania w jej zakresie mają interdyscyplinarny charakter i obejmują aspekty takie jak strukturę, właściwości, technologię syntezy i potencjalne zastosowanie nowych materiałów, w tym nanomateriałów. Duża aplikacyjność otrzymanych danych wyjściowych powoduje, że są one niezmiernie ważne dla funkcjonowania człowieka i pozwalają wprowadzać rzeczywiste usprawnienia. Wśród nanomateriałów na szczególną uwagę zasługują hybrydowe nanostruktury typu rdzeń-powłoka (core-shell) z uwagi na ich duży potencjał powodowany nieograniczonymi wręcz możliwościami modyfikacji ich struktury. W obrębie tejże tematyki Pani mgr Elżbieta Adamska postanowiła przeprowadzić badania dotyczące syntezy, struktury oraz właściwości nowych wielofunkcyjnych nanomateriałów typu rdzeń-powłoka (otoczka) w celu ich integracji z systemem plazmowym, jak również do innych zastosowań spektroskopowych. Celem bowiem pracy było otrzymanie hybrydowych nanomateriałów o różnych właściwościach optycznych pokrytych powłoką zewnętrzną, tj. nanocząstek metalowo-krzemionkowych łączących właściwości bardziej konwencjonalnych nanocząstek (NPs) krzemionkowych domieszkowanych barwnikami (tj. wysoką wykrywalność optyczną, duże pokrycie spektralne, doskonałą stabilność chemiczną i fizyczną, niską toksyczność, wysoką rozpuszczalność w wodzie i łatwość sprzęgania z docelowymi biomolekułami) wraz z efektami zwiększonej intensywności luminescencji (via wzrost efektywnej absorpcji promieniowania pobudzającego), modyfikacją prawdopodobieństw przejść emisyjnych czy

fotostabilnością wynikającą z interakcji plazmonowych zachodzących w tych nanostrukturach. Na szczególną uwagę zasługują dwa pierwsze efekty, których występowanie (rozdzielne lub łączne) może prowadzić do tzw. wzmocnienia fluorescencji, nazywanego w literaturze MEF (ang. *Metal-Enhanced Fluorescence*). Do badań wybrano nanocząstki srebra (Ag NPs) oraz dwutlenku tytanu (TiO₂ NPs) celem zbadania wykorzystania zjawiska konwersji energii (transfer energii typu FRET, ang. *Förster Resonance Energy Transfer*).

Recenzowana praca doktorska została wykonana pod kierunkiem Pani dr hab. Beaty Grobelnej, prof. UG i leży w zakresie badań prowadzonych przez grupę badawczą promotora pracy. Niniejszą pracę wykonano w ramach projektu POWR.03.02.00-IP.08-00-DOK/16 *Rozwój interdyscyplinarnego programu studiów doktoranckich o wymiarze międzynarodowym*. Wyżej wymieniony fakt pozwala na pozytywną ocenę ważności tematyki pracy.

Oceniana dysertacja stanowi zwarte opracowanie napisane w języku angielskim, podzielone na kilka części i skonstruowane w taki sposób, aby spełnić wymagane przepisy. Część pierwsza to 62-stronicowy autoreferat, w którym przedstawione zostały informacje na temat aktualnego stanu wiedzy z zakresu badanej tematyki, scharakteryzowano problem badawczy, który został obrany jako nadrzędny cel badań. Następnie omówiono krótko najważniejsze zadania, czy opracowania metodyki badań. Całość spinają wnioski, przewidywania co do przyszłości badań będących przedmiotem niniejszej dysertacji oraz kopie publikacji (załączniki), na podstawie których oceniana dysertacja powstała. Do tego należy dodać inne podrozdziały uzupełniające główne, bibliografię (81 pozycji) oraz wykaz skrótów i akronimów poprawnie i pomocniczo pogrupowanych w podkategorie. Opracowanie zawiera również wykaz dorobku naukowego Doktorantki (6 w ramach przedłożonego do oceny cyklu publikacji oraz 3 innych, wykaz odbytych staży i zaprezentowaniu komunikatów na konferencjach) oraz streszczenie w języku polskim i angielskim. Ponadto w pliku dokumentów zawarto również oświadczenia współautorów. Dokumentacja więc jest kompletna i nie budzi zastrzeżeń pod względem formalnym.

Na wstępie, w sposób przejrzysty przedstawiono cel pracy wraz z zadaniami badawczymi. Opisano wszystkie stosowane techniki wraz z opisem badań, które prowadzono we współpracy, co oczywiście jest naturalne przy tak interdyscyplinarnych zagadnieniach. Tematyka rozprawy jest niezwykle aktualna, i to w wymiarze ogólnoświatowym, a Doktorantka wykazała się dużą umiejętnością prowadzenia złożonych i wielokierunkowych badań (także we współpracy z innymi osobami), co w efekcie pozwoliło na uzyskanie ważnych, z naukowego punktu widzenia, korelacji, a także ważnych uogólnień. W autoreferacie zawarto także bardzo dobrze przygotowane od strony graficznej dwa schematy procedury modyfikacji NPs.

Zasadniczą treść rozprawy doktorskiej stanowi cykl sześciu monotematycznych publikacji, opublikowanych w specjalistycznych czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej.

Analizując stanowiące ekwiwalent rozprawy doktorskiej publikacje należy stwierdzić, że są to prace minimum czteroautorские, gdzie Doktorantka jest pierwszym (w większości) lub drugim autorem, a jej procentowy udział wynosił ok. 40-60%. Wskazuje to jednoznacznie na Jej dominujący udział w przygotowaniu niniejszych opracowań, ich planu lub wypracowania koncepcji a przede wszystkim realizacji ujętych harmonogramem badań. Prace te powstały w latach 2019-2021, a ich sumaryczny IF wynosi 23,883, a zatem są to publikacje bardzo aktualne i o wysokim współczynniku wpływu (prawie 4 na jedną publikację). Należy w tym miejscu nadmienić, że każda z tych prac przeszła już zarówno formalną, jak i merytoryczną ocenę przez niezależnych, międzynarodowych ekspertów powołanych przez edytorów tychże czasopism.

Właściwa część nie jest bezpośrednim omówieniem każdej z przedłożonych sześciu prac, ale została pogrupowana i omówiona zgodnie ze schematem: synteza i modyfikacja NPs (prace: 1 – synteza Ag NPs, 3 – synteza TiO₂ NPs i ich modyfikacja, 4 – modyfikacja Ag NPs; 6 – modyfikacja TiO₂ NPs) => badanie struktury otrzymanych materiałów z wykorzystaniem spektroskopii molekularnych, badań mikroskopowych, elektrokinetycznych, termicznych czy hydrofobowości (prace 1-6) => metodologia oceny ilości kowalencyjnie przyłączonych fluoroforów do nanomateriałów (prace 3,4,6) => badania cytotoksyczności nanomateriału na bazie srebra (prace 1 i 5) => właściwości spektroskopowe nanomateriałów typu rdzeń-powłoka (prace: 2,4,6). Uważam ten sposób omówienia prac za bardzo właściwy i gratuluje Doktorantce sposobu przeprowadzenia opisu. Autoreferat kończy podsumowanie wraz z ośmioma wnioskami, które mają charakter obserwacyjny i wynikają z przeprowadzonych badań.

Do najważniejszych osiągnięć cyklu prac zaliczyć można:

- ✓ opracowanie zoptymalizowanych metod syntezy nanomateriałów typu rdzeń-powłoka z rdzeniem zawierającym Ag lub TiO₂ NPs pokrytym krzemionką oraz ich modyfikowanych nanokompozytów: Ag@SiO₂-fluorofor, Ag@SiO₂-(CH₂)₃-NH-fluorofor (fluoroforem była walrubicyna – VAL), oraz TiO₂@SiO₂-(CH₂)₃-NH-fluorofor (gdzie fluorofor w układzie D/A czyli donor/akceptor);
- ✓ wykazanie, że materiały typu rdzeń-powłoka (Ag@SiO₂) są superhydrofilowe i mogą znaleźć zastosowanie do celów medycznych lub kosmetycznych oraz są bezpieczne dla żywych komórek;
- ✓ zaprojektowanie powtarzalnej metodyki charakterystyki otrzymanych nanomateriałów typu rdzeń-powłoka, co pozwoliło wyznaczyć stężenie kowalencyjnie przyłączonych fluoroforów;
- ✓ opracowanie i stworzenie nowych stabilnych platform plazmonowych przeznaczonych do silnego wzmacniania fluorescencji związków charakteryzujących się niską wydajnością kwantową (nawet 50-krotny wzrost dla Ag@SiO₂/VAL (fluoroforem była walrubicyna)

w porównaniu do Ag NPS lub 14-krotnie dla Ag@SiO₂-NH-DNS (fluoroforem był chlorek dansylu) w porównaniu z kontrolną próbką: *n-Pr*-NH-DNS), zaproponowanie mechanizmu takiego działania, opracowanie metodyki wzmacniania przez przyłączenie do srebrnej przeciwozbiciowej płytki;

- ✓ wykazanie, że wytworzony, intensywnie fluoryzujący nanomateriał TiO₂@SiO₂-(CH₂)₃-NH-D/A (gdzie D = chlorek rodaminu 110, A = rodamina R101) może stać się doskonałym narzędziem do eksperymentalnej weryfikacji modelu matematycznego opisującego zjawiska jednostopniowego transferu energii zachodzące w układach donor-akceptor, opartych na nanostrukturach typu rdzeń-powłoka.

W tym miejscu moją ciekawość budzi w jakim pH badano potencjał zeta (ogólnie znane jest, że potencjał zeta zależy od stężenia jonów w roztworze i ich wartościowości, które wpływają na grubość warstwy dyfuzyjnej), czy planuje się wykorzystanie spektroskopii XPS do badania materiałów na bazie srebra (ocena stopnia utlenienia przed/po modyfikacji, badaniach fluorescencji, etc.) i na koniec, czy badano stabilność długoterminową cząstek typu rdzeń-powłoka.

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr Elżbiety Adamskiej chciałabym stwierdzić, że tematyka podjętych badań jest oryginalna i cechuje ją interdyscyplinarny charakter. Recenzowana rozprawa ma charakter zarówno badań podstawowych, jak i stosowanych o szerokim zakresie i otrzymane przez Doktorantkę wyniki mogą znaleźć m.in. zastosowanie w urządzeniach typu biosensory, źródła światła, optyczne systemy przechowywania danych (co Doktorantka zawarła na stronie 52). Ze względu na tak zaprezentowane perspektywy badawcze warto byłoby przeprowadzić (wprawdzie pracochłonne, co już sygnalizowała Doktorantka) badania cytotoksyczności nanomateriału na bazie TiO₂. Analiza danych przeprowadzonych doświadczeń dostarcza nowych informacji, wskazując równocześnie na integralność metodologii nauk chemicznych w zakresie realizowanych zadań badawczych. Ponadto logiczny tok narracji autoreferatu sprzyja śledzeniu poszczególnych wątków opisywanych przez Autorkę. W samym autoreferacie można znaleźć bardzo niewiele błędów (np. zapisy nano-scale, sun-screens, czy bio-imaging);

Pragnę też zaznaczyć, że komentowane kwestie i prośby o ich wyjaśnienie nie rzutują na moją jednoznacznie pozytywną i wysoką ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr Elżbiety Adamskiej, mogą natomiast stać się elementami dyskusji naukowej. Recenzowana rozprawa reprezentuje bardzo dobry poziom naukowy.

Uznając walory merytoryczne ocenianej rozprawy, jako spełniające formalne i zwyczajowe wymagania stawiane dysertacjom doktorskim stwierdzam, że w moim przekonaniu niniejsza rozprawa spełnia warunki ujęte w art. 13 pkt.1 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789), jak również stosowne zapisy ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. z 2018r. poz. 1668).



Wnoszę zatem do Wysokiej Rady Dyscypliny Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie Pani mgr Elżbiety Adamskiej, do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim. Biorąc pod uwagę wymagania stawiane tego typu rozprawom z pełnym przekonaniem wnoszę do Rady o jej wyróżnienie.

Prof. dr hab. Izabela Nowak