



Olsztyn, 27 czerwca 2022 r.

dr hab. Mariusz Szabelski, prof. UWM
Katedra Fizyki i Biofizyki
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski
ul. Michała Oczapowskiego 4
10-719 Olsztyn

**Recenzja rozprawy doktorskiej
Pani mgr Elżbiety Damiany Adamskiej (Szczepańskiej)
zatytułowanej:**

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

wykonanej pod kierunkiem Pani dr hab. Beaty Grobelnej, prof. UG (promotora) i Pani dr Anny Synak (promotora pomocniczego) w Katedrze Chemii Analitycznej Uniwersytetu Gdańskiego.

Przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska jest opracowaniem w formie spójnego tematycznie zbioru sześciu artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych z listy JCR. Ten rodzaj dysertacji popularnie nazywanej „zszywką” został opatrzony dodatkowo obszernym streszczeniem. Niewątpliwą zaletą takiej formy jest wcześniejsze zrecenzowanie i ocena prezentowanego materiału na etapie wydawniczym dzięki czemu praca powinna być pozbawiona ewentualnych błędów, co niezmiernie ułatwia ocenę rozprawy.

Ze względu, że praca była realizowana w ramach międzynarodowego programu studiów doktoranckich (International Ph.D. Program) pod tytułem „Chemistry for Health and the Environment” finansowanego ze środków Unii Europejskiej (POWR.03.02.00-IP.08-00-DOK/16) dysertacja została napisana w języku angielskim. Jako że nie jestem tłumaczem przysięgłym ani nie skończyłem filologii angielskiej nie będę się wypowiadał w kwestiach poprawności stylistyki czy gramatyki języka angielskiego jakim się posługuje Autorka. Mogę jedynie stwierdzić, że dużo przyjemniej czytało mi się załączone artykuły naukowe niż poprzedzającą je część napisaną przez Doktorantkę. Tej uwagi proszę nie traktować jako zarzut czy krytykę, jest to jedynie stwierdzenie, że preferuję inny styl pisania.

Nanocząstki w ostatnich latach cieszą się dużym zainteresowaniem, a w szczególności ciekawie prezentują się wyniki dotyczące struktur typu rdzeń-otoczek (ang. core-shell), którym jest poświęcona oceniana rozprawa doktorska. Nanocząstki ze względu na swoje rozmiary znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach nauki. Niestety oprócz pożądaných właściwości materiały te wykazują również cechy negatywne jak np. toksyczność, tendencja do aglomeracji. Rozwiązaniem może być tworzenie nanocząstek o budowie hybrydowej, które dzięki połączeniu dwóch różnych materiałów uzyskują nowe właściwości. Autorka przedstawiła syntezę nanomateriałów typu rdzeń-otoczek, których rdzeń stanowiły srebro oraz ditlenek tytanu, pokryte otoczką z krzemionki (SiO_2). Wybór krzemionki uważam za bardzo trafiony ze względu na jej właściwości i możliwość modyfikacji. Pani mgr Elżbieta Adamska przeprowadziła wnikliwą charakterystykę pod kątem właściwości fizykochemicznych otrzymanych przez siebie struktur rdzeń-otoczek. Na pochwałę zasługuje zastosowanie w badaniach wielu różnorodnych metod eksperymentalnych dostarczających wyników wzajemnie się uzupełniających i finalnie tworzących jedną całość. Istotnym etapem badań było określenie cytotoxycności otrzymanych nanomateriałów, wobec ludzkich linii komórkowych skóry: keranocytów (HaCaT) oraz fibroblastów (HDF).

Pani mgr Elżbieta Adamska w swoich badaniach wykazała, przewagę nanomateriałów o budowie rdzeń-otoczek na bazie srebra nad strukturami złożonymi z ditlenku tytanu. Otrzymane przez Doktorantkę wyniki wskazują na większą jednorodność, superhydrofilowość oraz niską cytotoxycność nanocząstek na bazie srebra.

Po zapoznaniu się z dysertacją Pani mgr Elżbiety Adamskiej nasunęło mi się kilka uwag oraz pytań, na które prosiłbym Autorkę o udzielenie odpowiedzi.

1. Na podstawie publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej można stwierdzić, że autorka stosowała kilka różnych metod syntezy nanocząstek srebra, przy czym jedna z nich była częściej stosowana niż inne. Ogólnie wiadomo, że syntezy nanocząstek nie są łatwe a przebieg reakcji zależy od wielu czynników jak np. pH czy temperatura. Jaka metoda syntezy zdaniem Autorki jest najlepsza ze względu na powtarzalność otrzymywania nanocząstek srebra? W jaki sposób doktorantka kontrolowała reakcję syntezy, aby otrzymać nanocząstki o pożądaney wielkości i kształcie? W niektórych opisach metody syntezy nanocząstek srebra określenie momentu końca reakcji jest bardzo nieprecyzyjne i subiektywne jak chociażby w suplementie 1 w przypadku syntezy małych cząstek, etap końcowy opisano: mieszać intensywnie przez 15 min lub do widocznej zmiany koloru na



żółty, natomiast synteza dużych cząstek kończyła się 10 minutowym podgrzewaniem, aż do zmiany koloru na zielony. Prosiłbym Panią mgr Elżbietę Adamską o uściślenie i doprecyzowanie co decyduje o momencie końca reakcji syntezy nanocząstek srebra.

2. W suplemencie 1 przedstawione zostały dwa widma absorpcji małych (maksimum 401 nm) oraz większych nanocząstek srebra o maksimum zlokalizowanym przy 410 nm. Powszechnie wiadomo, iż położenie widma absorpcji silnie zależy od kształtu i wielkości nanocząstek srebra. Doktorantka zaproponowała metodę pomiaru widm absorpcji jako sposób sprawdzania stabilności otrzymanych nanocząstek. W dodatku do publikacji zaprezentowanej w suplemencie 1 Doktorantka zamieściła widma absorpcji wykonane dla nanocząstek Ag w okresie sześciu tygodni i na tej podstawie stwierdziła, że otrzymane widma nie różniły się znacząco, co dowodzi według Autorki stabilności badanych nanocząsteczek. Prosiłbym o wyjaśnienie co to za nanocząstki srebra, dla których zmierzono widma absorpcji w kolejnych tygodniach, ponieważ maksimum absorpcji znajduje się przy około 425 nm, czyli jest inne niż na wcześniej zaprezentowanych widmach małych lub dużych nanocząstek. Dodatkowo, co to za pasmo absorpcji (wygarbienie) przy długości fali około 350 nm, którego nie było widać w tak zwanej „świeżej” próbce natomiast pojawia się na widmach zmierzonych po 2, 3, 4, 5 i 6 tygodniach? Co ciekawe bardzo podobne pasmo absorpcji można zaobserwować w widmie zmierzonym dla nanocząstek typu $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ zaprezentowanym w suplemencie 5.
3. Jednym z istotnych etapów badań Doktorantki była modyfikacja otrzymanych materiałów poprzez zaktywowanie powierzchni krzemionki i przyłączenie do niej grup propyloaminowych. Pani mgr Elżbieta Adamska zaproponowała metodę oznaczania grup propyloaminowych na powierzchni struktur rdzeń-otoczka znaną z chemii peptydów co uważam za ciekawy pomysł. Zapożyczoną metodę stosuje się do oznaczania stopnia osadzenia pierwszego aminokwasu na nośniku stałym. Niestety ta metoda ma pewną wadę, nie zawsze jesteśmy zdolni do obsadzenia wszystkich grup aminowych na żywicy ze względu na zawadę steryczną, czyli ze względu na brak dostępu atakującego indywiduum chemicznego do potencjalnego miejsca aktywnego, w tym przypadku grupy aminowej. I ten sam problem dotyczy określenia faktycznej liczby grup propyloaminowych na nanocząstce. Wszystko zależy od wielkości nanocząstki i gęstości obsadzenia jej grupami

propyloaminowymi. Dodatkowo, znacznik fluorescencyjny w porównaniu z Fmoc-glicyną zazwyczaj jest dużo większy przez co zawada steryczna jest jeszcze większa i dochodzi do niepełnego obsadzenia grup aminowych. Jako dowód można chociażby wskazać wyniki autorki dotyczące układu do badań FRET i różnicę w liczbie cząsteczek fluoroforów przyłączonych do nanocząstki uzyskanej doświadczalnie (z zastosowaniem metody Doktorantki) i teoretycznej z symulacji Monte-Carlo. Czy Autorka mogłaby zaproponować jakieś rozwiązanie tego problemu?

4. Pani mgr Elżbieta Adamska w swojej dysertacji wielokrotnie podkreśla możliwości aplikacyjne otrzymanych przez siebie nanomateriałów typu rdzeń-otoczka w medycynie czy biologii. Bardzo bym prosił o podanie przynajmniej jednego przykładu takiego nowatorskiego zastosowania nowych otrzymanych w trakcie realizacji doktoratu nanocząstek.

Przedstawioną mi do recenzji rozprawę doktorską oceniam bardzo wysoko. Uważam, że spełnia ona z nadwyżką ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane pracom doktorskim. Przedstawione w niniejszej recenzji moje uwagi w żaden sposób nie umniejszają bardzo wysokiej oceny a mają być jedynie przyczynkiem do dyskusji naukowej. Oprócz oceny samej rozprawy doktorskiej na uwagę zasługuje również bardzo wysokiej jakości dorobek Doktorantki świadczący o jej wielkim zaangażowaniu w pracę naukową i bardzo dużej pracowitości. Biorąc powyższe pod uwagę zwracam się do Wysokiej Rady z wnioskiem o wyróżnienie tej pracy doktorskiej.

Podsumowując, stwierdzam, że oceniana rozprawa doktorska Pani mgr Elżbiety Adamskiej, przygotowana pod opieką Pani dr hab. Beaty Grobelnej, prof. UG i Pani dr Anny Synak, stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, jak również wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki i dowodzi umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Autorka rozprawy spełnia wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora. Wnoszę o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr Elżbiety Adamskiej do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Mariusz Sebel