

dr hab. Mirosław Szybowicz, prof. nadzw. PP
Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska
Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej
e-mail: miroslaw.szybowicz@put.poznan.pl
tel.: 61-6653170

Poznań, 21 grudnia 2017 r.

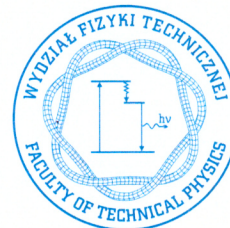
RECENZJA
rozprawy doktorskiej mgr Martyny Nowak
pt. „Preparatyka i charakterystyka nanomateriałów wykorzystywanych w detekcji związków kompleksowych”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr Martyny Nowak została zrealizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, a promotorem rozprawy doktorskiej była Pani dr hab. Renata Jastrzęb, prof. nadzw. UAM.

Praca doktorska Pani mgr Martyny Nowak stanowi spójny tematycznie zbiór 5 publikacji naukowych, indeksowanych na liście Journal Citation Reports (JCR), tzw. „lista filadelfijska” oraz 1 artykuł o zasięgu międzynarodowym, nie będący ujęty na ww. liście.

Otrzymana do recenzji rozprawa doktorska jest poświęcona badaniom związanym z preparatyką i charakteryzacją wybranej klasy nanomateriałów pozwalających na wykrywanie i precyzyjną detekcję związków kompleksowych. Praca zawiera opis reakcji kompleksowania poliamin oraz ich pochodnych, jak również białek takich jak: fosfokreatyny, kwasu glukuronowego oraz nukleotydów. Kolejny krok to wykorzystanie metod spektroskopowych w celu określenia sposobów koordynacji na przykładzie stosunkowo niskich stężeń kompleksów, co zapewnia nie wytrącanie się form kompleksowych lub wodorotlenków metali. Zastosowana do detekcji tak niskich stężeń kompleksów posłużyła metoda spektroskopowa SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy – powierzchniowo wzmocniona spektroskopia Ramana). Przedstawiono zatem w pracy optymalizację procesu preparatyki materiałów tzw. SERS-aktywnych pozwalających na uzyskanie najwyższego współczynnika wzmocnienia sygnałów ramanowskich dla badanych związków kompleksowych występujących w relatywnie niskich lub bardzo niskich stężeniach. Określono efektywność otrzymanych podłoży jako materiałów SERS-aktywnych wzmacniających sygnał Ramana związku referencyjnego oraz wykorzystano uzyskany materiał do identyfikacji izomerów koordynacyjnych w układach jonów metali z nukleotydami.

Jak wspomniano wyżej przedstawioną do recenzji pracę doktorską stanowi zbiór opublikowanych już spójnych publikacji naukowych, co dopuszcza art. 13 ustawy „Ustawa o stopniach naukowych i tytule



naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki”, sprawia to, że rola recenzenta sprowadza się zasadniczo do syntetycznej oceny formalnej i merytorycznej badań opisanych w publikacjach stanowiących treść rozprawy doktorskiej.

Ocena formalna

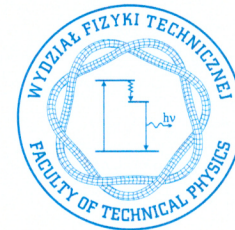
Dorobek doktorantki stanowiący treść rozprawy doktorskiej to 6 publikacji naukowych opublikowanych w latach 2015 – 2017. Sumaryczny współczynnik oddziaływania dorobku naukowego doktorantki (*Impact Factor*) stanowiący treść rozprawy to 20,001, natomiast sumaryczna liczba tzw. punktów ministerialnych prac wynosi 160. Oba wymienione powyżej wskaźniki bibliometryczne są na bardzo wysokim poziomie, jeśli chodzi o osiągnięcie naukowe doktoranta.

Do zbioru artykułów składających się na rozprawę doktorską, Pani mgr Martyny Nowak dołączyła 52 stronicowy „przewodnik po publikacjach/komentarz autorski”, który zawiera opis i cel rozprawy doktorskiej, stosowane techniki badawcze, opis wyżej wymienionych prac naukowych, główne cele i osiągnięcia wynikające z pracy doktorskiej, jak również oświadczenia współautorów o ich udziale w publikacjach naukowych będących elementem rozprawy doktorskiej.

Całkowity dorobek doktorantki, wg. bazy Web of Science, to 7 publikacji naukowych, 2 cytowania a indeks Hirscha 1. Niewątpliwie parametry te szybko ulegną wzrostowi, choćby ze względu na opublikowanie stosunkowo nowych prac naukowych będących m.in. częścią tej rozprawy doktorskiej.

Wspomniane wyżej artykuły stanowiące osiągnięcie naukowe, wchodzące w skład rozprawy doktorskiej to:

- D1. Complexes of polyamines and their derivatives as living system active compounds
R. Jastrzęb, M.T. Kaczmarek, M. Nowak, A. Trojanowska, M. Zabiszak
Coordination Chemistry Reviews, 351, pp. 32-44 (2017), IF = 13.324
- D2. Heteronuclear complexes of phosphocreatine with copper(II) and magnesium(II) ions
R. Jastrzęb, M. Nowak, M. Zabiszak
Journal of the Iranian Chemical Society, 12(2), pp. 213-221 (2015), IF = 1.407
- D3. Complexation copper(II) or magnesium ions with d-glucuronic acid – potentiometric, spectral and theoretical studies
R. Jastrzęb, M. Nowak, M. Skrobańska, M. Zabiszak
Journal of Coordination Chemistry, 69(14), pp. 2174-2181 (2016), IF = 1.795
- D4. Applications of silver nanoparticles stabilized and/or immobilized by polymer matrixes
B. Tylkowski, A. Trojanowska, M. Nowak, Ł. Marciniak, R. Jastrzęb
Physical Sciences Reviews, 2 (7), (2017), IF = 0
- D5. Silver CD-R based substrate as a SERS active material
M. Bińczyk, M. Nowak, M. Skrobańska, B. Tylkowski, T. Runka, R. Jastrzęb



Journal of the Iranian Chemical Society, 13(5), pp. 841-845 (2016), IF = 1.407

D6. Preparation of silver material used for detection of biocomplexes by surface-enhanced Raman scattering

M. Nowak, M. Bińczyk, M. Skrobańska, T. Runka, R. Jastrząb

Journal of Applied Physics, 120(5), 051709 (2016), IF = 2.068

Załączone w "przewodniku" oświadczenia doktorantki, jak również pozostałych współautorów publikacji naukowych, wskazują na dominujący udział we wszystkich pracach Pani mgr Martyny Nowak, pomimo występowania doktorantki jedynie w jednej pracy jako autor wiodący (pierwszy autor). Udział ten określono w przedziale od 25 do 80%, w większości prac jednak widoczny jako dominujący.

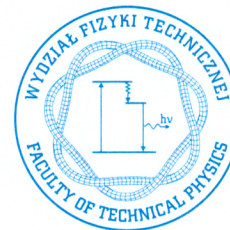
Doktorantka wykazała również swój realny wkład włożony w prace eksperymentalne takie jak: badania spektroskopowe UV-Vis, EPR, IR, NMR, badania potencjometryczne i preparatyka materiałów SERS-aktywnych. Dodatkowo widać duży wkład własny w analizę otrzymanych wyników badań, ich interpretację oraz edycję manuskryptów. Świadczy to o dużej dojrzałości naukowej doktorantki, dobrym warsztacie eksperymentalnym oraz swobodnym poruszaniu się w wybranej tematyce badawczej.

Ocena merytoryczna

Za cel pracy doktorskiej doktorantka postawiła sobie identyfikację połączeń koordynacyjnych ze szczególnym uwzględnieniem związków kompleksowych o relatywnie niskim stężeniu oraz syntezę nanomateriałów będących substancjami wzmacniającymi sygnał ramanowski pochodzący od wyżej wymienionych związków. Zadania można zatem podzielić na dwie podgrupy a mianowicie prace związane z wyznaczeniem stałych trwałości związków kompleksowych powstających w układach jon metalu (magnezu, miedzi (II), niklu (II) lub kobaltu (II)) z bioligandami, ustalenie sposobu koordynacji w kompleksach oraz preparatyka i charakteryzacja nanomateriałów podłożowych służących do detekcji związków kompleksowych oraz identyfikacja izomerów kompleksowych metodą SERS.

Analiza treści artykułów, będących częścią rozprawy doktorskiej, wykazuje zawarcie w nich wszystkich elementów będących założeniami pracy doktorskiej. Prace oznaczone przez doktorantkę jako D1, D2, D3 w głównej swojej treści odnoszą się do reakcji kompleksowania w układach biologicznych (reakcje kompleksowania fosfokreatyny i kwasu D-glukuronowego) natomiast prace D4, D5 i D6 ewidentnie odnoszą się do otrzymywania i preparatyki nanomateriałów służących do detekcji związków kompleksowych głównie z zastosowaniem spektroskopii Ramana.

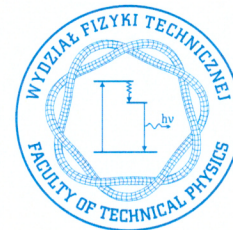
Komentarz autorski odnoszący się do wyników badań przedstawionych w ocenianych publikacjach (D1-D3) wyjaśnia reakcje kompleksowania w układach biologicznych oraz fosfokreatyny opisując rolę fosfokreatyny i kwasu D-glukuronowego w procesach energetycznych oraz detoksykacji organizmów. Do określenia sposobów połączenia jonów metali oraz biocząsteczek, czyli aranżacji przestrzennej sfery koordynacyjnej wykorzystano metody spektroskopowe UV-Vis i EPR. Pewną nieścisłość w opisie zauważono na przykładzie Rysunku 2, gdzie autorka nie opisuje osi rzędnych a w podpisie rysunku nie



ma informacji jakie widmo jest na rysunku przedstawione. Oczywiście chodzi tu o widmo absorpcji, co wynika z charakteru widma oraz można znaleźć to w treści, gdzie omawiane są zmiany w położeniach maksimum absorpcji. Również użycie zwrotu *red shift* odnośnie przesuwania się maksimum absorpcji, nawet zapisanego w cudzysłowie, wydaje się być w tego typu pracy nietrafione, zważywszy, że w literaturze polskojęzycznej powszechnie używane jest pojęcie *przesunięcie ku czerwieni*. W dalszej części autorka opisuje wykorzystanie spektroskopii NMR do określania sposobów koordynacji. Dodatkowym elementem pracy jest zastosowanie obliczeń kwantowo-mechanicznych DFT pozwalające na zaproponowanie możliwych sposobów koordynacji a tym samym istnienie różnych form izomerycznych omawianych w pracy kompleksów. Dobrze byłoby wspomnieć tu nieco więcej na temat metody obliczeniowej, doboru stosownych baz obliczeniowych i metody optymalizacji molekuly, zważywszy na porównywanie otrzymanych wyników z wynikami eksperymentalnymi i doszukiwania się dużej zgodności.

Kolejne prace (D4, D5 i D6) dotyczą preparatyki nanomateriałów SERS-aktywnych oraz detekcji związków kompleksowych z wykorzystaniem powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana. W „przewodniku” przygotowanym przez doktorantkę pojawił się błąd odnosząc się do pracy D3, zamiast D5, gdzie omawiane są wyniki preparatyki nanomateriałów. Prace te omawiają przygotowanie powierzchni SERS-aktywnych na bazie nanocząstek metali, głównie nanocząstek srebra. Uzyskanie uniwersalnej warstwy aktywnej pozwalającej na rejestrację wzmocnionych widm ramanowskich różnych związków organicznych jest niezwykle trudne ze względu na odpowiednie skalowanie nanocząstek, rozwinięcie odpowiedniej ich powierzchni właściwej i dobór badanych molekuł dających odpowiednią „odpowiedź” związaną ze wzmocnieniem ramanowskim. Załączone tutaj prace pokazują na uzyskanie możliwości wytworzenia takowych powierzchni aktywnych, na przykładzie wykorzystania komercyjnych płyt CD zawierających srebro lub w wyniku procesu osadzania srebra na warstwach metalu (miedzi) a tym samym w późniejszej części detekcję związków kompleksowych metodą powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana, co zostało pokazane w kolejnych pracach. Ze strony recenzenta pojawia się zasadnicze pytanie na ile uzyskane podłoża SERS-aktywne są jednorodne, a co ważniejsze stabilne czasowo, nie podlegając utlenianiu lub chemicznej modyfikacji powierzchniowej co będzie powodowało utratę ich właściwości wzmocniających efekt Ramana, a tym samym dawało w perspektywie czasowej wiarygodne wyniki eksperymentalne. Czy takowe badania lub testy zostały przeprowadzone oraz czy metodologia otrzymywania wyżej wymienionych podłoży aktywnych daje powtarzalne efekty?

Reasumując uważam, że Pani mgr Martyna Nowak w pełni zrealizowała postawione sobie cele badawcze i udokumentowała je w omawianych powyżej 6 pracach naukowych o zasięgu międzynarodowym i dużym współczynniku oddziaływania. Przedstawione wyniki badawcze są interesujące i rozwiązują istotny problem naukowy identyfikacji związków kompleksowych w krytycznie niskich stężeniach. Recenzowana praca doktorska jest zrealizowana na bardzo dobrym poziomie, a przedstawione w omawianej recenzji uwagi nie umniejszają w żadnym stopniu jakości recenzowanej dysertacji naukowej.



Wydział Fizyki Technicznej
Politechnika Poznańska
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Martyny Nowak spełnia w pełni wymagania stawiane rozprawom doktorskim, zgodnie z art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki” (tekst jednolity: Dz. U. 2014 poz. 1852 z późniejszymi zmianami) i w związku z tym wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Martyny Nowak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem

Mirosław Szybowicz