



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



Warszawa, 26.08.2019 r.

Dr hab. Anna Maria Nowicka
Wydział Chemii Uniwersytet Warszawski
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: anowicka@chem.uw.edu.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Karoliny Sipy
pt. „Nanomateriały jako modyfikatory powierzchni stałych elektrod węglowych
w voltamperometrycznym oznaczaniu wybranych
związków biologicznie czynnych”**

Za początek nanotechnologii uważa się wykład Richarda Feynman'a zatytułowany „There's Plenty of Room at the Bottom” wygłoszony 60 lat temu podczas dorocznego spotkania American Physical Society. Podczas tego wystąpienia Feynman rozważał co trzeba zrobić, aby 24 tomy Encyklopedii Britannica zmieścić na nośniku wielkości główki od szpilki. Doszedł do wniosku, że tekst należy zmniejszyć 25 000 razy. Oczywiście rozważania Feynmana dotyczące miniaturyzacji większość słuchaczy odebrała jako świetną bajkę nie widząc szans na jej urzeczywistnienie. Jednak 30 lat później sen o miniaturyzacji się ziścił, naukowcy z IBM Almaden Research Center w San Jose w Kalifornii manipulując atomami ksenonu na powierzchni pojedynczego kryształu niklu przy użyciu skaningowego mikroskopu stworzyli pierwszą nanoczonkę. Wtedy świat przekonał się, że zmniejszając rozmiar materii do poziomu kilku nanometrów jesteśmy w stanie uzyskać materiały o zupełnie odmiennych właściwościach fizykochemicznych niż ich odpowiedniki w skali makro. Sztandarowymi przykładami nanomateriałów, które definitywnie przyczyniły się do rozwoju nanotechnologii są nanomateriały węglowe, szczególnie w kontekście analizy związków biologicznie czynnych z wykorzystaniem technik elektrochemicznych. Wiadomo, że większość związków biologicznie czynnych w kontakcie z niektórymi materiałami, w szczególności z metalami, które są dość powszechnie stosowane w elektrochemii, ulega deaktywacji bądź nawet denaturacji. Stąd też niezwykle istotnym punktem jest odpowiednia modyfikacja wybranego podłoża warstwą pośredniczącą, która zwiększa lub wręcz umożliwia wymianę elektronu

między związkiem biologicznie czynnym, a powierzchnią elektrody. Zatem rozprawa doktorska mgr Karoliny Sipy zatytułowana „Nanomateriały jako modyfikatory powierzchni stałych elektrod węglowych w voltamperometrycznym oznaczaniu wybranych związków biologicznie czynnych” znakomicie wpisuje się w nurt bieżących trendów badawczych.

Oceny niniejszej rozprawy doktorskiej dokonałam na podstawie obowiązujących uregulowań prawnych i przedłożonych przez mgr Karolinę Sipę dokumentów zawierających: autoreferat, wykaz opublikowanych prac naukowych, w tym stanowiących podstawę rozprawy, informację o wystąpieniach naukowych, współpracy naukowej oraz oświadczenia współautorów. Rozprawa doktorska mgr Karoliny Sipy, której promotorem jest prof. nadzw. dr hab. Sławomira Skrzypek, zaś promotorem pomocniczym dr Mariola Brych, powstała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego i ma formę zbioru pięciu oryginalnych publikacji naukowych z listy filadelfijskiej o łącznym współczynniku IF przekraczającym 18, co daje średni IF na poziomie 3.77. W czterech z nich Autorka rozprawy jest pierwszym autorem, natomiast w dwóch dodatkowo autorem korespondencyjnym. Ocenę wkładu Pani mgr Sipy w powstawanie niniejszych prac nieco utrudnia brak bardziej szczegółowej informacji o jej roli w przygotowaniu tych badań. Informacja taka przydałaby się szczególnie w przypadku artykułu, w którym Doktorantka nie jest pierwszym autorem. W oświadczeniach współautorów znaleźć można jedynie ogólne sformułowanie „mgr Sipa miała znaczący udział w publikacjach wchodzących w skład jej rozprawy doktorskiej. Brała udział we wszystkich etapach przygotowywania publikacji.” Szkoda, że Doktorantka nie zaznaczyła, w których była prawdziwym *spiritus movens*; można przypuszczać, że tych w których jest pierwszym i korespondencyjnym autorem. Zakładając poprawność powyższego przypuszczenia jest to sytuacja jak z marzeń, w której młode pokolenie, prawidłowo uformowane przez swoich nauczycieli, zaczyna odgrywać dominującą rolę w badaniach. Warto podkreślić, że według bazy Scopus, prace dotyczące niniejszej rozprawy doktorskiej cytowane były 30 razy, w tym 25 razy pomijając autocytowania. Biorąc pod uwagę fakt, że publikacje te ukazały się w latach 2018-2019 jest to naprawdę świetny wynik. Nie mam absolutnie żadnych wątpliwości, że z uwagi na atrakcyjność podjętej tematyki oraz wagę uzyskanych wyników prace te zdecydowanie znajdą szerszy oddźwięk w bardzo krótkim czasie.

1. Ocena prac przedstawionych jako osiągnięcie naukowe będące podstawą wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora nauk chemicznych

Zbiór 5 prac zgłoszonych do postępowania doktorskiego mgr Karolina Sipa poprzedza 31 stronicowym *Autoreferatem*. Z definicji *Autoreferat* to nie streszczenie uzyskanych

wyników, ale ich uzasadnienie, interpretacja i obrona. Powinien rozpoczynać się krótkim, ale rzetelnym wprowadzeniem do tematyki badawczej, następnie Autor powinien jasno sformułować tezy badawcze, uzasadnić dobór metod badawczych oraz przedstawić najistotniejsze osiągnięcia naukowe najważniejszych. *Autoreferat* Pani mgr Karoliny Sipy rozpoczyna się krótkim wstępem podkreślającym zasadność stosowania metod voltamperometrycznych w analizie związków biologicznie czynnych. Autorka zawarła w nim również krótki opis nanomateriałów i elektrod wykorzystanych w badaniach. Swoją uwagę skupiła na elektrodzie z węgla szklanego, ultraśladowej elektrodzie grafitowej, czy też na elektrodzie diamentowej domieszkowanej borem, oraz na takich nanomateriałach jak: wielościennie i jednościennie nanorurki węglowe, nanopłytki grafenu, nanorogi węglowe, grafen funkcjonalizowany grupami karboksylowymi, czy też β -cyklodekstryny. Kolejny rozdział *Autoreferatu* zatytułowany „Tematyka i cel badań” powinien zawierać jasno sformułowane tezy badawcze, a w rzeczywistości stał się on mini streszczeniem uzyskanych wyników. W trzeciej części mgr Sipa definiuje objekty badawcze i zasadność ich analizy, natomiast kolejne części *Autoreferatu* zawierają zwięzły opis układu pomiarowego oraz opis najważniejszych osiągnięć Doktorantki. Można rzec, że poza małą nieścisłością związaną z tezami badawczymi *Autoreferat* Doktorantki spełnia kryteria formalne. Swoją ciekawość naukową skierowała Pani mgr Sipa w stronę czterech elektrodowo czynnych związków biologicznie aktywnych, trzech z grupy pestycydów: (i) dichlorofen i karbendazym przedstawiciele fungicydów oraz (ii) metobromuron przedstawiciel pestycydów, jak również jej obiektem zainteresowań stał się lek weterynaryjny – nitroksynil. To właśnie te związki mgr Sipa postanowiła oznaczać voltamperometrycznie, wykorzystując węglowe podłoża elektrodowe modyfikowane nanomateriałami. Jak sama Autorka podkreśla „najistotniejszym etapem mojej pracy było opracowanie powierzchniowych modyfikacji elektrod pracujących” nanomateriałami węglowymi i ich kompozytami z β -cyklodekstryną. Zatem w pierwszej kolejności skupiła się na otrzymaniu różnych typów układów „elektroda pracująca–nanomodyfikator”, a następnie poddała je wnikliwej analizie zarówno pod kątem charakterystyki topograficznej, jak i elektrochemicznej przy zastosowaniu wielu technik voltamperometrycznych, mikroskopii sił atomowych, czy też elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Otrzymane układy Doktorantka wykorzystywała jako warstwy analitycznie aktywne w detekcji voltamperometrycznej wybranych pestycydów i leku weterynaryjnego. Opracowane procedury ilościowego oznaczania tych związków przetestowała wobec próbek rzeczywistych tj.: wody rzeczne i glebowe oraz mleko.

Na uwagę zasługuje fakt, że Autorka nie ograniczyła się jedynie do opracowania i walidacji procedur analitycznych oznaczania wybranych pestycydów w próbkach środowiskowych, ale podjęła się także wnikliwej analizy charakteru procesów elektrodowych tychże związków oraz ich procesów adsorpcji na wybranych podłożach elektrodowych. Pestycydy to także substancje o silnych właściwościach żrących, zatem bardzo ważnym aspektem badań było określenie wpływu pestycydów na właściwości korozyjne materiałów metalicznych. Dla dichlorofenu pokusiła się również o wyznaczenie stałej dysocjacji i stechiometrii kompleksu inkluzyjnego z β -cyklodekstryną. Wyniki tych badań, które sama Autorka nazywa uzupełniającymi badania analityczne, niewątpliwie podniosły poziom naukowy omawianych prac.

Podsumowując część merytoryczną, można stwierdzić, że poziom naukowy przedstawionych w charakterze cyklu artykułów naukowych wraz z zawartymi w nich nowatorskimi rozwiązaniami świadczą o rozległej wiedzy, opanowaniu wielu technik eksperymentalnych oraz umiejętności krytycznej analizy własnych osiągnięć przez Panią mgr Karolinę Sipę. Ponadto, chciałabym podkreślić, że recenzowana rozprawa doktorska zawiera znaczny aspekt praktyczny. Opracowano kilka czujników woltamperometrycznych do oznaczania ważnych analitów wraz z ich pełną charakterystyką analityczną. Zebrany i przedstawiony w rozprawie materiał badawczy stanowi obszerny i wartościowy wkład w poznanie i zrozumienie aktywności elektrodowej badanych układów. Jakość wykonanych przez Autorkę niniejszej dysertacji badań oceniam bardzo wysoko, nie mniej jednak zazwyczaj w każdej ocenianej pracy doszukać się można różnych niejasności i uchybień i podobnie jest również w tym przypadku. Na Recenzencie ciąży przecież obowiązek wytknięcia Autorowi rozprawy niedociągnięć i sprowokowanie go do dalszej bardziej wnikliwej dyskusji. Zatem wywiązując się z tego obowiązku, muszę stwierdzić, że przedstawiona do recenzji praca zawiera ich niewiele, jednak kilka uwag i pytań mam. Zanim do nich przejdę, chciałabym podkreślić, że mają one zdecydowanie charakter polemiczny a nie krytyczny i w żaden sposób nie umniejszają bardzo wysokiej oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej.

- jakie cechy użytych elektrod węglowych skłoniły Doktorantkę do sięgnięcia po nie w swoich badaniach?
- w pracy brakuje informacji dotyczącej elektrody diamentowej domieszkowanej borem; powszechnie wiadomo, że przydatność tychże elektrod jest ściśle powiązana ze stopniem domieszkowania, jaki był procent tej domieszki?

- Autorka zastosowała dwie elektrody z węgla szklistego firmy L-Chem oraz Basi, czy należy przypuszczać, że różniły się one właściwościami, czy też powód ich użycia był inny?
- na stronie 23 Autorka pisze, że „*po odparowaniu rozpuszczalnika zmodyfikowaną powierzchnię elektrody aktywowałam, rejestrując cykliczne woltamperogramy w roztworze pomiarowym*”; na czym dokładnie polegała aktywacja?
- str 26 „wartość względnego rozsunęcia potencjałów pików oblicza się w celu wyznaczenia szybkości przeniesienia elektronu” przyznam szczerze, że mimo wnikliwej analizy *Autoreferatu* jak i cyklu załączonych publikacji naukowych nie znalazłam takowych parametrów. Uważam, że pokazanie wpływu różnych modyfikacji elektrody na wartość stałej szybkości przeniesienia elektronu byłoby bardzo wartościowym dodatkiem. Mam nadzieję, że podczas prezentacji na obronie Autorka pokusi się o takie porównanie.
- która metoda tworzenia warstwy modyfikującej w postaci kompozytu nanomateriał węglowy – β -cyklodekstryna (warstw uzyskana z mieszaniny obu składników, czy też składniki kompozytu wprowadzane były na powierzchnię elektrody stopniowo po sobie) przyniosła lepsze efekty, jeśli chodzi o jej funkcjonalność w badaniach elektrochemicznych.
- Autorka na str 40 stwierdza „*dichlorofen tworzy z β -cyklodekstryną kompleksy inkluzyjne gospodarz–gość w stosunku stechiometrycznym 1:2*”, natomiast w przypadku cyklodekstryny unieruchomionej na powierzchni elektrody ten stosunek najprawdopodobniej wynosi 1:1, co jest tego przyczyną?
- szkoda, że w podsumowaniu nie pojawiła się informacja która modyfikacja i którego materiału elektrodowego zapewnia najlepszą efektywność oznaczania wybranych związków biologicznie czynnych,
- czy jest możliwe jednoczesne oznaczanie pestycydów z tej samej grupy przy użyciu opracowanych procedur analitycznych?

2. Ocena całości dorobku naukowego

Oprócz dorobku naukowego będącego podstawą wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora nauk chemicznych, pozostałe prace Pani mgr Karoliny Sipy dotyczą również elektroanalizy związków organicznych istotnych z biologicznego punktu widzenia. Na całkowity dorobek naukowy Pani mgr Sipy składa się 9 oryginalnych prac naukowych opublikowanych w czasopismach o międzynarodowym zasięgu z bazy Journal Citation Reports. Sumaryczny wskaźnik oddziaływania (IF: impact factor) wynosi 25.974. Pomimo, że

prace te ukazały się w okresie ostatnich 3 latach ich cytowalność jest bardzo dobra (36 cytowania bez autocytowań: dane z bazy Scopus na dzień recenzji), co potwierdza atrakcyjność podjętej tematyki badawczej i dobry poziom merytoryczny prowadzonych badań. Indeks Hirscha H Pani mgr Sipy jest równy 4. Ponadto, Autorka niniejszej rozprawy doktorskiej jest współautorem dwóch rozdziałów w monografiach pokonferencyjnych.

Mgr Karolina Sipa ma też duże doświadczenie w prezentacji wyników swoich badań, 18-krotnie prezentowała swoje wyniki w formie wystąpień ustnych na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych oraz aż 21-razy w formie posteru. Jest laureatem 2 nagród naukowych przyznanych przez Rektora Uniwersytetu Łódzkiego oraz jednej nagrody zespołowej II stopnia Rektora Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej za wyróżniająca się pracę naukową. Dwukrotnie była laureatką stypendium dla najlepszych doktorantów Rektora Uniwersytetu Łódzkiego oraz zwiększenia stypendium z dotacji pro Jakościowej. W trakcie studiów doktoranckich Pani mgr Karolina Sipa odbyła 7 krótkich, trwających nie dłużej niż 1-miesiąc staży naukowych w zagranicznych i krajowych ośrodkach badawczych. Jest to niezbitym dowodem na to, że Pani mgr Sipa potrafi pracować w grupie.

3. Ocena działalności dydaktycznej i organizacyjnej

Podczas studiów doktoranckich Pani mgr Karolina Sipa była bardzo mocno zaangażowana w pracę dydaktyczną. Prowadziła liczne zajęcia dla studentów Uniwersytetu Łódzkiego. Pełniła również funkcję opiekuna naukowego podczas realizacji pracy magisterskiej. Wielokrotnie brała czynny udział w organizacji konferencji naukowych poświęconych Doktorantom.

4. Podsumowanie recenzji

Nie mam żadnych wątpliwości, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr Karoliny Sipy spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w artykule 13 z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami. Wnoszę zatem o dopuszczenie Panią Karolinę Sipę do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny dysertacji, jakość interpretacji wyników wnioskuję również o wyróżnienie rozprawy.

Z poważaniem,

Anna M. Nawicka