

Kraków, 20.4.2022

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Kinastowskiej pt. „Photoregeneration of cofactor molecules through non-enzymatic methods”

Przetwarzanie i magazynowanie energii słonecznej staje się coraz większym wyzwaniem współczesnego społeczeństwa. Motywacją do podejmowania prac badawczo-rozwojowych w tym kierunku jest nie tylko troska o środowisko, ale również sytuacja polityczna na świecie, która w ostatnich miesiącach zmusiła Europę do przededefiniowania polityki energetycznej. Rozwój technologii bazujących na wykorzystaniu energii słonecznej i jej konwersja w energię chemiczną (tzw. paliwa słoneczne, ang. *solar fuels*) staje się coraz pilniejszy. Praca doktorska Pani mgr inż. Karoliny Kinastowskiej zatytułowana „*Photoregeneration of cofactor molecules through non-enzymatic methods*” wpisuje się w nurt tych badań. Zrealizowana została na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, w Katedrze Chemii Fizycznej i Kwantowej, chociaż z opisu zamieszczonego na stronie 13 wynika również, że praca eksperymentalna wykonana została w San Sebastián w Hiszpanii (Center for Cooperative Research in Biomaterials – CIC biomaGUNE oraz Donostia International Physics Center). Promotorem pracy jest Pan prof. dr hab. inż. Wojciech Bartkowiak (Wrocław), a promotorem pomocniczym Pan dr Marek Grzelczak (San Sebastián). Celem pracy doktorskiej była ocena możliwości fotokatalitycznej regeneracji koenzymu NADH z jego utlenionej formy NAD^+ . NADH jest cząsteczką, którą świat organizmów żywych wykorzystuje jako magazyn energii, dlatego zastosowanie procesu fotokatalitycznego w odtwarzaniu NADH w połączeniu z utlenianiem wody do tlenu cząsteczkowego może być uważane za proces konwersji energii świetlnej (słonecznej) w energię chemiczną. Dodatkowym celem było również określenie możliwości wykorzystania fosforanu srebra dekorowanego tlenkiem kobaltu(II, III) w utlenianiu wody do tlenu, który to proces utleniania mógłby być rozważany jako reakcja towarzysząca redukcji NAD^+ .

Rozprawa została napisana w języku angielskim, a jej część (obszerne streszczenie) również w języku polskim. Na pochwałę zasługuje staranność językowa. W pracy znaleźć można jedynie nieliczne błędy gramatyczne i językowe. Można odnieść wrażenie, że część angielska pracy pod względem językowym przygotowana została lepiej niż część polska.

Przy tej okazji wspomnę jedyne godne uwagi uchybienie, związane z poprawnością zapisu stopni utlenienia pierwiastków – piszemy je w nawiasie bezpośrednio po nazwie pierwiastka, bez spacji (np. kobalt(III), a nie kobalt (III)).

Rozprawa rozpoczyna się krótkim wprowadzeniem i przedstawieniem motywacji podejmowanych badań. Kolejny rozdział to starannie przygotowany wstęp literaturowy, w którym Autorka opisuje znaczenie kofaktorów w biokatalizie oraz nieenzymatyczne metody regeneracji NADH i NADPH. Po wprowadzeniu następują dwa zasadnicze rozdziały pracy, pokrywające się tematycznie z dwoma opublikowanymi artykułami, w których Pani Kinastowska była pierwszą autorką. Pierwszy rozdział oparty na pracy *Photochem. Photobiol. Sci.* **2017**, *16*, 1771-1777 traktuje o fotokatalitycznym utlenianiu wody na Ag_3PO_4 oraz tym samym materiale dekorowanym cząstkami Co_3O_4 pełniącymi funkcję kokatalizatora utleniania wody. W tej części pracy zwrócono szczególną uwagę na wpływ kokatalizatora na wydajność fotogenerowania tlenu, jak również na obniżenie wydajności niepożądanych procesów fotodegradacji związków organicznych. W drugim rozdziale, bazującym na pracy *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, *243*, 686-692, Autorka skupiła się na rozpoznaniu mechanizmu redukcji NAD^+ w obecności fotokatalizatorów (głównie polimerowych) i trietanolaminy (TEOA). Wyniki tych prac wskazują na możliwość redukcji utlenionej formy kofaktora nie przez elektrony z pasma przewodnictwa wzbudzonego półprzewodnika, a przez produkt fotokatalitycznego utleniania TEOA, jakim jest glikoaldehyd (nie glikolaldehid). Obydwie części zawierają zarówno opis eksperymentów, uzyskane wyniki, ich interpretację, jak i krótkie podsumowanie. Po tych zasadniczych rozdziałach Autorka przedstawiła obszernie, kilkunastostronicowe streszczenia w języku angielskim i polskim, które moim zdaniem jak na streszczenia są zbyt rozbudowane.

W mojej ocenie na szczególne uznanie zasługuje część opisująca rolę glikoaldehydu w regeneracji NADH. Jest to ważne odkrycie, które rzuca nowe światło na właściwości powszechnie wykorzystywanego donora elektronów, jakim jest TEOA. Niezależnie od testowanego fotokatalizatora (choćby nanocząstek złota tak bym nie określił) redukcja NAD^+ zachodzi w podobny sposób, z wykorzystaniem ścieżki utleniającej obejmującej utlenianie TEOA, podczas gdy ścieżka redukująca to przede wszystkim redukcja tlenu, którego obecność w układzie sprzyja przebiegowi reakcji. Opisane wyniki powinny zostać wzięte pod uwagę przez badaczy wykorzystujących TEOA lub podobne związki jako donory elektronów, gdyż właściwości chemiczne, a zwłaszcza redoksowe, produktów utleniania tych związków mogą w istotny sposób wpływać na przebieg reakcji fotokatalitycznych. Być może w przyszłości warto byłoby przyrzeć się możliwości generowania NADH w obecności przetestowanych i innych fotokatalizatorów, zwłaszcza oferujących silniejsze właściwości redukujące, z wykorzystaniem innego niż TEOA donora elektronów.

Szkoda, że Autorka nie podjęła (a przynajmniej nie opisała) prób połączenia wniosków wpływających z pierwszej i drugiej części pracy, czyli redukcji NAD^+ z wykorzystaniem wody jako donora elektronów. Taka próba w pełni odpowiadałaby przedstawionej motywacji pracy, gdyż stanowiłaby przykład rzeczywistej konwersji energii świetlnej w chemiczną. Warto zauważyć, co nie zostało skomentowane przez Doktorantkę, że w opisanych badaniach redukcji

NAD⁺ glikoaldehydem w rzeczywistości zachodzi konwersja energii chemicznej zmagazynowanej w jednej cząsteczce (glikoaldehydzie) w energię chemiczną innej cząsteczki (NADH). Dobrze byłoby wykonać bilans energetyczny takiej reakcji. W tym procesie energia fotonów absorbowanych przez fotokatalizator wykorzystywana jest najprawdopodobniej jedynie do pokonania energii aktywacji poszczególnych etapów reakcji, podobnie jak to ma miejsce w fotokatalizacyjnej degradacji związków organicznych.

Część pracy poświęcona utlenianiu wody na Ag₃PO₄/Co₃O₄ budzi moim zdaniem kilka wątpliwości. Na przykład, wyjaśnienie różnicy adsorpcji błękitu metylenowego (MB) na Ag₃PO₄ i Ag₃PO₄/Co₃O₄ nie bierze pod uwagę chociażby oddziaływań elektrostatycznych między naładowaną dodatnio cząsteczką MB a powierzchnią fotokatalizatora. Warto byłoby sprawdzić jak zmienia się potencjał zeta fosforanu srebra po udekorowaniu jego powierzchni tlenkiem kobaltu. Również interpretacja różnic widm emisyjnych tych materiałów nie przekonuje mnie, gdyż niższa emisja przy 555 nm w przypadku Ag₃PO₄/Co₃O₄ w porównaniu z Ag₃PO₄ może wynikać nie tylko z lepszej separacji fotogenerowanych ładunków, ale również z różnych właściwości absorpcyjnych tych materiałów, a nawet z różnic w rozpraszaniu światła. Wnioskowanie na podstawie zmian czasu życia fluorescencji (takie pomiary Autorka również wykonywała) jest zatem znacznie bardziej wiarygodne. Podobnie, różnice w absorpcji światła przez fosforan srebra niemodyfikowany i modyfikowany tlenkiem kobaltu mogą być wystarczająco duże, aby wyjaśnić niewielkie różnice szybkości degradacji błękitu metylenowego, gdyż część światła może być absorbowana przez Co₃O₄, czego wynikiem nie będzie degradacja MB. W takim przypadku wniosek o mniej wydajnej degradacji MB na Ag₃PO₄/Co₃O₄ może okazać się błędny.

W tym miejscu chciałbym postawić kilka dodatkowych pytań i komentarzy, które warto byłoby przedyskutować w czasie publicznej obrony:

1. Niejasna wydaje mi się motywacja wyboru fosforanu srebra jako fotokatalizatora w pierwszej części badań. Co oprócz absorpcji światła widzialnego przez ten materiał zaważyło na tym wyborze? Czy dla zsyntetyzowanego materiału podjęto próbę wyznaczenia potencjałów krawędzi pasm?
2. Przedstawione wyniki nie zostały opatrzone żadnymi komentarzami dotyczącymi błędów pomiarowych. Wiele wniosków wynika z porównania dwóch liczb (np. stopnia degradacji MB), których błąd pomiarowy lub statystyczny nie jest znany. Czy 85% i 90% degradacji MB oznacza znaczącą różnicę?
3. W jaki sposób wyznaczono „onset potential” z przebiegu krzywych prądowych przedstawionych na rysunku 25?
4. Proszę o komentarz do rysunku 18b – w jaki sposób wyznaczono z niego szerokość przerwy wzbronionej? Należy zwrócić uwagę na wartości na osi Y, których na załączonym wykresie zabrakło.
5. Który fotokatalizator został wykorzystany w eksperymentach przedstawionych na rysunkach 53 i 54?

6. W kilku miejscach pracy Autorka stosuje elektronowolty do opisu potencjałów. Jest to formalnie niepoprawne.

Ponieważ przedstawiona rozprawa doktorska dość ściśle bazuje na dwóch wspomnianych publikacjach, warto byłoby przedstawić udział Doktorantki w ich powstaniu. Są to prace siedmio-, ośmioautorskie, w których Pani Kinastowska jest pierwszym autorem, zaś promotor pomocniczy pełni funkcję autora korespondencyjnego. Informacja o udziale Doktorantki w powstaniu tych artykułów jest zatem bardzo istotna.

Pomimo kilku krytycznych uwag przedstawiona do oceny rozprawa Pani mgr inż. Karoliny Kinastowskiej stanowi wartościowy wkład w prace nad wykorzystaniem układów fotokatalitycznych w konwersji energii słonecznej w chemiczną w postaci wysokoenergetycznych cząsteczek kofaktora NADH. W dobrze przemyślany sposób przedstawione zostało wprowadzenie do tematyki pracy, w tym przegląd chemicznych metod regeneracji koenzymów NADH i NADPH. Autorka umiejętnie zaplanowała i dobrze zinterpretowała większość przedstawionych wyników. Wykazała, że tlenek kobaltu Co_3O_4 może być skutecznym katalizatorem fotokatalitycznego utleniania wody w obecności fosforanu srebra, który co prawda absorbuje światło widzialne, ale jednocześnie ulega fotokorozji. Prace nad redukcją NAD^+ glikoaldehydem powstającym w trakcie utleniania trietanolaminy są w moim odczuciu szczególnie wartościowe, a lektura tej części była dla mnie bardzo pouczająca. Wyniki przedstawionych badań zostały opublikowane w recenzowanych artykułach w bardzo dobrych czasopismach. Ponadto Pani Kinastowska jest współautorką jeszcze jednej publikacji, która tematycznie wykracza poza zakres przedstawionej rozprawy doktorskiej.

Uważam, że przedstawiona do oceny praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w artykule 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 z późniejszymi zmianami). Wnoszę zatem o dopuszczenie Panią mgr inż. Karolinę Kinastowską do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

