



UNIwersYTET
WARszawSKI

Wydział Chemii



Warszawa, 26.11.2018

dr hab. Andrzej Kudelski, prof. UW
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Klekotko pod tytułem: „*Synteza i charakterystyka nanocząstek złota otrzymywanych przy użyciu ekstraktów roślinnych*”
wykonanej pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Marka Samocia**

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Magdaleny Klekotko została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Marka Samocia. Praca liczy 113 stron i ma układ klasyczny, czyli w pierwszej kolejności przedstawiono tezę, cel i motywy podjęcia się realizacji wybranego tematu badawczego, następnie umieszczono streszczenie pracy w języku polskim i angielskim, część literaturową, czyli wstęp teoretyczny oraz część eksperymentalną, która zawierała opis procedur eksperymentalnych oraz opis uzyskanych wyników i ich dyskusję. Ostatnie części rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Klekotko to rozdział podsumowujący, w którym przedstawiono najważniejsze wnioski z przeprowadzonych badań, spis cytowanej literatury oraz lista publikacji i wystąpień konferencyjnych Pani mgr inż. Magdaleny Klekotko.

Celem pracy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Klekotko była synteza nanocząstek złota przy użyciu różnych ekstraktów roślinnych, próba wyjaśnienia mechanizmu tego procesu oraz określenie wybranych właściwości otrzymanych nanocząstek. Pani mgr inż. Klekotko zajmowała się optymalizacją procesu syntezy nanocząstek złota przy użyciu ekstraktu z mięty, badała kinetykę tej reakcji oraz zmiany kształtu tworzących się nanocząstek złota w trakcie przebiegu tej reakcji, porównała cytotoksyczność nanocząstek złota otrzymanych przy wykorzystaniu ekstraktu z mięty z cytotoksycznością nanopretów złota stabilizowanych CTAB. Pani mgr inż. Klekotko badała również jak naświetlanie promieniowaniem o różnej długości fali wpływa na morfologię różnie otrzymanych zoli złota oraz przeprowadziła syntezę przy wykorzystaniu ekstraktu z czystka bardzo ciekawych nanocząstek złota o silnie pofałdowanej powierzchni. Dla otrzymanych nanocząstek złota o silnie pofałdowanej powierzchni wykonano nie tylko standardowe badania widm ekstynkcji w zakresie UV-Vis i badania TEM, ale dla sub-monowarstw tych nanocząstek na szkle przeprowadzono również badania za pomocą mikroskopii sił atomowych. Eksperyment ten wykazał, że wyznaczone na podstawie obrazów TEM rozmiary nanostruktur otrzymanych za pomocą ekstraktu z czystka

znacznie odbiegają od rozmiarów tych nanostruktur wyznaczonych za pomocą pomiarów AFM. Wynika to z dużej grubości relatywnie dobrze zobrazowanej na obrazach AFM warstwy organicznej otaczającej metaliczny rdzeń. Dla otrzymanych przy wykorzystaniu ekstraktu z czystka nanocząstek złota o silnie pofałdowanej powierzchni wykonano również pomiary wielofotonowo wzbudzonej luminescencji, które pokazały, że otrzymane nanocząstki mogą być stosowane w obrazowaniu przy użyciu mikroskopii dwu- i wielofotonowej. Wyniki uzyskane przez Panią mgr inż. Klekotko w trakcie realizacji jej doktoratu zostały wykorzystane do przygotowania dwóch już opublikowanych prac w prestiżowych czasopismach międzynarodowych (to znaczy w: *Journal of Nanoparticle Research* oraz *Physical Chemistry Chemical Physics*) oraz jednej pracy, która została wysłana do recenzji. We wszystkich wymienionych powyżej publikacjach mgr inż. Klekotko jest pierwszym autorem.

Podjęty przez mgr inż. Magdalenę Klekotko temat badawczy jest bez wątpienia ciekawy, choć nie do końca zgadzam się z zaproponowanym przez Panią mgr inż. Klekotko wyjaśnieniem, dlaczego warto takie badania prowadzić. Nie ulega wątpliwości, że nanocząstki niektórych metali, w szczególności nanocząstki srebra i złota, znajdują się w wielu produktach znajdujących się na rynku, w tym w produktach odzieżowych, kosmetycznych, a nawet w produktach kupowanych ze względu na ich działanie lecznicze, na przykład działanie bakteriobójcze. Dla wielu konsumentów słowo „chemia” źle się niestety kojarzy, tak więc, o wiele lepiej odnajdują się na rynku produkty, na etykiecie których znajdzie się napis, że produkt został „wytworzony tylko z naturalnych składników” (w celu zaspokojenia własnej ciekawości będę bardzo wdzięczny, jeśli w trakcie publicznej obrony pracy doktorskiej Pani mgr inż. Klekotko powie, czy jest również dostępne „naturalne” źródło jonów złota). Dlatego też, według mnie, warto prowadzić takie badania nawet tylko ze względu na wysoce prawdopodobną marketingową przewagę na rynku nanocząstek złota otrzymanych z wykorzystaniem wyciągów roślinnych. Wyciągi roślinne to często skomplikowane mieszaniny wielu różnych substancji chemicznych, co oznacza, że badania tworzenia nanocząstek złota w wyniku redukcji związków złota za pomocą ekstraktów roślinnych pozwalają przetestować wpływ wielu różnego rodzaju nie testowanych dotychczas reduktorów i stabilizatorów na kształt, wielkość i właściwości otrzymywanych nanocząstek złota – tutaj bardzo ciekawym przykładem takiego nieoczywistego wpływu zastosowanego ekstraktu roślinnego jest opisane w pracy doktorskiej Pani mgr inż. Klekotko powstawanie nanocząstek złota o silnie pofałdowanej powierzchni w wyniku redukcji roztworu kwasu tetrachlorozłotowego za pomocą ekstraktu z czystka. W swojej rozprawie doktorskiej mgr inż. Klekotko jako cel i motywację swoich badań podaje jednak: „*Synteza nanocząstek złota przy użyciu ekstraktów roślinnych, będących źródłem substancji redukujących, kierunkujących wzrost i stabilizujących powstające nanostruktury, pozwala otrzymać tego typu materiały bez konieczności stosowania złożonych protokołów i szkodliwych odczynników, przy jednoczesnym zachowaniu niskich kosztów produkcji*” (patrz strona 5), czy też: „*Wykorzystanie materiałów biologicznych do syntezy nanocząstek złota stanowi interesującą alternatywę dla fizycznych i chemicznych metod, głównie ze względu na łagodne warunki syntezy, brak szkodliwych substancji oraz niską toksyczność otrzymanych struktur*” (patrz strona 5). Według mnie, zwrócenie przez mgr inż. Klekotko uwagi tylko na te powody podjęcia się przez nią badań nad syntezą i zastosowaniem

nanocząstek złota utworzonych przy wykorzystaniu materiałów biologicznych może wywołać wrażenie, że również Pani mgr inż. Klekotko uważa, że nanocząstki uzyskane w wyniku redukcji cytrynianami uzyskanymi z owoców cytrusowych (będą to chyba cytryniany w pełni naturalne) będą „lepsze” niż nanocząstki uzyskane przy pomocy cytrynianu sodu pobranego z magazynu chemicznego, który zresztą i tak jest prawdopodobnie otrzymany w wyniku biochemicznej przemysłowej syntezy kwasu cytrynowego z wykorzystaniem tak zwanej fermentacji cytrynowej. W pewnym sensie „podświadome” negowanie roli „standardowej” chemii w procesie otrzymywania nanocząstek z wykorzystaniem ekstraktu z mięty może być również zauważone w następującym zdaniu „*nanotrójkąty syntezowane przy użyciu ekstraktu z mięty są bardziej podatne na deformacje niż chemicznie syntezowane odpowiedniki*” (patrz strona 8).

Wartość merytoryczną pracy doktorskiej Pani mgr inż. Klekotko oceniam wysoko. Wyniki kilku eksperymentów przeprowadzonych przez mgr inż. Klekotko, na przykład stwierdzenie, że warstwa stabilizująca ma większy wpływ na toksyczność zolu nanocząstek niż kształt nanocząstek, czy też obserwacja, że w wyniku redukcji roztworu kwasu tetrachlorozłotowego za pomocą ekstraktu z czystka otrzymuje się nanocząstki złota o silnie pofałdowanej powierzchni, są rzeczywiście ciekawe. O znacznej wartości naukowej uzyskanych wyników świadczy również to, wyniki uzyskane przez Panią mgr inż. Klekotko w trakcie realizacji jej doktoratu zostały przedstawione w postaci dwóch artykułów opublikowanych w prestiżowych czasopismach międzynarodowych, zaś kolejna publikacja została wysłana do recenzji. Tak jak już o tym wcześniej wspomniałem, we wszystkich tych publikacjach mgr inż. Klekotko jest pierwszym autorem.

Nie mam żadnych uwag do sposobu wykonania przez Panią mgr inż. Klekotko eksperymentów oraz do interpretacji uzyskanych przez nią wyników. Mam tylko drobne uwagi do kilku sformułowań użytych przez mgr inż. Klekotko w jej rozprawie doktorskiej.

1) Pokazując w części literaturowej swojej rozprawy doktorskiej widma ekstynkcji nanocząstek plazmonicznych Pani mgr inż. Klekotko nazywa je widmami absorpcyjnymi (na przykład patrz strona 23), zapominając, że dla tych układów poza absorpcją promieniowania bardzo istotne jest również jego rozpraszanie. W części pracy poświęconej opisowi uzyskanych wyników własnych określenie zmierzonych widm jest już zresztą prawidłowe.

2) Opisując w swojej pracy doktorskiej spektroskopię SERS (patrz strona 43) Pani mgr inż. Klekotko wspomina tylko o tym, że „*efekt ten wynika ze wzmocnienia lokalnego pola elektromagnetycznego w pobliżu nanocząstki na skutek wzbudzenia plazmonów powierzchniowych*”. Mechanizm wzmocniania intensywności widm SERS jest jednak trochę bardziej złożony – poza wspomnianym w pracy wzmocnieniem efektywności w generowaniu widma Ramana spowodowanym lokalnym wzmocnieniem pola elektromagnetycznego, należy jeszcze wspomnieć o tym, że dla molekuł oddziałujących z powierzchnią metalu pojawia się tak zwany efekt oddziaływań bliskiego zasięgu, którego mechanizm jest podobny do klasycznego rezonansowego efektu ramanowskiego.

3) Na stronie 75 Pani mgr inż. Klekotko napisała, że: „*w większości przypadków nanocząstki poddane działaniu wiązki laserowej ulegają morfologicznym zmianom przybliżającym ich wyjściowy kształt do formy kulistej, która jest termodynamicznie bardziej stabilna*”. Z mojego

doświadczenia wynika, że stwierdzenie to nie jest prawdziwe jeśli chodzi o srebrne nanocząstki. Byłbym bardzo wdzięczny, gdyby w trakcie części publicznej obrony pracy doktorskiej przeznaczonej na odpowiedzi na pytania recenzentów, Pani mgr inż. Klekotko przedstawiła bardziej szczegółową informację o tym, jak różnego rodzaju nanocząstki plazmoneczne przekształcają się w trakcie naświetlania.

4) W celu prawidłowego pokazania liczby cyfr znaczących wartości liczbowych wielkości wyznaczonych eksperymentalnie (chodzi mi o liczbę impulsów laserowych potrzebnych do zmniejszenia intensywności ekstynkcji do pożądanej wartości) proponuję zamiast używania zapisu z kilkoma „nie będącymi cyframi znaczącymi” zerami na końcu liczby, na przykład 245000, zastosować wszędzie zapis w postaci $245 \cdot 10^3$ (patrz strony 83 i 84). Zapis w takiej postaci został zastosowany tylko w Tabeli 6 .

Praca napisana jest bardzo ładnym, przystępnym językiem. Redakcja pracy jest bardzo staranna, znalazłem niewielką liczbę drobnych błędów pisarskich, jak na przykład „tlenek węgla (II)” zamiast tlenek węgla(II) – patrz strona 28.

W mojej ocenie trochę nieszczęśliwą formę ma Rysunek 46, gdzie do przedstawienia dwóch widm NMR zastosowano konwencję stosowaną typowo do generowania przestrzennego obrazu serii widm. Utrudnia to niestety porównanie widm ^1H NMR dla ekstraktu z mięty i dla nanocząstek złota syntezowanych przy użyciu tego ekstraktu – na podstawie umieszczonego w pracy rysunku trudno jest ocenić jak bardzo te dwa widma się od siebie różnią. Byłbym bardzo wdzięczny, gdyby w trakcie obrony pracy doktorskiej Pani mgr inż. Klekotko przedstawiła te widma nie przesunięte względem siebie.

Wszystkie wymienione powyżej drobne uchybienia nie wpływają jednak na moją wysoką ocenę przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej. Nie mam wątpliwości, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną kandydatki w zakresie chemii, tak więc, przedstawiona rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz. 882 i 1311). W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Magdaleny Klekotko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. Andrzej Kudelski, prof. UW