

Andrzej Sobkowiak
Wydział Chemiczny
Politechniki Rzeszowskiej

Rzeszów, dnia 18 maja 2016 r.

Recenzja rozprawy habilitacyjnej zatytułowanej „Warstwy molekularne samorzutnie organizujące się na nanocząsteczkach i elektrodach złotych” przedstawionej Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego przez dr Agnieszkę Więckowską

Ocenę dorobku naukowego p. dr Agnieszki Więckowskiej dokonałem na podstawie materiałów dostarczonych przez Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, zawierających m.in. przygotowany przez Kandydatkę autoreferat przedstawiający omówienie osiągnięć naukowych uzyskanych w cyklu 9 prac, które zostały przedstawione jako jednotematyczny cykl publikacji naukowych, stanowiących podstawę wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego wraz z kopiami tych prac i oświadczeniami współautorów, które określały ich wkład merytoryczny w powstanie publikacji. Dokumentacja zawierała również wykaz wszystkich opublikowanych przez Kandydatkę prac naukowych wraz z opisem deklarowanego przez Nią wkładu merytorycznego w realizację tych prac, a także informacje o Jej osiągnięciach dydaktycznych, współpracy z innymi ośrodkami naukowymi oraz wykazem otrzymanych przez Nią wyróżnień i nagród.

Pani dr Agnieszka Więckowska uzyskała stopień magistra chemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w 1998 r. Rada tego samego Wydziału nadała Jej stopień doktora nauk chemicznych na podstawie rozprawy zatytułowanej „Elektrochemiczne badania oddziaływań molekularnych wielocentrowych kompleksów wybranych metali przejściowych”, którą wykonała pod kierunkiem p. prof. dr hab. Renaty Bilewicz. Rozprawa doktorska została wyróżniona. Pani dr Agnieszka Więckowska jest zatrudniona na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego nieprzerwanie od 1 września 2003 r., początkowo na stanowisku asystenta, później adiunkta, a obecnie wykładowcy.

Kandydatka przedstawiła jako rozprawę habilitacyjną cykl 9 prac opublikowanych w latach 2007 – 2016 w różnych czasopismach z obszaru chemii, referowanych w bazie Web of Science, o dobrych wartościach współczynnika Impact

Factor, którego sumaryczna wartość, uwzględniając wartości z roku opublikowania prac, wynosi 48,975. Prace te zgodnie z dostarczoną dokumentacją były cytowane 516 razy (bez autocytowań). Wszystkie, przedstawione jako rozprawa habilitacyjna, prace są wieloautorskie, liczba współautorów wynosi od 2 do 6. W pięciu z tych prac Kandydatka jest pierwszym autorem, a w jednej autorem korespondencyjnym. Deklarowany, procentowy Jej udział w tych pracach, zawarty jest w przedziale 30 – 90% i wynosi średnio około 57% na jedną pracę. Współautorzy w swoich oświadczeniach nie zadeklarowali udziału procentowego w poszczególnych pracach, przedstawili jedynie swój wkład merytoryczny. Analizując treść tych oświadczeń oraz wskazany przez Kandydatkę Jej wkład merytoryczny w powstanie prac zgłoszonych jako rozprawa habilitacyjna uważam, że deklarowany przez Nią udział procentowy w ich powstanie można zaakceptować.

Tematyka prac przedstawionych jako rozprawa habilitacyjna dotyczy wykorzystania układów samoorganizujących się na powierzchni złotych elektrod lub nanocząstek złota do różnego rodzaju zastosowań. Jako warstwy samoorganizujące się były stosowane pochodne tiolowe, w różny sposób modyfikowane. I tak, w pierwszej pracy z tego cyklu (H-1) na powierzchni elektrody ze złota osadzone były płaskie tetraazamakrocycliczne kompleksy niklu(II) zmodyfikowane w taki sposób, aby zawierały dwie wolne grupy tiolowe będące zakończeniem łańcuchów umieszczonych w płaszczyźnie kompleksu, co umożliwiało pionowe zakotwiczenie tego kompleksu na powierzchni. Obecność w roztworze bismakrocyclicznego kompleksu niklu pozwoliła na utworzenie rotaksanu. Zaobserwowano, że rotaksan ulegał rozkładowi na skutek elektrochemicznego utleniania niklu(II) do niklu(III) w zakotwiczonym kompleksie niklu, gdyż zwiększony ładunek niklu(III) powodował silniejsze odpychanie atomów Ni(II) umieszczonych w obręczy rotaksanu.

W kolejnej pracy (H-2) do zakotwiczonych na powierzchni elektrody pochodnych tiolowych Kandydatka dołączyła podstawniki 1,4-benzochinonowe. Redukcja chinonu do hydrochinonu powodowała powstanie kompleksu donorowo – akceptorowego z obecnym w roztworze kationem parakwatu, powodując zwiększenie hydrofobowych właściwości powierzchni, co potwierdzono na podstawie pomiarów kąta zwilżania. Utlenienie hydrochinonu powodowało rozpad tego kompleksu, a tym samym zmianę zwilżalności powierzchni elektrody. Ciekawym uzupełnieniem sposobu badania hydrofobowych właściwości powierzchni był pomiar, przeprowadzony z wykorzystaniem techniki mikroskopii sił atomowych, wielkości oddziaływań z samoorganizującą się warstwą na

powierzchnią elektrody, przy użyciu ostrza, na którym osadzono, zmodyfikowane za pomocą pochodnej tiolowej, kationy parakwatu.

Konsekwencją opisanych badań były prace, w których modyfikowane, samoorganizujące się na powierzchni elektrody pochodne tiolowe były wykorzystywane do badania enzymów. W pracy (H-3) kandydatka opracowała elektrochemiczny czujnik kinazy kazeinowej, którego działanie polegało na pomiarze prądu redukcji jonów srebra(I) związanego z enzymatycznie wygenerowanymi grupami fosforanowymi w łańcuchu polipeptydu immobilizowanego na powierzchni elektrody. W pracy (H-4) zostały rozwinięte inne metody oznaczania aktywności kinazy kazeinowej. Podobnie jak w poprzedniej pracy wykorzystano katalizowaną przez kinazę kazeinową fosforylację łańcucha peptydowego zakotwiczonego na powierzchni złotej elektrody. Jednak aktywność enzymu mierzono trzema innymi sposobami: (a) przy wykorzystaniu zwiększenia oporu przeniesienia elektronu dla procesu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ mierzonego metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, (b) wykorzystując pomiar kąta zwilżania przed i po procesie fosforylacji, (c) wykorzystując pomiar, techniką mikroskopii sił atomowych, siły odpychającej pomiędzy fosforylowanym substratem a ostrzem modyfikowanym za pomocą antyciała przeciw ufosforylowanemu białku.

Prace (H-5) i (H-6) przedstawiają możliwości badania tworzenia kanałów w membranach lipidowych przy wykorzystaniu reakcji hydrolizy wiązań estrowych przez lipazy i fosfolipazy. Identyczna, jak użyta w poprzednich pracach, procedura osadzania na zaadsorbowanej na powierzchni elektrody warstwie tiolowej, została zastosowana do osadzania warstwy lipidowej. W obecności lipazy, katalizującej hydrolizę wiązań estrowych, obserwowano dwuetapowy wpływ enzymu na tego typu warstwy. W pierwszym etapie następowała adsorpcja enzymu na utworzonej warstwie lipidów, co przejawiało się obserwowaną, za pomocą pomiarów impedancyjnych dla procesu przeniesienia elektronu w układzie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, inhibicją procesu przeniesienia elektronu i wzrostem pojemności warstwy podwójnej. Następnie, w miarę zachodzenia reakcji hydrolizy i uwalniania cząsteczek wolnych kwasów tłuszczowych, następowało zmniejszenie rezystancji przeniesienia elektronu, a w miarę wzrostu czasu reakcji pojawiała się w obwodzie zastępczym impedancja Wartburga, co świadczy o decydującej roli polaryzacji dyfuzyjnej, jako procesu limitującego szybkość przeniesienia elektronu przez granicę faz. Uzyskane metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej rezultaty badań warstw lipidowych zostały potwierdzone pomiarami kąta zwilżania.

Najbardziej interesujące było jednak zastosowanie techniki rezonansu plazmonów powierzchniowych, pozwalającej na śledzenie procesu hydrolizy w czasie rzeczywistym.

Bardzo interesujące, z punktu widzenia zastosowań praktycznych, wydaje się przedstawione w pracach (H-7) i (H-8) badanie reakcji immobilizowanej na powierzchni elektrody ze złota jak i na nanocząsteczkach złota lakazy, enzymu który katalizuje czteroelektronową redukcję tlenu cząsteczkowego bezpośrednio do wody, bez etapu powstawania nadtlenu wodoru. Taki mechanizm procesu redukcji tlenu cząsteczkowego jest bardzo pożądany z punktu widzenia pracy ogniw paliwowych. Kandydatka opracowała metody immobilizacji enzymu na elektrodzie złotej oraz na nanorurkach węglowych i nanocząstkach złota w taki sposób, aby jego fragment, odpowiedzialny za proces redukcji tlenu, był wyeksponowany na zewnątrz układu. Wykazała, że tak skonstruowane bio-katody mogą być zastosowane do wytwarzania biochemicznych źródeł prądu (np. bio-baterie powietrze – cynk), wykazując przy tym zwiększoną moc oraz czas pracy w stosunku do opisanych w literaturze. Dodatkowo w pracy (H-8) Kandydatka przedstawiła opracowaną przez siebie metodę syntezy nanocząstek złota o rozmiarach poniżej 2 nm, które zostały wykorzystane do osadzenia na nich lakazy i przeprowadzenia opisanych wyżej badań elektrochemicznej redukcji tlenu cząsteczkowego. Wykazała także możliwość zastosowania tych elektrod do pomiarów analitycznych procesów wykorzystujących reakcję elektroredukcji tlenu.

Ostatnia przedstawiona w cyklu prac habilitacyjnych publikacja (H-9), opublikowana w 2008 roku w *Angewandte Chemie*, doczekała się najwięcej cytowań (442). Przedstawia ona możliwość oznaczania jonów rtęci(II) w wodzie, wykorzystując technikę spektroskopii UV-vis. Opracowanie tej metody bazowało na obserwacji, że jednoniciowe kwasy nukleinowe oddziałują z nanocząstkami złota, zapobiegając ich agregacji pod wpływem zwiększenia siły jonowej roztworu. W omawianej pracy została zaprojektowana sekwencja DNA w taki sposób, aby mogła tworzyć bardzo trwałe kompleksy z jonami rtęci(II). Tak więc obecność jonów rtęci(II) w roztworze spowodowała destabilizację nanocząstek złota otoczonych łańcuchami tego typu DNA i po dodaniu silnego elektrolitu następowała agregacja nanocząstek złota, co objawiało się zmianą barwy roztworu. Granica oznaczalności opracowanej metody wynosi 2 ppb jonów rtęci(II).

Oceniając zatem cykl publikacji przedstawionych jako rozprawa habilitacyjna uważam, że Kandydatka w sposób optymalny wykorzystwała możliwości, jakie stwarza powstawanie samoorganizujących się warstw na powierzchni elektrod i nanocząstek. Odpowiednia modyfikacja pierwszej immobilizowanej warstwy doprowadziła do otrzymania oryginalnych wyników w obszarze badań: rotaksanów, kinetyki reakcji enzymatycznych, wytwarzania modelowych membran i ich modyfikacji, procesów o perspektywicznym zastosowaniu praktycznym (elektrochemiczna redukcja tlenu cząsteczkowego). Niezwykle ważny jest również aspekt analityczny prowadzonych przez Kandydatkę badań. W swoich badaniach wykorzystywała Ona szeroką gamę technik preparatywnych i pomiarowych, w wielu wypadkach nowoczesnych i niezbyt często stosowanych. Powyższe upoważnia mnie do stwierdzenia, że wkład Kandydatki do rozwoju wiedzy na temat zastosowań samoorganizujących się układów jest znaczący.

Całkowity dorobek naukowy p. dr Agnieszki Więckowskiej to 23 prace opublikowane w bardzo dobrych czasopismach chemicznych o zasięgu międzynarodowym. Ich sumaryczny Impact Factor (biorąc pod uwagę rok publikacji) wynosi 99,998. Deklarowany udział procentowy Kandydatki w pracach niewchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej wynosi 30%. Indeks Hirscha jest równy 13. Aktywność naukowa Kandydatki jest bardzo dobra. Wygłosiła Ona 9 komunikatów ustnych na konferencjach krajowych i zagranicznych oraz była także współautorem 1 komunikatu i 14 posterów. Pani dr Więckowska kierowała jednym grantem badawczym finansowanym przez NCN oraz 3 grantami finansowanymi przez Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Była wykonawcą w 8 grantach finansowanych, m.in. przez KBN (5), NCBR (1), a także 6 Program Ramowy (1). W czasie zatrudnienia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego Kandydatka odbyła dwa zagraniczne staże naukowe: dwutygodniowy w 2006 r., w VTT Technical Research Center of Finland w Tampere oraz roczny w The Hebrew University of Jerusalem w Jerozolimie w latach 2007 – 2008.

Działalność dydaktyczna p. dr Więckowskiej jest typowa dla osób zatrudnionych na uczelni. Prowadzi zajęcia laboratoryjne z przedmiotu chemia nieorganiczna dla studentów studiów I i II stopnia. Była promotorem kilkunastu prac dyplomowych. Na uwagę zasługuje Jej udział w organizacji Festiwalu Nauki oraz prowadzeniu zajęć dla młodzieży szkół średnich na Jej macierzystym Wydziale.

W cyklu prac przedstawionych jako rozprawa habilitacyjna, p. dr Agnieszka Więckowska umiejętnie wykorzystała zjawisko samoorganizacji cząsteczek na powierzchni do wielu oryginalnych, praktycznych zastosowań, będących przedmiotem zainteresowań współczesnej chemii. Badania te niewątpliwie przyczyniły się do pogłębienia wiedzy w obszarze chemii samoorganizujących się warstw powierzchniowych. Na podstawie omówionego dorobku i dotychczasowych osiągnięć naukowych Kandydatki uważam, że jest Ona dojrzałym naukowcem będącym w stanie samodzielnie rozwiązywać problemy naukowe, a także wykorzystywać obserwowane zjawiska w różnych obszarach zastosowań. Potrafi też stosować adekwatne, nierzadko bardzo odległe od siebie metody pomiarowe, w celu weryfikacji postawionych tez naukowych.

Wnoszę zatem, aby Komisja Habilitacyjna rekomendowała Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego przyjęcie rozprawy habilitacyjnej i podjęcie uchwały o nadaniu p. dr Agnieszce Więckowskiej stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych w dyscyplinie chemia.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Andrzej Sobolewski".