



Recenzja rozprawy doktorskiej Ivana Gusev

“Phthalocyanine-based photoactive layers: formation, characterization and application as singlet oxygen source”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska powstała w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Agaty Blachy-Grzechnik oraz pod opieką dr Marli Ferreira.

Zaprezentowana rozprawa doktorska poświęcona jest projektowaniu fotouczulaczy tlenu singletowego oraz odpowiednich materiałów heterofazowych. Fotosensybilizatory tlenu singletowego znalazły liczne zastosowania w fotokatalizie, oczyszczaniu wody i powietrza, inaktywacji drobnoustrojów oraz przeciwnowotworowej terapii fotodynamicznej (PDT). Przejście od układów homogenicznych do heterogenicznych znacząco poszerza praktyczne możliwości zastosowania fotouczulaczy m. in. możliwe jest wielokrotne wykorzystanie układu katalitycznego w procesach jednostkowych czy zastosowanie procesów ciągłych. Immobilizacja na powierzchni znacząco zwiększa również stabilność fotouczulacza. Może również zapobiegać niekorzystnym efektom wygaszania stanów trypletowych związanych z agregacją cząsteczek, co często obserwowane jest w roztworach.

Ze względu na wysoką stabilność, wysoką absorpcję promieniowania w zakresie światła widzialnego oraz bliskiej podczerwieni (NIR), wysokie wydajności kwantowe generowania tlenu singletowego oraz łatwość wprowadzania różnego rodzaju modyfikacji strukturalnych, ftalocyjaniny oraz ich kompleksy z metalami cieszą się szczególnym zainteresowaniem badaczy. Rozprawa przedstawia wyniki syntezy i immobilizacji na powierzchniach stałych barwników ftalocyjaninowych, a także kompleksową charakterystykę otrzymanych materiałów pod kątem ich zastosowań w fotokatalitycznym utlenianiu związków organicznych oraz w tworzeniu przeciwdrobnoustrojowych powłok funkcyjnych. Autor wybrał trzy grupy ftalocyjanin (Pc), obejmujące tetraaminofthalocyjaniny zawierające metale Zn(II), Cu(II) i Al(III), kompleksy Zn-Pc funkcjonalizowane podstawnikami alkilowymi, alkoksylowymi bądź

tioalkilowymi oraz układy nie zawierające metali, w tym m. in. jodki tetrametyloamoniowe. Autor otrzymał także bardzo interesujący układ ftalocyjaniny skompleksowanej z atomem krzemu. Sumarycznie otrzymano i scharakteryzowano 11 barwników. Zostały one następnie naniesione na powierzchnie stałe wykorzystując metody elektroosadzania oraz powlekania obrotowego. W celu powiązania właściwości strukturalnych i elektronowych z aktywnością fotokatalityczną otrzymane materiały zbadano przy użyciu metod AFM, XPS i spektroskopii oscylacyjnej.

Rozprawa doktorska została podzielona na kilka rozdziałów zgodnie z ogólnie przyjętą strukturą, obejmującą wstęp (rozdział 2), część eksperymentalną, w której opisano syntezę ftalocyjanin (rozdział 4), wyniki i dyskusję (rozdział 5) oraz wnioski (rozdział 6). Praca napisana jest w sposób zwięzły i zrozumiały dla czytelnika. Autor cytuje 372 pozycji literaturowych. Cytowane prace są ściśle związane z tematyką rozprawy. Materiały uzupełniające zawierają kopie widm NMR i HR-MS. Zostały one umieszczone na końcu rozprawy.

We wstępie literaturowym omówiono podstawowe właściwości, reaktywność i zastosowanie fotouczulaczy tlenu singletowego uzasadniając wybór ftalocyjanin jako obiektu badań. Następny podrozdział omawia ogólne właściwości, zastosowania oraz metody syntezy barwników ftalocyjaninowych i ich kompleksów z metalami. Autor podkreśla zalety tej klasy barwników, jednocześnie jednak wskazuje na trudności związane z ich syntezą oraz problemy z selektywnością reakcji, w szczególności w otrzymywaniu układów niesymetrycznych. W końcowej części przeglądu autor wymienia metody wytwarzania warstw fotoaktywnych. Analiza ta jest jednak stosunkowo ogólnikowa. Ponadto brakuje informacji dotyczących wytwarzania i zastosowań materiałów hybrydowych łączących fotouczulacze z kropkami kwantowymi (QD) lub nanokropkami węglowymi (CND). Niemniej jednak autor trafnie wskazuje najważniejsze cechy fotosensybilizatorów istotne dla ich immobilizacji na powierzchniach stałych i dalszych zastosowań.

Synteza barwników ftalocyjaninowych została opisana w rozdziale czwartym pracy. Struktury otrzymanych związków potwierdzono za pomocą spektrometrii mas oraz spektroskopii ^1H NMR i IR. Należy podkreślić, że autor opracował nową, bezrozpuszczalnikową metodę syntezy kompleksów ftalocyjanin z cynkiem, a większość produktów uzyskano z dobrymi wydajnościami.

W rozdziale dyskusji wyników autor kompleksowo analizuje właściwości optyczne i fotokatalityczne barwników. Tetraaminoftalocyjaniny zostały immobilizowane na powierzchni półprzewodnika (tlenku indowo-cynowego) metodą elektrochemicznego osadzania. W drugim podejściu zastosowano metodę powlekania obrotowego do immobilizacji kompleksów ftalocyjanin z Zn(II) na powierzchni szkła. Skład i właściwości optyczne materiałów zostały w pełni scharakteryzowane za pomocą spektroskopii UV-Vis, spektroskopii oscylacyjnej IR oraz Ramana, spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS). Morfologię materiałów zbadano przy użyciu mikroskopii sił atomowych (AFM). Wszystkie otrzymane warstwy wykazały właściwości fotokatalityczne, co potwierdza główną tezę pracy. Autor otrzymał również bardzo interesujące układy hybrydowe, pokazując, że dodatek kropek kwantowych CdSe/ZnS lub nanocząstek węglowych poprawia właściwości fotokatalityczne materiałów. Ostatni rozdział pracy poświęcony został aspektom praktycznym. Autor bada możliwość zastosowania wybranych materiałów w roli powłok przeciwdrobnoustrojowych (fotoinaktywacji poddano szczep bakterii Gram-dodatnich *Staphylococcus aureus*) oraz w fotokatalitycznym utlenianiu α -terpinenu do askorydolu. Autor podkreśla, że są to wstępne wyniki wskazujące na potencjalne zastosowania otrzymanych materiałów, jednak moim zdaniem zakres testowanych substratów organicznych mógłby być nieco szerszy. Poza tym mam kilka ogólnych uwag oraz komentarzy:

1. Analiza widm IR

-Widmo IR **PN-NHAc** acetamidu zawiera zbyt wiele sygnałów. Pasma 1709 cm^{-1} i 1679 cm^{-1} wskazują na obecność dwóch różnych grup karbonylowych. Sygnał przy 1709 cm^{-1} nie może być przypisany drganiu rozciągającemu grupy karbonylowej w amidzie, gdyż drganie to daje pasmo w zakresie $1650\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$. Z kolei w zakresie charakterystycznym dla drgania rozciągającego wiązania potrójnego CN (ok. 2200 cm^{-1}) zaobserwowano dwa pasma o różnej intensywności (Figure A14). Czy Autor może wyjaśnić pochodzenie tych dwóch sygnałów? Jednocześnie należy zaznaczyć, że widmo $^1\text{H NMR}$ potwierdza wysoką czystość związku.

- W widmie IR **AlPcNHAc** występuje szereg nienaturalnych pasm w zakresie $2000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$.

-W widmie IR **ZnPcTMA** zaobserwowano nieoczekiwane pasmo przy 3397 cm^{-1} , charakterystyczne dla drgań rozciągających N-H. Dodatkowo w widmie $^1\text{H NMR}$ (Figure A5) ustalono zbyt szeroki zakres całkowania sygnału $\sigma = 4,16\text{ ppm}$. Należy zaznaczyć, że ze względu na krótszy czas relaksacji protonów alifatycznych C-H, intensywności odpowiednich sygnałów są zwykle nieco zawyżone w stosunku do całek sygnałów aromatycznych. Wszystkie

te obserwacje mogą sugerować niepełne przereagowanie grup NH_2 w reakcji z jodkiem metylu. W moim przekonaniu nie będzie to jednak znacząco wpływało na właściwości związku.

-W opisie skróconym widma IR związku **3** wskazano dwa pasma 1767 cm^{-1} i 1716 cm^{-1} . Czy Autor może przypisać te pasma odpowiednim drganiom?

2. Widma ^1H NMR:

-W mojej ocenie jakość danych NMR jest ogólnie dobra, potwierdza strukturę oraz czystość zakładanych produktów. Brakuje jednak kilku widm ^1H NMR: **AlPcNHAc**, **AlPcNH₂** i **SiOHPCOPe**. W pracy brakuje również widm ^{13}C NMR. Przy przygotowaniu odpowiednich tekstów manuskryptów zaleca się uzupełnienie tych braków.

-Czy na podstawie analizy widma ^1H NMR dla **ZnPcNHAc** możliwe byłoby oszacowanie stosunku izomerów?

- Zdaniem Autora, obserwowane poszerzenie sygnałów w widmach ^1H NMR związków **ZnPcOPe** i **ZnPcSPE** może być wynikiem obecności zanieczyszczeń o charakterze paramagnetycznym. Moim jednak zdaniem, efekt ten prawdopodobnie wynika z istnienia procesów dynamicznych w roztworze. Efekt ten można byłoby zbadać mierząc widma związku w różnych rozpuszczalnikach jak również wykonując pomiary NMR w różnych temperaturach.

3. W pracy nie zamieszczono procedury syntezy oraz odpowiednich analiz związku **ZnPcTBu**.

4. Czy Autor zaobserwował kondensację/polikondensację silanolowej pochodnej ftalocyjaniny (**SiOHPCOPe**)? Jaka jest stabilność tego związku na powietrzu?

5. Dyskusja nad właściwościami optycznymi badanych związków mogłaby zostać wzbogacona o obliczenia kwantowo-mechaniczne (np. ukazujące rozkład orbitali molekularnych, rodzaje przejść elektronowych itp.).

6. Czy niższa wydajność kwantowa generowania tlenu singletowego w układach **H₂Pc** może wynikać z efektu wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT) ?

7. Czy w pracy badano trwałość materiałów, np. w celu sprawdzenia możliwości ich ponownego wykorzystania w kolejnych cyklach reakcyjnych? Czy zaobserwowano oznaki degradacji po testach fotokatalitycznych (np. w serii badań nad utlenianiem α -terpinenu z wykorzystaniem kompleksów metali ftalocyjaniny)?

8. Pomimo niższej wydajności generowania tlenu singletowego, kompleks AlPcNH_2 wykazuje najwyższą aktywność w utlenianiu α -terpinenu spośród badanych układów. Jak słusznie zauważa Autor, sugeruje to udział innych reaktywnych form tlenu. Czy autor próbował potwierdzić powstawanie innych ROS w tych układach? Czy Autor analizował produkty reakcji utleniania α -terpinenu (np. metodami NMR lub chromatograficznymi)?
9. Czy Autor mógłby pokusić się o zaproponowanie mechanizmu odpowiedzialnego za wyższą aktywność fotokatalityczną układów hybrydowych **QD/CNDs-PS**.

Wszystkie przedstawione uwagi mają charakter komentarzy, stanowią ewentualny punkt wyjścia do dyskusji w trakcie obrony. Nie oczekuję uzupełnienia materiału o nowe wyniki eksperymentalne.

Dodatkowo w pracy pojawiają się drobne błędy oraz literówki. Z obowiązku recenzenta wymieniam kilka z nich:

-Str. 11. Tlen singletowy, pomimo posiadania sparowanych elektronów, wykazuje resztkowe właściwości paramagnetyczne. Związane są one z asymetryczną dystrybucją elektronów na orbitalach π^* generując niezerowy orbitalny moment pędu.

-Str. 26: "strictures"

-Str. 39. Dyskusja na temat J- oraz H-agregatów powinna zostać opatrzona odpowiednim rysunkiem.

-Niektóre rysunki i schematy są trochę niewyraźne (np. schemat 6). Wszystkie struktury powinny zostać narysowane w tym samym stylu.

Wszystkie te uwagi mają drugorzędne znaczenie i nie wpływają na wysoką ocenę pracy.

Podsumowując, zaprezentowana rozprawa doktorska jest dziełem o istotnych walorach poznawczych oraz aplikacyjnych, stanowi również oryginalne rozwiązanie problemu badawczego. Autor jasno zdefiniował cel pracy doktorskiej i logicznie przeprowadził wszystkie eksperymenty z wykorzystaniem nowoczesnych metod badawczych. Szczegółowo przeanalizował wpływ centrum metalicznego oraz grup funkcyjnych na właściwości optyczne i fotokatalityczne barwników ftalocyjaninowych. Imobilizacja barwników na podłożu jest kolejnym etapem w rozwoju większości materiałów fotoaktywnych, a ich praktyczne

wykorzystanie zostało udokumentowane przeprowadzonymi badaniami nad fotoinaktywacją mikroorganizmów oraz w utlenianiu modelowego związku organicznego. Wyniki tych prac potwierdziły, że immobilizowane systemy zachowują aktywność fotokatalityczną, skutecznie generując reaktywne formy tlenu, co otwiera drogę do ich zastosowań w oczyszczaniu środowiska, syntezie organicznej oraz medycynie. Warto podkreślić, że część przedstawionych wyników została opublikowana w dwóch czasopismach (*Dyes and Pigments* oraz *Materials*; Pan Ivan Gusev jest pierwszym autorem w obu pracach). Pan Ivan Gusev jest również współautorem dwóch innych publikacji w czasopismach *RSC Advances* oraz *European Polymer Journal*.

Biorąc pod uwagę powyższe argumenty, przedstawiona przez Pana Ivana Guseva rozprawa doktorska pt. „Phthalocyanine-based photoactive layers: formation, characterization and application as singlet oxygen source” spełnia wszystkie warunki niezbędne do nadania stopnia naukowego doktora stawiane przez ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 roku (Dz.U. z 2003 r., nr 65, poz 595 z późn. zm.) oraz ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. „Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (tekst jednolity: Dz.U. 2022 r., poz. 574 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie Pana Ivana Guseva do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Podpisano odręcznie przez autora