

[logo Politechniki Łódzkiej]

Dr hab. inż. Beata Łuszczyńska, prof. PŁ

Zakład Fizyki Molekularnej

Wydział Chemii,

Politechnika Łódzka

90-924 Łódź

ul. Żeromskiego 116

Łódź, 13.05.2025

Recenzja pracy doktorskiej

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

[Warstwy fotoaktywne na bazie ftalocyjaniny: tworzenie, charakterystyka i zastosowanie jako źródło tlenu singletowego]"

autorstwa Ivana Guseva

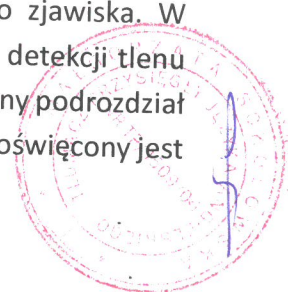
Okres ostatniej dekady pokazał, jak coraz trudniej jest zwalczać patogeny, takie jak bakterie i wirusy odporne na antybiotyki. Z tego powodu można zaobserwować duże zainteresowanie tlenem singletowym, który może inaktywować patogeny, a ponadto znaleźć zastosowanie w innych dziedzinach, takich jak oczyszczanie ścieków i terapia fotodynamiczna. Materiały fotoaktywne mogą działać jako efektywne źródło tlenu singletowego. Przedmiotem badań Pana Ivana Guseva jest opracowanie nowych, wydajnych fotoaktywnych warstw na bazie ftalocyjaniny o wysokiej wydajności kwantowej przy generowaniu tlenu singletowego. Praca została przygotowana pod kierunkiem dr hab. inż. Agaty Blachy-Grzechnik, prof. PŚ oraz pod opieką naukową dr Marli Ferreiry.

Przedłożona do recenzji praca doktorska mgr Ivana Guseva ma klasyczny układ. Praca liczy, wraz ze spisem cytowanej literatury, 170 stron; tekst został podzielony na 6 rozdziałów (nie licząc piśmiennictwa, spisu: tabel, rycin, schematów, osiągnięć naukowych i aneksu).

[stopka z danymi teleadresowymi Politechniki Łódzkiej oraz logo HR Excellence in Research]
[koniec strony 1 z 5]

Prezentowane badania koncentrują się na takim podejściu do projektowania materiałów będących pochodnymi ftalocyjaniny, aby uczynić je użytecznymi do zastosowań w fotokatalizie i inaktywacji patogenów na powierzchniach stałych. Dlatego też prezentowane badania obejmują wiele aspektów: od syntezy materiałów, poprzez szerokie badania ich właściwości optycznych, właściwości powłokotwórczych i wydajności kwantowej generowania tlenu singletowego.

Pierwsze rozdziały pracy poświęcone są chemii tlenu singletowego i metodom jego wytwarzania. Zawierają bardzo dobry opis zjawiska termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji oraz metod badawczych pozwalających na potwierdzenie i scharakteryzowanie tego zjawiska. W dalszej części pracy autor kompleksowo opisał bezpośrednie i pośrednie metody detekcji tlenu singletowego. Część teoretyczna pracy zawiera również bardzo obszernie opracowany podrozdział (2.1.4) przedstawiający szerokie zastosowanie tlenu singletowego. Rozdział trzeci poświęcony jest



opisowi ftalocyjanin, które są przedmiotem niniejszej pracy. Autor przedstawił w nim podejście do projektowania i syntezy ftalocyjanin, a także opisał właściwości optyczne tych materiałów. Na podstawie przeglądu literatury Doktorant bardzo dobrze przeanalizował i ocenił, w jaki sposób należy modyfikować ftalocyjaniny, aby poprawić ich stabilność fotochemiczną, zmniejszyć ich tendencję do agregacji, a co najważniejsze, zwiększyć ich zdolność do generowania tlenu singletowego. Teoretyczną część pracy kończą rozdziały (2.3 i 2.4) przedstawiające opis metod wytwarzania cienkich warstw (powłok) z różnych materiałów i ftalocyjanin oraz funkcjonalność w zakresie inaktywacji różnych patogenów. W mojej ocenie, wszystkie rozdziały części teoretycznej zostały bardzo dobrze przygotowane, w oparciu o szeroki przegląd literatury, i mogą służyć jako swoiste kompendium wiedzy, przedstawiające w przejrzysty sposób metody wytwarzania tlenu singletowego, metody jego detekcji oraz szerokie możliwości zastosowania tlenu singletowego w medycynie, ochronie środowiska i syntezie wysokowartościowych chemikaliów.

W rozdziale trzecim Autor określa cel i zakres swoich badań. Przedmiotem prezentowanych badań są ftalocyjaniny, które zostały zsyntetyzowane w celu wykorzystania ich w postaci cienkich warstw (powłok) do zastosowań jako źródło tlenu singletowego. Pan Gusev wykorzystał dwie metody tworzenia warstw fotoaktywnych: osadzanie elektrochemiczne i powlekanie spinowe. Przyjmując dwie strategie, Doktorant odpowiednio zaprojektował cząsteczki ftalocyjaniny, aby zbadać wpływ centralnego atomu metalu, a także rodzaju podstawników na wydajność kwantową generowania tlenu singletowego. Ponadto, w celu zwiększenia właściwości fotoaktywnych warstw, Autor zastosował układy hybrydowe zawierające wybraną pochodną ftalocyjaniny oraz kropki kwantowe lub nanokropki węglowe.

[stopka z danymi teleadresowymi Politechniki Łódzkiej oraz logo HR Excellence in Research]

[koniec strony 2 z 5]

Rozdział piąty zawiera opis materiałów wykorzystanych w pracy oraz opis metod zastosowanych do charakterystyki produktów pośrednich i końcowych przeprowadzonych syntez. W tym miejscu Autor opisał również syntezę jedenastu zaprojektowanych pochodnych ftalocyjaniny, które posłużyły do dalszych badań. Wydajność reakcji syntezy zaprojektowanych pochodnych ftalocyjaniny była stosunkowo wysoka. Do charakterystyki właściwości optycznych i fotouczulających ftalocyjanin wykorzystano spektroskopię UV-Vis, a wydajność kwantową fotogeneracji tlenu singletowego wyznaczono metodą DPBF. Doktorant dobrał odpowiednie metody badawcze do oceny jakości fotoaktywnych cienkich powłok oraz ich funkcjonalności w aspekcie aktywności bakteriobójczej wobec wybranego szczepu bakterii.

W rozdziale piątym Doktorant przedstawił wyniki swoich prac badawczych wraz z dyskusją. Podrozdział 5.1 przedstawia właściwości ftalocyjanin w roztworach. Na podstawie widm absorpcyjnych dla roztworów pochodnych ftalocyjaniny posiadających różne atomy centralne (Zn, Al, Cu), Doktorant stwierdził, że zmiana centralnego atomu metalu nieznacznie wpływa na położenie maksimum pasma Q, które jest związane z przejściem ze stanu podstawowego (S0) do pierwszego wzbudzonego stanu singletowego (S1). Jednak brak centralnego atomu metalu powoduje znaczne rozszczępienie pasma Q (Rys.15). W tym miejscu mam pewną uwagę do rysunku przedstawiającego ten efekt (Rys. 15). Powiększenie tego rysunku i wydłużenie skali osi długości fali znacznie ułatwiłoby analizę położenia i kształtu poszczególnych pokazanych tu widm.



Położenie pasma Q zmienia się w zależności od charakteru podstawników i miejsca ich przyłączenia do rdzenia ftalocyjaniny. Na przykład obecność podstawników tert-butyłowych i 2-butylooktylowych (grupy elektronodonorowe) powoduje przesunięcie pasma Q w kierunku czerwieni w stosunku do ftalocyjaniny niepodstawionej. Tabela 11 przedstawia najbardziej interesujące wyniki, pokazujące wydajność kwantową generacji tlenu singletowego. Najwyższe wydajności fotogeneracji tlenu singletowego otrzymano dla ftalocyjanin cynku z podstawnikami pentoksy (62%) i pentylotio (55%). Wysoką wartość wydajności fotogeneracji tlenu singletowego otrzymano dla SiOHPcOPe (46%). Czy osłabienie przejścia międzysystemowego jest jedyną przyczyną niższej wydajności generowania tlenu singletowego w porównaniu do tej uzyskanej dla ZnPcOPe?

[stopka z danymi teleadresowymi Politechniki Łódzkiej oraz logo HR Excellence in Research]
[koniec strony 3 z 5]

W toku dalszych badań Doktorant testował możliwość wytwarzania cienkich powłok z wykorzystaniem zsyntetyzowanych ftalocyjanin. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdził, że ftalocyjaniny mogą być osadzane metodami elektrochemicznymi, jednak kluczowe jest odpowiednie zaprojektowanie ich struktury. Morfologię warstw badano za pomocą mikroskopii sił atomowych. W tym miejscu moje pytanie brzmi, jaka była grubość uzyskanych w ten sposób warstw?

Podrozdział 5.2.2 przedstawia wyniki dla warstw otrzymanych metodą spin-coating. Metoda spin-coating została również wykorzystana do wytworzenia warstw hybrydowych z kropkami kwantowymi (CdSe/ZnS) i nanocząstkami węgla (CNDs). Badania AFM wykazały, że wprowadzenie nanocząstek zwiększa chropowatość powlekanych warstw. Szkoda, że Autor nie określił również grubości wytworzonych warstw. W kolejnym kroku zbadano fotogenerację tlenu singletowego przez warstwy spin-coated na bazie ZnPcTMA, ZnPcTMA z CdSe/ZnS oraz CNDs metodą pośrednią z TPCPD jako pułapką chemiczną. Doktorant zaobserwował większy spadek absorbancji w czasie, wskazujący na reakcję TPCPD z tlenem singletowym generowanym przez warstwę, dla układów hybrydowych w porównaniu do warstw organicznych. Brakuje tutaj informacji o wydajności fotogeneracji tlenu singletowego wyznaczonej dla warstw otrzymanych metodą spin-coating. Proszę skomentować trudności w określeniu wydajności generowania tlenu singletowego przez warstwy przy użyciu metody stosowanej przez Autora.

W rozdziale 5.3 przedstawione są możliwości zastosowania warstw fotoaktywnych na bazie ftalocyjaniny. Do tego celu wybrano elektrodopozytowaną warstwę ZnPcNH₂. Autor nie uzasadnił dostatecznie, dlaczego do badań mikrobiologicznych wykorzystano elektrochemicznie nanoszoną ftalocyjaninę podstawioną aminą. Czy warstwy otrzymane metodą spin coating nie nadawały się do takich badań? Wykazano, że liczba kolonii *S. Aureus* zmniejszyła się znacząco (o 99,8%) w przypadku stosowania podłoży pokrytych ftalocyjaniną po aktywacji światłem. Wynik ten potwierdza wysoką zdolność ftalocyjanin do inaktywacji patogenów.

[stopka z danymi teleadresowymi Politechniki Łódzkiej oraz logo HR Excellence in Research]
[koniec strony 4 z 5]

W ostatnim podrozdziale części eksperymentalnej Autor wykazał możliwość wykorzystania ftalocyjanin jako heterogenicznego źródła tlenu singletowego w syntezie związków chemicznych. Elektrochemicznie naniesione warstwy ftalocyjaninowe z podstawnikami aminowymi zawierającymi różne atomy centralne zostały wybrane do reakcji utleniania α -Terpinenu do askaridolu. Najwyższą szybkość utleniania α -Terpinenu odnotowano dla ftalocyjaniny zawierającej Al [glin]. Co więcej, warto zauważyć, że ftalocyjanina zawierająca Cu [miedź] jest również użyteczna w utlenianiu α -Terpinenu, co jest prawdopodobnie związane z generowaniem reaktywnych form tlenu innych niż tlen singletowy.

W rozdziale szóstym Autor zawarł podsumowanie i wnioski. Przedstawione wnioski zostały sformułowane w sposób klarowny i odnoszą się do założonych celów. Należy również podkreślić, że Doktorant włożył znaczny nakład pracy w syntezę i pełną charakterystykę nowo zaprojektowanych ftalocyjanin, zgodnie ze sformułowaną strategią uwzględniającą ostateczne zastosowanie zsyntetyzowanych związków.

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska stanowi bardzo dobre usystematyzowanie wiedzy dotyczącej syntezy i potencjalnych szerokich zastosowań ftalocyjanin. Chciałabym podkreślić, że moje nieliczne pytania i uwagi krytyczne zawarte w recenzji mają charakter dyskusyjny i w żaden sposób nie umniejszają mojej dobrej oceny uzyskanych wyników i ich dyskusji. Ponadto praca jest bardzo dobra pod względem edytorskim, tekst jest płynny i ciekawie się go czyta. Przedstawione wyniki zostały opublikowane w trzech publikacjach, z których w dwóch Doktorant jest pierwszym autorem. Ponadto Doktorant odbył dwa staże naukowe w wiodących ośrodkach naukowych: na Uniwersytecie w Zurychu oraz na Uniwersytecie Federalnym Santa Catarina (Brazylia).

Stwierdzam, że praca doktorska Pana mgr Ivana Guseva zatytułowana: "Phthalocyanine-based photoactive layers: formation, characterization and application as singlet oxygen source [Warstwy fotoaktywne na bazie ftalocyjaniny: tworzenie, charakterystyka i zastosowanie jako źródło tlenu singletowego]" spełnia wymogi formalne stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 ust. 1 i 2 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. i w mojej opinii Pan Ivan Gusev może zostać dopuszczony do dalszych procedur niezbędnych do uzyskania stopnia naukowego doktora.

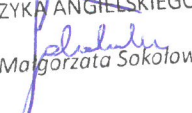
[podpis odręczny]

Dr hab. inż. Beata Łuszczyska, prof. PŁ

[stopka z danymi teleadresowymi Politechniki Łódzkiej oraz logo HR Excellence in Research]

[koniec strony 5 z 5]

Ja, Małgorzata Sokołowska, tłumacz przysięgły języka angielskiego w Gliwicach, nr wpisu na listę tłumaczy przysięgłych TP/1509/05. Poświadczam zgodność niniejszego tłumaczenia z okazanym mi dokumentem pdf sporządzonym w języku angielskim. Gliwice, dnia 12 czerwca 2025 r. Repertorium nr 238/2025.

1
TŁUMACZ PRZYSIĘGŁY
JĘZYKA ANGIELSKIEGO

mgr Małgorzata Sokołowska

