UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

Dr hab. Aneta Słodek, prof. UŚ
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
e-mail: aneta.slodek@us.edu.pl

Katowice, 23.05.2025

RECENZJA

pracy doktorskiej Pana mgr Ivana Guseva pt.: „Phthalocyanine-based photoactive layers: formation, characterization and application as singlet oxygen source" pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Agaty Blachy-Grzechnik, prof. PŚ.

Współczesna chemia materiałowa i fotochemia intensywnie poszukuje wydajnych, trwałych i bezpiecznych materiałów zdolnych do generacji reaktywnych form tlenu, zwłaszcza tlenu singletowego, który odgrywa kluczową rolę w wielu procesach biologicznych i chemicznych. Związek ten, jako wysokoenergetyczna forma tlenu cząsteczkowego, znajduje zastosowanie m.in. w terapiach fotodynamicznych (PDT) do leczenia nowotworów i infekcji bakteryjnych, w zielonej chemii stosowany jako utleniacz w reakcjach organicznych oraz w technologiach dezynfekcyjnych i środowiskowych.

Wśród materiałów generujących tlen singletowy szczególną uwagę poświęca się ftalocyjaninom – związkom makrocyklicznym o wyjątkowych właściwościach optoelektronicznych, wysokiej stabilności chemicznej i łatwej modyfikacji strukturalnej. Obecnie badania koncentrują się na ich modyfikacjach pozwalających na zwiększenie ich rozpuszczalności, selektywności, wydajności kwantowej oraz stabilności w środowisku biologicznym. Rośnie także zainteresowanie formowaniem ftalocyjanin w postaci cienkowarstwowych materiałów stałych, które mogłyby być stosowane jako trwałe powłoki fotoaktywne stanowiąc alternatywę dla klasycznych rozpuszczalnych fotosensybilizatorów.

Aktualne badania wskazują na konieczność dalszego doskonalenia metod syntezy, kontroli morfologii cienkich warstw oraz dokładnego zrozumienia mechanizmów fotofizycznych związanych z generacją tlenu singletowego w warunkach zastosowań aplikacyjnych. Szczególnie istotne jest także łączenie tych materiałów z układami aplikacyjnymi – np. powierzchniami antybakteryjnymi – co wymaga interdyscyplinarnego podejścia.

Z tego względu temat rozprawy doktorskiej Pana mgr Ivana Guseva wpisuje się w aktualny, dynamicznie rozwijający się nurt badań nad funkcjonalnymi materiałami fotoreaktywnymi i odpowiada na istotne wyzwania w dziedzinach takich jak medycyna, inżynieria środowiska czy synteza związków organicznych. Znaczenie tych badań ma charakter nie tylko poznawczy, ale również potencjalnie wdrożeniowy, odpowiadający współczesnym trendom zrównoważonego rozwoju i chemii przyjaznej środowisku.

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana Ivana Guseva składa się z 170 stron i jest podzielona na część literaturową (47 stron), eksperymentalną (23 strony) badawczą (27 stron), podsumowanie wraz z wnioskami (2 strony), bibliografię, wykaz rysunków (38 pozycji), schematów (43 pozycje) i tabel (17 pozycji) oraz załącznik zawierający widma otrzymanych związków liczący 20 stron. Część literaturowa poprzedzona jest wykazem skrótów, spisem treści oraz streszczeniem, które stanowi omówienie tematyki i celów badań. W mojej ocenie objętość pracy jest w pełni wystarczająca do przedstawienia i omówienia uzyskanych wyników badań w sposób zwięzły i przejrzysty. Ponadto umieszczony na początku wykaz skrótów i oznaczeń ułatwia czytanie oraz zrozumienie treści pracy. Spis cytowanej literatury, w większości opublikowanej w ciągu ostatnich 25 lat, jest bardzo obszerny w liczbie 372 pozycji. Jednocześnie jej dobór jest bardzo trafny odpowiadający aktualnemu stanowi wiedzy w obszarze syntezy i właściwości ftalocyjanin czyniąc z pracy dobry artykuł przeglądowy. Cytowania są jednolicie sformatowane, a ich numeracja jest poprawna i zgodna z treścią pracy.

W toku badań zaprojektowano i otrzymano szereg nowych pochodnych ftalocyjaniny z różnymi podstawnikami oraz różnymi atomami centralnymi (Cu, Zn, Al) oraz szeroką gamę związków pośrednich. Pochodne ftalocyjaniny zostały wykorzystane do wytworzenia cienkich warstw metodą elektrochemicznej depozycji lub powlekania wirowego (spin-coatingu). Warstwy te zostały poddane kompleksowej charakterystyce fizykochemicznej i fotofizycznej, w tym badaniom ich zdolności do generacji tlenu singletowego pod wpływem światła. Wykazano, że struktura chemiczna ftalocyjanin – w tym podstawnik oraz metal centralny – ma istotny wpływ na wydajność fotoindukowanej generacji tlenu singletowego.

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Praktyczne znaczenie opracowanych materiałów potwierdzono w dwóch zastosowaniach: jako powłok przeciwdrobnoustrojowych skutecznych wobec biofilmu *Staphylococcus aureus* oraz jako katalizatorów w syntezie askarydolu z α-terpinenu. Wyniki pracy stanowią istotny wkład w rozwój nowoczesnych systemów fotoaktywnych, które mogą znaleźć zastosowanie w terapiach fotodynamicznych, ekologicznych reakcjach utleniania oraz w powierzchniach antybakteryjnych. Badania mają zarówno charakter podstawowy, jak i aplikacyjny, a ich rezultaty wpisują się w aktualne kierunki rozwoju zielonej chemii i fotoniki funkcjonalnej.

W ramach pracy doktorskiej zastosowano podejście eksperymentalne łączące syntezę organiczną, chemiczne modyfikacje związków makrocyklicznych oraz techniki tworzenia cienkowarstwowych materiałów fotoaktywnych. Punktem wyjścia było opracowanie i otrzymanie serii pochodnych ftalocyjaniny wolnych od metali i z metalami (Cu, Zn, Al) zawierających różne grupy funkcyjne – aminowe, alkilowe i kationowe – pozwalające na dalsze przetwarzanie i modyfikację powierzchniową.

Syntezowane związki poddano charakterystyce spektroskopowej (UV-Vis, IR, NMR, MS) i zastosowano do formowania warstw stałych dwiema technikami: elektrochemiczną polimeryzacją pochodnych aminowych oraz metodą spin-coatingu dla ftalocyjanin o odpowiedniej rozpuszczalności. Warstwy osadzano na podłożach kwarcowych i przewodzących, a ich morfologia i topografia analizowana była za pomocą mikroskopii SEM i AFM.

Badania funkcjonalne skupiały się na ocenie zdolności generowania tlenu singletowego po wzbudzeniu światłem widzialnym. Wydajność tej konwersji analizowano za pomocą reakcji z selektywnymi pułapkami chemicznymi, takimi jak DPBF, oraz metod spektrofotometrycznych. Dodatkowo, wydajność fotooksydacyjną testowano w reakcji utleniania α-terpinenu do askarydolu – związku o właściwościach przeciwrobaczych.

Jednym z najważniejszych rezultatów pracy było wykazanie, że warstwy ftalocyjanin cynku charakteryzują się najwyższą wydajnością generacji tlenu singletowego spośród analizowanych układów. Elektrochemicznie osadzone warstwy ftalocyjanin miedzi również wykazywały dobrą fotostabilność i efektywność działania. Warstwy testowane były także w warunkach biologicznych – przeciwko *S. aureus* – gdzie wykazały skuteczność w inaktywacji bakterii pod wpływem światła, potwierdzając potencjał aplikacyjny opracowanych materiałów.

Zgromadzone wyniki wskazują na możliwość dalszego rozwoju opracowanej metodologii w kierunku zastosowań w terapii fotodynamicznej, ochronie powierzchni przed drobnoustrojami i ekologicznej syntezie związków organicznych.

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Pomimo wysokiej jakości merytorycznej rozprawy, należy wskazać kilka aspektów, które mogłyby zostać rozwinięte lub uzupełnione, aby nadać pracy jeszcze pełniejszy wymiar naukowy i aplikacyjny.

Pomimo podania w części eksperymentalnej zakresu stężeń roztworów badanych związków w których były wykonywane pomiary widm absorpcyjnych i emisyjnych, wartości te powinny być uwzględnione w opisach rysunków prezentujących widma emisyjne i UV-Vis. Ułatwiłoby to interpretację wyników oraz lepsze porównanie uzyskanych danych z literaturą.

Na stronie 13 doktorant stwierdza, że „The absorption spectra of phenothiazine derivatives are observed in the range of 600–750 nm". Jest to zapewne skrót myślowy bowiem pochodne fenotiazyny wykazują absorpcję w znacznie szerszym zakresie, obejmującym również rejon UV i absorbują od 250 do około 700 nm.

W przypadku kompleksu ZnPcTMA (strona 83) zauważono wyraźne przesunięcie pasma absorpcji w kierunku fal krótszych w porównaniu z $ZnPcNH_2$, co przypisano efektowi metylowania grupy aminowej. W tym miejscu należy wyjaśnić wpływ charakteru podstawników (elektronodonorowy czy elektronoakceptorowy) na położenie i intensywność pasm absorpcji – zarówno w kontekście sprzężenia π, jak i efektu indukcyjnego i mezomerycznego.

Pomiary fluorescencji 0.01 mM roztworów ftalocyjanin w DMF wykonywano przy wzbudzeniu światłem o długości fali 390 nm, odpowiadającym maksimum pasma Soreta. Proszę wyjaśnić, dlaczego zdecydowano się na wzbudzanie wyłącznie maksimum pasma Soreta, a nie maksimum pasma niskoenergetycznego - pasma Q, które jest istotne z punktu widzenia właściwości fotofizycznych ftalocyjanin w regionie bliskiej podczerwieni.

Doktorant podkreśla, iż podstawienie pierścienia ftalocyjaninowego grupami tert-butylowymi oraz 2-butyloktyloksylowymi powoduje niewielkie przesunięcie pasma Q w kierunku fal dłuższych względem niepodstawionej ftalocyjaniny ZnPc. W tym miejscu, należy szerzej omówić, jak efekt indukcyjny tych grup wpływa na poziomy energetyczne układu π oraz w jaki sposób modyfikuje strukturę elektronową cząsteczki.

W części eksperymentalnej (str. 65) doktorant bez głębszego wyjaśnienia pozostawia fakt zastosowania „znacznego nadmiaru bezwodnika octowego" w celu poprawy wydajności i ułatwienia oczyszczania produktu w trakcie modyfikacji reakcji acylowania. W tym miejscu należy wyjaśnić jak duży był nadmiar bezwodnika oraz czy przeprowadzono próby optymalizacji ilości bezwodnika octowego.

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Ciekawym i zaskakującym wynikiem uzyskanym przez doktoranta są szerokie pasma absorpcyjne (zarówno pasmo B, jak i pasmo Q) dla ftalocyjaniny z cynkiem (Rysunek 16) w porównaniu z jej odpowiednikiem wolnym od metalu. W większości ftalocyjaniny z metalami posiadają wąskie pasmo Q. Zjawisko to powinno zostać omówione np. w kontekście ewentualnej agregacji cząsteczek, silniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych lub innych efektów, które mogą prowadzić do poszerzenia pasm absorpcyjnych ftalocyjaniny cynku. W odniesieniu do obserwowanego maksimum fluorescencji dla ZnPcOPe przy 705 nm (Rysunek 15), które jest zgodne z literaturą, brakuje wyjaśnienia, dlaczego podstawienie elektronodonorowymi grupami w pozycji peryferyjnej sprzyja wzrostowi intensywności emisji. We fragmencie dotyczącym fluorescencji H_2PcOPe przy 741 nm (Rysunek 15) oraz H_2PcSPe przy 741 nm (Rysunek 16) autor odwołuje się do „podobnych analogów" bez dokładnego wskazania, o jakie związki chodzi. Na Rysunku 19 obserwuje się znacznie większą intensywność pasma Q w stosunku do pasma Soreta (B). Należy omówić, z czego może wynikać ta różnica w intensywności – czy jest to efekt podstawników, specyfika środowiska rozpuszczalnika, czy też zmiana symetrii kompleksu, która wpływa na reguły przejść elektronowych.

Pan mgr Ivan Gusev zauważył, że znaczne obniżenie wydajności generacji tlenu singletowego po depozycji fotosensybilizatora jest zgodne z danymi literaturowymi. Jednakże warto dokładniej przedyskutować, jakie konkretne czynniki mogą wpływać na to zjawisko. Oprócz wymienionego efektu agregacji fotosensybilizatora, istotne mogą być również np. ograniczona dyfuzja tlenu w porowatej warstwie czy zmiana energii stanów wzbudzonych w wyniku oddziaływań międzycząsteczkowych w warstwie. Doktorant podkreśla również o zmianach w strukturze chemicznej MePcs podczas elektroosadzania – zachęcam do rozwinięcia tego wątku oraz wskazania, jakie konkretne procesy lub mechanizmy (np. częściowa degradacja pierścienia makrocyklicznego, utlenianie) mogą prowadzić do spadku aktywności fotosensybilizatora.

Pragnę również zwrócić uwagę na fakt, że pomimo szerokiej charakterystyki związków w pracy zabrakło widm ^{1}H NMR dla związków: CuPcNHAc, ZnPcNHAc, AlPcNHTs, $CuPcNH_2$, $ZnPcNH_2$, $AlPcNH_2$, oraz widm ^{13}C NMR dla wszystkich otrzymanych pochodnych ftalocyjaniny co pozwoliłoby na potwierdzenie w pełni struktury syntezowanych pochodnych.

Ponadto, zabrakło kompleksowej analizy fotostabilności warstw w dłuższym horyzoncie czasowym, szczególnie w warunkach rzeczywistego użytkowania – np. przy ekspozycji na wilgoć, temperaturę czy światło UV.

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Dodatkowo, w pracy zarysowano interesujący wątek zastosowania biologicznego, jednakże eksperymenty przeciwdrobnoustrojowe skupiały się jedynie na jednym szczepie bakterii (S. aureus) oraz jednym schemacie naświetlania. Wydaje się, że w przyszłości warto byłoby rozważyć poszerzenie tego zakresu o inne patogeny, w tym bakterie Gram-ujemne, co mogłoby istotnie wzbogacić wymiar aplikacyjny badanego materiału. Cenne byłoby również rozważenie porównania z warstwami referencyjnymi oraz ewentualnego zbadania toksyczności w odniesieniu do np. komórek skóry. Takie badania pozwoliłyby na jeszcze pełniejsze zrozumienie potencjału badanych materiałów oraz ich przydatności w praktyce biologicznej.

Niemniej jednak, powyższe uwagi nie umniejszają wartości naukowej pracy, a mają na celu wskazanie możliwych kierunków dalszego rozwoju badań oraz podniesienia ich wartości aplikacyjnej i publikacyjnej.

W podsumowaniu recenzji należy stwierdzić, iż praca przygotowana jest solidnie i pozwala sądzić, że pan Ivan Gusev jest kompetentnym, dobrze przygotowanym młodym badaczem o bogatym warsztacie i właściwym podejściu do nauki. Praca doktorska mgr Ivana Guseva prezentuje wysoki poziom merytoryczny i stanowi istotny wkład w rozwój nauki o materiałach opartych na ftalocyjaninach, szczególnie w kontekście projektowania, syntezy ftalocyjanin a przede wszystkim opracowania wydajnych fotoaktywnych warstw na bazie otrzymanych związków o wysokiej wydajności kwantowej generowania tlenu singletowego. Należy docenić fakt, iż doktorant otrzymał szereg związków organicznych, co niewątpliwie wiązało się ze żmudną i długotrwałą pracą laboratoryjną, a ponadto przeprowadził szeroko zakrojoną analizę tych związków, obejmującą również badania aplikacyjne. W tym miejscu pragnę również zwrócić uwagę na dorobek naukowy pana mgr Ivana Guseva. Obejmuje on cztery prace opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych, z czego w dwóch jest pierwszym autorem. Aktywność doktoranta uzupełnia udział w konferencjach, a także odbyte dwa staże naukowe. Warto podkreślić, iż pan Ivan Gusev uczestniczył w realizacji czterech projektów naukowych.

Rozprawa spełnia wymagania ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 r., w części odnoszącej się do tytułu i stopni naukowych (art. 187, Dz.U. 2023, poz. 742 z późniejszymi zmianami). W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne w Politechnice Śląskiej w Gliwicach o dopuszczenie Pana mgr Ivana Guseva do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. Aneta Słodek, prof. UŚ

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH