

Prof. dr hab. Bronisław Marciniak
Wydział Chemii UAM
marcinia@amu.edu.pl

Poznań, dnia 5 listopada 2025

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. Vladyslava Ievtukhova

pt. "Synteza, badania spektroskopowe i poszukiwanie zastosowań
heterocyklicznych układów molekularnych wykazujących zjawiska foto-
chemiluminescencji"

„Synthesis, spectroscopic analysis, and exploration of applications for
heterocyclic molecular systems exhibiting photo- and chemiluminescence
phenomena”

Rozprawa doktorska mgr. Vladyslava Ievtukhova wykonana została w Katedrze Chemii Fizycznej Wydziału Chemii oraz w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Wydziału Matematyki Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem prof. UG dr hab. Karola Krzymińskiego jako promotora doktoratu. Promotorem pomocniczym był prof. UG dr hab. Illia E Serdiuk.

Tematyka rozprawy dotyczy właściwości spektroskopowych absorpcyjnych i emisyjnych, fotochemicznych i chemiluminescencyjnych nowych heterocyklicznych związków aromatycznych o potencjalnym zastosowaniu w diagnostyce medycznej, analityce i optoelektronice. Badania nad mechanizmem chemiluminescencji soli akrydyniowych prowadzone są z wielkim

powodzeniem od wielu lat na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, który należy do czołowych ośrodków naukowych zajmujących się tą atrakcyjną i aktualną tematyką o dużym znaczeniu dla chemii i medycyny. Recenzowana praca wpisuje się w te tematykę badawczą.

Praca doktorska została oparta na trzech artykułach naukowych P1-P3 opublikowanych w latach 2021-2025 w renomowanych czasopismach: *Luminescence* (IF=3.2), *Journal of Luminescence* (IF=3.3) oraz *Journal of Materials Chemistry C* (IF=5.1).

P1 - Ievtukhov V., Zadykowicz B., Blazheyevski M. Ye., Krzyminski, K.

New luminometric method for quantification of biological sulfur nucleophiles with the participation of 9-cyano-10-methylacridinium salt, *Luminescence*, 2021, 32, 208

P2 - Ievtukhov V., Romanowska A., Pieńkos M., Żamojć K., Krzyminski, K.

Aromatic acridinium thioesters-a new class of chemiluminogenic compounds and their interactions with some biological antioxidants, *Journal of Luminescence*, 2024, 275, 120745.

P3 - Ievtukhov V., Mońka M., Ciupak O., Bylińska I., Bojarski P., Krzyminski K., Serdiuk I. E.

Experimental evidence of the excited-state mixing in the blue emitter for organic light-emitting diodes
Journal of Materials Chemistry C, 2025, 13, 68.

Rozprawa prezentuje obszerny materiał eksperymentalny i stanowi opracowanie naukowe, przygotowane w języku angielskim, o dużym znaczeniu poznawczym i aplikacyjnym. Została poprzedzona wstępem wprowadzającym w omawiane dalej zagadnienia i podzielona na dwie zasadnicze części. Pierwsza poświęcona jest badaniom chemiluminescencyjnym z wykorzystaniem soli akrydyniowych i ich roli w analityce biologicznych antyutleniaczy, natomiast druga obejmuje badania fotofizyczne związków heterocyklicznych wykazujących termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję (TADF), związków o potencjalnym zastosowaniu w diodach OLED. Obie części zawierają krótki wstęp, prezentację celu badań, część eksperymentalną wraz z obliczeniami teoretycznymi, wyniki i ich dyskusję oraz podsumowanie. Praca zawiera także

streszczenie w języku polskim i angielskim oraz bibliografię (95 pozycji literaturowych). Na podkreślenie zasługuje bardzo przydatny dla czytelnika wykaz najczęściej stosowanych skrótów, a przede wszystkim końcowy podrozdział obejmujący wnioski wynikające z badań prezentowanych w obu częściach rozprawy doktorskiej.

Jak już podkreśliłem praca doktorska oparta jest na trzech artykułach naukowych, które stanowią jej integralną część. Zostały one załączone w całości do pracy doktorskiej wraz z informacjami dodatkowymi obejmującymi procedury syntezy, analizę struktury uzyskanych związków oraz szczegółowe wyniki eksperymentalne i teoretyczne. We wszystkich trzech publikacjach mgr V. Ievtukhov jest pierwszym autorem.

Jak już wspomniałem rozprawa została podzielona na dwie zasadnicze części: badania chemiluminescencyjne soli akrydyniowych oraz badania fotofizyczne związków wykazujących TADF. Obie części poprzedzone zostały rozdziałem obejmującym wprowadzenie do obu tematów rozprawy, a mianowicie: *Thematic area I. Chemiluminescent systems* oraz *Thematic area II. TADF systems*. Dodatkowo część pierwsza została podzielona na dwa podrozdziały: Ia obejmującą opracowanie nowej luminometrycznej metody oznaczania nukleofilów zawierających atom siarki (II) oraz część Ib przedstawiającą rolę aromatycznych tioestrów akrydyniowych (ATE) jako wskaźników chemiluminescencyjnych w analizie biologicznych przeciwutleniaczy (AO). Rozdział wprowadzenie obejmuje opis właściwości stosowanych związków wraz z ich potencjalnym zastosowaniem, uzasadnienie podjęcia badań, hipotezy badawcze oraz cele badawcze. Został napisany w sposób poprawny i jest w zupełności wystarczającym wprowadzeniem do przedstawianych dalej wyników badań i ich dyskusji. Szczególnie pozytywnie oceniam podrozdziały *Research hypothesis* oraz *Work objectives*, które w sposób skrótowy opisują cele badawcze oraz konkretny plan badań eksperymentalnych i teoretycznych. Podjęte cele badawcze uważam za ambitne i uzasadnione naukowo, co zostało wykazane przez Doktoranta w dalszych rozdziałach rozprawy doktorskiej.

Choć muszę przyznać, że przedstawiona struktura rozprawy nie jest jednoznaczna, pomimo spisu rozdziałów prezentowanego na str. 4.

Główną i najistotniejszą częścią rozprawy stanowią rozdziały: *Part I. Acridinium salts as indicators in luminescence studies* oraz *Part II. Spectroscopic and computational studies of TAFT mechanism of TMCz-BO compound as a promising deep-blue emitter for OLED technology* opisujące wyniki badań i ich dyskusję, a także opis stosowanych materiałów wraz z metodami sprawdzenia ich czystości, stosowaną aparaturę, metody badawcze i procedury pomiarowe. Rozdziały te przedstawione zostały w oparciu o wyniki szczegółowo opisane w trzech opublikowanych artykułach P1-P3 wraz z uzupełniającymi załącznikami.

Część pierwsza (*Part I*) przedstawia badania chemiluminescencyjne z zastosowaniem wybranych soli akrydyniowych, układów o potencjalnym zastosowaniu w analityce biomedycznej. Część ta została podzielona na dwa podrozdziały. Pierwsza (*Part Ia*) przedstawia nową metodę oznaczania biologicznych nukleofili zawierających atom siarki (II), m. in. takich jak glutation (GSH), ditiotretol (DTT). Do badań wybrano sześć różnych pochodnych aromatycznych tioestrów soli akrydyniowych zawierających grupy: 4-nitro, 2-metoksy, 2-metylo 3-chloro-, 2-chloro- i 2-izopropilo. Przedstawiono syntezę tych soli, ich charakterystyki spektroskopowe oraz wyniki badań chemiluminescencyjnych z dodatkiem H_2O_2/KOH w różnych rozpuszczalnikach, takich jak woda, etanol i dimetylosulfotlenek. Zaobserwowano zmiany wydajności emisji w zależności od rozpuszczalnika, natomiast kinetyka emisji nie zmieniała się. W dalszych badaniach wpływu dodatku przeciwutleniacza na chemiluminescencję skoncentrowano się na roztworach wodnych lub wodno-etanolowych. Największe zmiany w parametrach chemiluminescencji stwierdzono dla pochodnej 2-metoksy-akrydyniowego tioestru i glutationu jako przeciwutleniacza. Zaproponowano mechanizm reakcji prowadzących do chemiluminescencji tioestrów soli akrydyniowych w obecności antyutleniaczy zawierających atom siarki (II) (Fig. 7). Mechanizm ten poparty został

obliczeniami teoretycznymi dla wybranego antyutleniacza (AO) - ditiotreitolu (DTT).

Bardzo interesującym wynikiem badawczym (str. 32-33) są widma absorpcji UV-Vis tioestru akrydyniowego (ATE) w obecności różnych stężeń antyutleniacza (AO) ilustrujące powstanie adduktu ATE-AO. Chciałbym prosić Doktoranta o przedstawienie tych wyników podczas obrony doktoratu w sposób bardziej szczegółowy wraz z wnioskami dotyczącymi proponowanego mechanizmu.

Podrozdział Ib (*Part Ib*) opisuje rolę wybranego aromatycznego estru akrydyniowego 9-CMA (soli 9-cyjano-10-metylo- akrydyniowej) jako indykatora chemiluminescencyjnego w ilościowym oznaczaniu biologicznie ważnych antyutleniaczy zawierających atom siarki (II), takich jak m.in. N-acetylo-L-cysteina (NAC), D-penicylamina (DPA), glutation (GSH) i acetylotiocholina (ATC). Wykazano, że w badanym układzie z zastosowanym 9-CMA, w przeciwieństwie do badań z ATE (tioestrów soli akrydyniowych), nie jest wymagany dodatek nadtlenu wodoru, a rolę ta spełnia rozpuszczony w roztworze tlen cząsteczkowy O₂. Zaproponowany dla 9-CMA mechanizm reakcji prowadzących do chemiluminescencji w obecności antyutleniaczy jest podobny do mechanizmu dla ATE, co zostało potwierdzone w obliczeniach teoretycznych dla układu 9-CMA–DPA w roztworach alkalicznych w obecności tlenu cząsteczkowego. Ważnym podkreślenia jest to, że po ustaleniu optymalnych warunków eksperymentalnych dla oznaczeń analitycznych uzyskano bardzo dobrą czułość metody (dla glutationu LOD $\sim 2 \times 10^{-7}$ mol/dm³).

Część druga (*Part II*) przedstawia badania spektroskopowe, fotofizyczne i obliczenia teoretyczne dla wybranego związku heterocyklicznego TMCz-BO, pochodnej karbazolu podstawionej na atomie azotu aromatycznym podstawnikiem zawierającym atom boru. Jak wykazał C. Adachi w Nature Communication 2020 [26] związek ten wykazuje niebieską emisję typu TADF (termicznie aktywowana opóźniona fluorescencję) i jest bardzo obiecującym emiterem do zastosowania w technologii OLED (Organic Light Emitting Diode),

tj. w budowie diod opartych na związkach organicznych emitujących światło. Podobnie jak w przypadku części pierwszej rozprawy, także część druga została poprzedzona wprowadzeniem w omawiane dalej zagadnienia, a mianowicie omówione zostało zjawisko opóźnionej fluorescencji oraz parametry charakteryzujące emitery OLED oparte na TADF: $PI_{\max}$ (długość fali odpowiadająca maksimum fotoluminescencji), PLQY (wydajność kwantowa fotoluminescencji), ΔE_{ST} (rozszczepienie singlet-triplet), τ_{PF} (czas zaniku fluorescencji), τ_{DF} (czas zaniku opóźnionej fluorescencji), k_r (stała szybkości bezpromienistej dezaktywacji stanu singletowego), k_{ISC} (stała szybkości przejścia interkombinacyjnego S_1-T_1), k_{rISC} (stała szybkości powrotnego przejścia interkombinacyjnego T_1-S_1).

Podstawowe cele tej części rozprawy to:

- (1) poznanie właściwości spektralnych i fotofizycznych badanego związku TMCz-BO w rozpuszczalnikach i filmach o różnej polarności, lepkości i w różnych temperaturach, a także oznaczenie w/w parametrów charakteryzujących emitery OLED oparte na TADF,
- (2) przeprowadzenie obliczeń kwantowo-chemicznych DFT i TD DFT dla stanów elektronowo wzbudzonych singletowych i trypletowych, odpowiedzialnych za emisję typu DAFT badanego związku, uwzględniając stany typu charge transfer (CT), możliwość ich mieszania oraz możliwość wystąpienia izomeryzacji rotacyjnej,
- (3) bazując na wynikach eksperymentalnych i teoretycznych wyjaśnienie i opisanie mechanizmu opóźnionej fluorescencji dla TMCz-BO uwzględniając udział pięciu stanów wzbudzonych uczestniczących w procesie emisji, trzech lokalnie wzbudzonych (LE) zlokalizowanych na fragmentach akceptorowym (A) i donorowym (D) oraz dwóch stanów typu charge transfer (1LE_A , 1CT , 1LE_D , 3CT , 3LE_D),

Przedstawione w rozprawie doktorskiej oraz w publikacji P3 wyniki i ich dyskusja jednoznacznie wykazuje, że Doktorant zrealizował założone cele

badawcze. Ważnym podkreślenia jest umiejętne zastosowanie przez Doktoranta różnorodnych eksperymentalnych metod badawczych, stacjonarnych i czasowo-rozdzielczych oraz metod obliczeniowych kwantowo-chemicznych, a przede wszystkim realistyczne wyjaśnienie mechanizmu emisji TADF dla badanego związku przedstawione na bazie wyników eksperymentalnych i teoretycznych.

Do najważniejszych osiągnięć rozprawy zaliczam:

1. Zastosowanie aromatycznych tioestrów akrydyniowych jako indykatorów chemiluminescencyjnych do oznaczania biologicznych antyutleniaczy zawierających atom siarki (II). Przeprowadzenie badań nad mechanizmem chemiluminescencji stosowanych soli akrydyniowych w obecności antyutleniaczy oraz potwierdzenie zaproponowanego mechanizmu w obliczeniach teoretycznych DFT i TD-DFT. Opracowanie metody analitycznej ilościowego oznaczania ważnych biologicznie antyutleniaczy zawierających atom siarki (II) wraz z dobrem optymalnych warunków eksperymentalnych jej zastosowania.
2. Opracowanie nowej, bardzo czułej metody oznaczania biologicznie aktywnych związków zawierających atom siarki (II) z zastosowaniem soli 9-cyano-10-metyloakrydyniowej (9-CMA) jako indykatora chemiluminescencji. Zaproponowanie mechanizmu chemiluminescencji popartego obliczeniami teoretycznymi.
3. Przebadanie właściwości emisyjnych donorowo-akceptorowego TMCz-BO, pochodnej karbazolu podstawionej na atomie azotu aromatycznym podstawnikiem zawierającym atom boru, obiecującego emiterem do zastosowania w technologii OLED. Wyjaśnienie mechanizmu termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF) w oparciu o przeprowadzone badania eksperymentalne stacjonarne i czasowo-rozdzielcze w różnych warunkach eksperymentalnych oraz obliczenia

teoretyczne uwzględniające udział pięciu blisko leżących stanów wzbudzonych uczestniczących w procesie emisji.

Na zakończenie z obowiązku recenzenta chciałbym przedstawić kilka uwag krytycznych niewpływających w sposób istotny na ostateczną ocenę rozprawy doktorskiej.

Pierwsza dotyczy wspomnianej już struktury pracy doktorskiej, a ściślej jej prezentacji. Pomimo zamieszczenia spisu treści (Table of Contents) na str. 4 trudno jest odróżnić rozdziały od podrozdziałów.

Druga uwaga, a właściwie komentarz, dotyczy porównania mechanizmów chemiluminescencji ATE (tioestru akrydyniowego) oraz chemiluminescencji ATE z dodatkiem AO (antyutleniacza) w podobnych warunkach eksperymentalnych (H_2O_2/KOH). Chciałbym prosić Doktoranta o przedstawienie porównania obu mechanizmów podczas obrony doktoratu.

Trzecia uwaga dotyczy drobnych pomyłek, w tym edytorskich, niewpływających na jakość rozprawy, np. takich jak:

- str. 5, Glutation, dwa różne skróty GSH i GT
- str. 30, Fig. 6, oś x przedstawia stężenie 2Meo-ATE (acridinium thioester), a podpis pod rysunkiem mówi o zależności od stężenia AO (antioxidant); podobna pomyłka jest w pracy P2 (Fig. 4)
- str.31, Tabela 5 prezentuje wyniki dla DTT (ditiotreitola), a nie dla wymienionej D-penicilaminy (DPA)
- str.37, wiersz 5 od dołu, Fig.11 nie przedstawia mechanizmu dla 9-CMA
- str. 39, wiersz 16-15 od dołu, ATC (chlorek acetylotiocholiny) nie zawiera grupy tiolowej
- str. 53, 56, pozycje literaturowe 26, 86 i 87 dotyczą tej samej pracy w *Nature Commun.*

W tym miejscu recenzji chciałbym podkreślić zaangażowanie Doktoranta w badania inne niż tematyka doktoratu. Mgr Ievtukhov jest współautorem trzech dalszych publikacji naukowych niewchodzących w skład rozprawy doktorskiej,

jednego zgłoszenia patentowego, a także kilku wystąpień na konferencjach międzynarodowych i krajowych. Należy do grupy młodych naukowców umiających z powodzeniem uczestniczyć w badaniach z zastosowaniem różnorodnych metod i technik badawczych i to zarówno w badaniach o charakterze badań podstawowych jak i aplikacyjnych. Mgr Vladyslav Ievtukhov jest bardzo dobrze zapowiadającym się młodym badaczem.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr. Vladyslava Ievtukhova odpowiada swoim poziomem naukowym i metodycznym wymaganiom wynikającym z ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. 2024, poz.1571 jak i wymaganiom zwyczajowym stawianym pracom doktorskim. Upoważnia mnie to do postawienia wniosku o przyjęcie pracy i dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in dark ink, consisting of stylized, cursive letters, likely representing the name of the reviewer or official.