

tomasz.pawinski@wum.edu.pl

Warszawa, 27.10.2025

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Vladyslava Ievtukhova pt. „Synthesis, spectroscopic analysis, and exploration of applications for heterocyclic molecular systems exhibiting photo and chemiluminescence phenomena” (tytuł w j. polskim: “Synteza, badania spektroskopowe i poszukiwanie zastosowań heterocyklicznych układów molekularnych wykazujących zjawiska foto- i chemiluminescencji”) wykonanej pod kierunkiem Pana dr hab. Karola Krzemińskiego, profesora Uniwersytetu Gdańskiego z Katedry Chemii Fizycznej Uniwersytetu Gdańskiego.

Chemiluminescencja należy do niezwykłych zjawisk fizykochemicznych, które obserwowane jest w postaci emisji światła w wyniku reakcji chemicznych. W przeciwieństwie do fluorescencji i fosforescencji, gdzie światło jest emitowane w wyniku absorpcji energii z zewnętrznego źródła, chemiluminescencja zachodzi bezpośrednio w wyniku reakcji chemicznych. Zazwyczaj jest wynikiem utleniania związku chemicznego. Niektóre bowiem związki chemiczne zwane luminoforami mogą emitować światło gdy przechodzą z wyższego poziomu energetycznego na niższy. Proces zachodzi wówczas w środowisku alkalicznym w obecności utleniaczy. Wytwarzanie światła związane jest z reorganizacją elektronów w cząsteczce, co prowadzi do emisji energii promienistej do środowiska. Z kolei fotoluminescencja jest zjawiskiem, kiedy materia emituje światło widzialne i niewidzialne pochodzące z krótkotrwałego wzbudzenia światłem widzialnym lub ultrafioletowym. Emisja promieniowania elektromagnetycznego wywołana absorpcją fotonów w zakresie UV-Vis następuje w czasie nie krótszym niż 10^{-10} s po zaabsorbowaniu energii przez atomy lub cząsteczki danej substancji. Istniejące i w dalszym ciągu poszukiwane nowe pochodne kwasu akrydyno-9-karboksylowego to układy heterocykliczne z co najmniej jednym atomem innym niż węgiel w swojej strukturze. Takie heterocykliczne związki aromatyczne posiadają unikalne właściwości optyczne wynikające z zawartego w nich atomu azotu znajdującego się w różnych stanach elektronowych, zarówno z niedoborem elektronów jak również działający jak donor elektronów. Badania koncentrują się wokół wykazywanych przez nie zjawisk luminescencji, procesów fizykochemicznych z towarzyszącą im emisją światła i praktycznego zastosowania opisanych zjawisk w analityce biomedycznej, środowiskowej i optoelektronice.

Dysertacja mgr Vladyslava Ievtukhova dotyczy zaprojektowanych, otrzymanych i wyizolowanych przez Doktoranta struktur w stanie chemicznym czystym a następnie określenia parametrów i mechanizmów emisji światła w badanych układach molekularnych. Układy zostały zaprojektowane z myślą o ich potencjalnym zastosowaniu w nowoczesnych technologiach, takich jak analityka z wykorzystaniem procesów chemii – i elektroluminescencji i bardziej wydajne diody elektroluminescencyjne (OLED). Doktorant koncentrował się na badaniach związanych z mechanizmem generowania termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF), szybkości dezaktywacji stanów wzbudzonych i przejść zabronionych spinowo, wraz z wpływem różnych parametrów na te procesy. Z punktu widzenia fotochemicznego Doktorant starał się optymalizować wydajność, kinetykę i mechanizm procesu utleniania.

Praca liczy łącznie 180 stron, napisana jest w języku angielskim z krótkim streszczeniem w języku polskim, i zawiera wstęp wraz z opisem przeprowadzonych badań oraz trzy opublikowane prace i ich załączniki dokumentujące wyniki przeprowadzonych eksperymentów badawczych. Na uwagę zasługuje fakt, że we wszystkich tych pracach Doktorant jest pierwszym autorem, ich łączny IF wynosi 11,7, 340 pkt MNiSW i mieszczą się one w pierwszym i drugim kwartylu czasopism naukowych.

Pierwsze dwie publikacje składają się na pierwszą część rozprawy, w której opisano przebieg badań układów molekularnych z użyciem pochodnych akrydyny, będących przede wszystkim solami akrydynowymi. Stanowią one często strukturę wielu leków jak np. rywanol stosowany jako środek bakteriobójczy czy atebryna jako lek przeciwmalaryczny, barwników: żółcieni, oranży, czerwieni służących do barwienia skóry, wełny i papieru, oraz związków chemicznych stosowanych w diagnostyce i terapii m. in. dzięki właściwościom fluorescencyjnym. W odniesieniu do wykorzystania ich w analityce trzeba dodać, że jako znaczniki lub indykatory luminescencyjne mają użytkowy charakter i podkreślają użyteczny charakter badań. Wyniki badań zamieszczone w *Journal of Luminescence* dotyczą opracowania nowej luminometrycznej metody ilościowego oznaczania biologicznych nukleofili zawierających atomy siarki. Oznaczanie tychże nukleofili ma znaczenie dla wyjaśnienia ich funkcji biologicznych i znaczenia w terapii. W pracy w sposób metodyczny opisana jest synteza soli akrydynowych, opracowanie testu chemiluminometrycznego z jej udziałem i walidacja samej

metody. W drugiej pracy zamieszczonej w *Luminescence* badania koncentrowały się wokół aromatycznych tioestrów akrydynowych jako wskaźników chemiluminescencyjnych w analityce biologicznych przeciwutleniaczy co ma kluczowe znaczenie dla rozwoju diagnostyki klinicznej.

W drugiej części pracy obszernie przedstawiono badania fotofizyczne związków heterocyklicznych wykazujących zjawisko termiczne aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF), w którym to mechanizmie cząsteczki organiczne wykorzystują ciepło otoczenia do przekształcenia niereaktywnych stanów trypletowych w reaktywne stany singletowe, które następnie emitują światło. Pozwala to na wykorzystanie nawet w 100% pobudzonych cząstek do generowania luminescencji co zwiększa wydajność organicznych, bardzo wydajnych diod elektroluminescencyjnych (OLED). W trzeciej publikacji zamieszczonej w *Journal of Material Chemistry C* przedstawiono wyniki kompleksowych badań spektroskopowych i obliczeń kwantowo-chemicznych związku o kodzie TMCz-BO. Związek ten emitujący czystą i stabilną barwę niebieską, szczególnie trudną do osiągnięcia w technologii OLED a mającą strategiczne znaczenie w wyświetlaczach o wysokiej wydajności i w energooszczędnym oświetleniu proponuje nowy mechanizm procesu TADF.

Hipotezy badawcze, jakie przed sobą postawił Doktorant dotyczyły:

- Opracowania i optymalizacji oryginalnego systemu analitycznego opartego na procesach chemiluminescencyjnych,
- Eksperymentalnej weryfikacji zastosowania systemów oznaczania limitów detekcji związków biologicznych zawierających siarkę (DTT ditiotreitol podwójny ditiol i diol, GSH glutation),
- Zastosowania różnych typów soli chemiluminogenicznych i instrumentów (urządzeń) do porównania i uzyskania optymalnych parametrów analitycznych takich jak liniowości, współczynnika korelacji, limitu detekcji i oznaczalności oraz powtarzalności,
- Badawczej weryfikacji mechanizmów prowadzących do chemicznego generowania chemiluminescencji soli akrydynowych w obecności lub braku antyoksydantów,
- Spektroskopowej charakterystyki TMCz-BO w mediach z różną polarnością i lepkością, w celu oznaczenia parametrów stałej wskaźnika międzysystemowego określającego prawdopodobieństwo, że w jednostce czasu wzbudzona molekula ulegnie przejściu między systemami, przejściu bezpromienistemu ze stanu wzbudzenia singletowego do stanu trypletowego, stałej wskaźnika międzysystemowego odwróconego ze stanu trypletowego z powrotem do stanu wzbudzenia singletowego,

- Badania mechanizmu TADF na poziomie TD-DFT w celu wyjaśnienia wyników badań eksperymentalnych odnoszących się do molekularnego systemu heterocyklicznego donor-akceptor.

Jako nadrzędne cele pracy uznano:

- Aromatyczne akrydynowe tioestry jako nowe chemiluminogeniczne substraty w analizie niektórych biologicznych antyoksydantów,

- 9-CMA jako potencjalny wskaźnik będący solą akrydynową w celu ilościowej identyfikacji biologicznie istotnych siarkowych nukleofili.

- Spektroskopowe i obliczeniowe badanie mechanizmu TADF związku TMCz-BO jako obiecującego głęboko niebieskiego emitera w technologii OLED.

Po przedstawieniu struktury pracy, chciałbym w kilku zdaniach odnieść się do wyników na poszczególnych etapach syntez, badań spektroskopowych i poszukiwań zastosowań heterocyklicznych układów molekularnych z foto- i chemiluminescencją.. Równocześnie chciałbym w formie krótkiej dyskusji prosić mgr Ievtukhova o odpowiedź w odniesieniu do moich komentarzy do poszczególnych wyników i wynikających z nich wniosków.

Wnioski wynikające z pracy

W pracy przedstawiono badania zachowań fotofizycznych (fotoreaktywności związków heterocyklicznych) i zastosowania dwóch kluczowych grup związków luminescencyjnych: soli akrydynowych i pochodnych karbazolu. Obydwie grupy związków mają wspólną cechę strukturalną: posiadają cząsteczkę z heterocyklicznym atomem azotu (z wbudowanym atomem azotu, cząsteczkę heterocykliczną z atomem azotu) z wyraźnymi właściwościami luminescencyjnymi. Fotoluminescencyjna i chemiluminescencyjna emisja światła obydwu typów związków oparta jest na łańcuchu transportu elektronów, głównie lub częściowo związanej z kluczową rolą atomu azotu.

Czy oprócz soli akrydynowych i pochodnych karbazolu aktualna wiedza pozwala na prognozowanie występowania związków w innych grupach chemicznych o potencjalnych właściwościach chemiluminescencyjnych.

W części pierwszej pracy badawczej, oryginalny system chemiluminescencyjny z pochodną akrydynową, tioestrem akrydyniowym i 9-cjano-10-metylo akrydynową solą (azotan akrydynowy – Etakrydyna) został opracowany i zastosowany w oznaczaniu aktywności przeciwutleniaczy i związków zawierających grupę tiolową.

Podczas pracy badawczej zidentyfikowano dwie pochodne tioestry akrydynowe: 4NO₂-ATE i 2MeO-ATE trifluorometanosulfoniacy (10-metylo-9-fenylotiokarbonylo)-akrydyny, jako najbardziej obiecujący kandydaci ze względu na ich chemiluminescencyjny profil emisji.

Opracowany chemiluminescencyjny system do oznaczania przeciwutleniaczy posiada limit detekcji/limit oznaczalności odpowiednio równy 0,7 – 2,7 x 10⁻⁶ M

W przypadku metody zawierającej 9-CMA poszukiwano optymalnych warunków umożliwiających detekcję. Oryginalna metoda została zastosowana w celu identyfikacji związków zawierających grupę tiolową: N-acetylo-L-cysteinę, D-penicylaminę, glutation, chlorek acetylotiocholiny. Limit detekcji wyniósł odpowiednio 0,19 – 1,73 μM i precyzja nie przekroczyła 10% RSD. Czystość 9-CMA wyniosła powyżej 99,9% i została określona metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną.

Czy przeprowadzona walidacja metody chromatograficznej była na tyle kompletna, że można uznać wynik oceny czystości za wiarygodny?

Mechanizmy chemiluminescencji związków zostały potwierdzone obliczeniowo z użyciem kwantowych obliczeń chemicznych z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (Density Functional Theory) będącego metodą mechaniki kwantowej służącą do obliczania struktury elektronowej atomów, cząsteczek i ciał stałych. W przeciwieństwie do ATE (pochodnych tioestrowych akrydyny) badanie ujawniło, że w 9-CMA tlen cząsteczkowy jest wystarczający do zainicjowania reakcji jako utleniacz, bez potrzeby użycia nadtlenu wodoru jako powszechnie używanego środka utleniającego. Obliczenia również potwierdziły występowanie korzystnych pośrednich produktów prowadzących do chemiluminescencji. Spektroskopia UV-VIS potwierdziła te wzajemne oddziaływania poprzez charakterystyczne zmiany absorpcji.

Głównym celem drugiej części pracy było zrozumienie i wyjaśnienie doskonałej wydajności TMCz-BO jako OLED emitera. Podczas pracy badawczej, która łączyła spektroskopię fluorescencyjną i fosforescencję z obliczeniami DFT Doktorantowi udało się wyjaśnić mechanizm wykorzystania stanów trypletowych do emisji światła przez emitera. W fizyce kwantowej stany trypletowe to stany wzbudzenia molekularnego o wyższej energii niż stany podstawowe, w których spiny elektronowe są równoległe, niezależne od energii. Termin ten

zwykle odnosi się do procesów obserwowanych w zjawisku termicznie opóźnionej fosforescencji.

Porównując wydajność TMCz-BO jako OLED emitera z innymi źródłami emisji prosiłbym o podanie wartości charakteryzujących ten emiter i odróżniających go od pozostałych dostępnych emiterów.

Inaczej niż konwencjonalne emitery Donor-Akceptor, TMCz-BO ukazuje kompleksowe zachowanie fotofizyczne charakteryzujące się:

- pięcioma współistniejącymi stanami wzbudzenia o bliskiej energii,
- wartościami sprzężenia spinowo-orbitalnego (SOC), będącego wewnętrzną interakcją relatywistyczną, która wiąże spin elektronu z jego pędem orbitalnym zależnymi od polarności rozpuszczalnika,
- drganiom cząsteczkowym silnie wpływającym na parametry elektroniczne w wyniku czego na wskaźnik międzysystemowy odwrócony ze stanu tripletowego z powrotem do stanu singletowego wzbudzenia. Najbardziej krytyczne wibracje zmieniają kąt dwuścienny pomiędzy donorem i akceptorem.

W przykładzie TMCz-BO, obecne rozumienie mechanizmu TADF w roztworach zostało wzbogacone przez model mieszanych dynamicznych stanów wzbudzenia. Dla amorficznych, bezpostaciowych powłok wywnioskowano, że najlepszą drogą do opisanie stanu mieszanego może być model SESM (statyczne mieszanie stanów wzbudzonych), zjawisko kwantowe, w którym dwa lub więcej stanów wzbudzonych atomów lub cząsteczek ulegają zmieszaniu w obecności zewnętrznego statycznego pola, który rozpatruje zahamowane struktury relaksacyjne i drgania cząsteczkowe w warunkach wysokiej lepkości. Podczas gdy te ustalenia korelują z wynikami dla różnych emiterów, stanowi to dalszą konieczność prowadzenia eksperymentalnych prac rozwojowych i technik modelowania w celu zbadania kompleksowych systemów zaawansowanych: stabilnych i wydajnych ciemnoniebieskich emiterów.

Tu chciałbym zapytać Doktoranta, jaki proponowałby kierunek badań w przyszłości biorąc pod uwagę dotychczasowe wyniki z użyciem odczynników o różnej polarności i lepkości.

Praca doktorska jest wynikiem systematycznej, zaplanowanej w drobiazgowy sposób pracy eksperymentalnej przeprowadzonej w Katedrze Chemii Fizycznej Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem dr hab. Karola Krzymińskiego, profesora UG w ścisłej współpracy z Instytutem Fizyki Doświadczalnej i promotorstwem pomocniczym dr hab. Illii Serdiuka, prof. UG . Napisana jest w języku angielskim bardzo poprawnie, w sposób przejrzysty. Praca napisana jest zrozumiałym, zwięzłym językiem, a zamieszczone tabele i ryciny odpowiednio w liczbie 9 i 19 prawidłowo dokumentują przebieg pracy badawczej na poszczególnych etapach.

Wnioski końcowe

Rozprawa została przygotowana z dużą starannością i dowodzi o bardzo dobrym przygotowaniu merytorycznym oraz tzw. wyczuciu badawczym Pana Magistra. Chciałbym podkreślić wysoką wartość merytoryczną przedłożonej pracy doktorskiej. Podjęcie się niniejszego tematu badawczego uważam za uzasadnione i niezwykle ważne z punktu widzenia aplikacyjnego. Postawione cele badawcze pracy doktorskiej zostały wykonane, a wyniki wnoszą znaczący wkład w rozwój badań, których celem jest poszukiwanie heterocyklicznych układów molekularnych wykazujących zjawisko foto- i chemiluminescencji. Przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska zatytułowana „Synthesis, spectroscopic analysis and exploration of applications for heterocyclic molecular systems exhibiting photo and chemiluminescence phenomena” spełnia warunki określone w art. 187 ust. 1-3 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r., z późniejszymi zmianami. Zatem wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego o przyjęcie niniejszej rozprawy i dopuszczenie mgr Vladyslava Ievtukhova do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne. Jednocześnie, biorąc pod uwagę jakość prowadzonych badań, ich stopień trudności oraz możliwości aplikacyjne wnoszę o wyróżnienie tej rozprawy.