

Kraków, 12.09.2023 r.

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr Darii Larowskiej-Zarych pt. „*Niekowalencyjna funkcjonalizacja tlenku grafenu barwnikami porfirynewymi*” wykonanej pod opieką naukową Prof. dr hab. Bronisława Marciniaka oraz dr hab. Anny Lewandowskiej-Andrałójć, prof. UAM

Niniejszą recenzję sporządzono w odpowiedzi na pismo Dziekana Wydziału Chemii UAM prof. dr. hab. Macieja Kubickiego w związku z prowadzeniem przewodu doktorskiego pani mgr Darii Larowskiej-Zarych i powierzeniem mi przez Radę Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne UAM roli recenzenta.

Materiały oparte na grafenie i tlenku grafenu przyciągają uwagę naukowców ze względu na ich unikalne właściwości optyczne, termiczne, mechaniczne i katalityczne. Do zastosowań o największym potencjale należy z pewnością zaliczyć projektowanie nowoczesnych źródeł światła i sieci energetycznych, sensorów optycznych i elektrochemicznych, otrzymywanie materiałów do oczyszczania wody, układów wykorzystywanych w optoelektronice czy szeroko rozumianej konwersji energii słonecznej. Warto również zwrócić uwagę na potencjał materiałów grafenowych w medycynie, obejmujący zarówno aspekty diagnostyczne, jak i terapeutyczne. Tlenek grafenu, jako potencjalny nośnik leków charakteryzuje się dużo lepszą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach biokompatybilnych oraz korzystniejszymi parametrami farmakokinetycznymi niż grafen. Niemniej jednak warto podkreślić, że właściwości antybakteryjne grafenu mogą przyczynić się do rozwiązania problemu wzrastającej oporności mikroorganizmów na antybiotyki. Opracowywane są zatem coraz efektywniejsze materiały na bazie grafenu/tlenku grafenu do zwalczania zlokalizowanych infekcji bakteryjnych oraz dezynfekcji ran.

Tą jakże aktualną tematyką badawczą zajmowała się pani mgr Daria Larowska-Zarych podczas przygotowania ocenianej rozprawy doktorskiej. Praca dotyczy ważnego i interdyscyplinarnego kierunku badań, a Doktorantka wykazała się znajomością zagadnień z zakresu chemii nanomateriałów, spektroskopii molekularnej i fotochemii. Recenzowana praca powstała na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. dr hab. Bronisława Marciniaka oraz dr hab. Anny Lewandowskiej-Andrałójć, prof. UAM. Tematyka podjętych przez Doktorantkę badań jest kontynuacją wieloletnich prac nad właściwościami spektroskopowymi, fotofizycznymi i



fotchemicznymi różnorodnych grup związków i materiałów, czyli tematyki, w której Prof. dr hab. Bronisław Marciniak jest uznanym autorytetem naukowym w kraju i za granicą oraz niekwestionowanym ekspertem w dziedzinie fotochemii.

Przedstawiona do recenzji dysertacja liczy 188 stron i została przygotowana w języku angielskim. Praca została napisana bardzo starannie i przejrzysto, poprawną angielszczyzną, a jej układ nie budzi zastrzeżeń. Składa się z 9 rozdziałów, przy czym dwa ostatnie rozdziały to spis publikacji i osiągnięć związanych bezpośrednio z doktoratem oraz spis cytowanej literatury (179 pozycji). Uzupełnienie pracy stanowią krótkie opisy procedur otrzymywania zredukowanego tlenku grafenu i materiałów hybrydowych na bazie tlenku grafenu jak również spisy tabel, rysunków i schematów. Tytuł rozprawy doktorskiej odpowiada zaprezentowanym w pracy wynikom badań, których cel i zakres tematyczny zostały jasno zdefiniowane, a zastosowana metodyka badań opisana poprawnie. Praca ma typowy dla opracowań z zakresu chemii fizycznej format i zawiera: i) zwięzłe zarysowanie motywacji podjętych badań; ii) wstęp literaturowy; iii) rozdział, w którym Doktorantka definiuje cele badań; iv) materiały i metody pomiarów stosowanych w pracy; v) rozdział poświęcony omówieniu wyników oraz ich analiza i dyskusja; vi) podsumowanie rozprawy i zwięzłe sformułowane wnioski; vii) streszczenia pracy w języku angielskim oraz polskim.

Główną koncepcją niniejszej pracy doktorskiej jest opracowanie nowych kompozytów zawierających tlenek grafenu/zredukowany tlenek grafenu i racjonalnie wybrane barwniki porfiryne oraz ocena wybranych właściwości spektroskopowych i fotochemicznych serii otrzymanych materiałów hybrydowych. Niewątpliwie zaletą badanych materiałów jest efektywna absorpcja fotonów z zakresu widzialnego oraz występowanie zjawiska fotoindukowanego przeniesienia elektronu ze wzbudzonej cząsteczki porfiryny na układy grafenowe, co otwiera możliwości ich szerokiego zastosowania. Ponadto celem przeprowadzonych badań była próba odpowiedzi na pytanie, w jaki sposób różnice w strukturze stosowanych do modyfikacji barwników wpływają na właściwości spektroskopowe i fotofizyczne otrzymanych nanohybryd warunkujące ich zastosowanie w procesach fotokatalitycznej degradacji barwników organicznych, fotowoltaice, a w przyszłości być może również w sztucznej fotosyntezie.

Część literaturowa została bardzo dobrze przygotowana. Autorka na początku przedstawia ogólne informacje na temat grafenu, tlenku grafenu (GO) i zredukowanego tlenku grafenu (rGO) oraz wymienia szereg możliwych aplikacji tych nanomateriałów. Następnie Doktorantka omawia metody funkcjonalizacji GO, nanokompozytów na bazie GO oraz możliwości modyfikowania jego powierzchni.



Kolejna część wstępu literaturowego zawiera omówienie budowy chemicznej, właściwości optycznych i fotochemicznych porfiryn oraz ich tendencji do agregacji, co ma istotne znaczenie w ich wykorzystaniu do funkcjonalizacji układów grafenowych. Następnie mgr Daria Larowska-Zarych koncentruje się na istocie modyfikacji tlenku grafenu barwnikami porfiryńowymi, zwracając szczególną uwagę na właściwości spektroskopowe i fotofizyczne otrzymanych układów hybrydowych, w tym próbę zgłębienia mechanizmów oddziaływania w stanach zbudzonych. Pokrótkie omówione są konsekwencje fotowzbudzenia materiałów, przy czym Doktorantka zwraca szczególną uwagę na znaczenie generowania małych cząsteczek takich jak H_2 , $O_2^{\cdot-}$ i HO^{\cdot} w kontekście badań fotokatalitycznych. Część ta jest została opracowana poprawnie, a skomplikowane zagadnienia wyjaśniono w sposób zwięzły i zrozumiały. Kierując się jedynie chęcią inspirującej dyskusji podczas obrony, pozwolę sobie w tym miejscu na drobne uwagi.

1. Uważam, że elektronowe widma absorpcyjne i emisyjne przedstawione na Rysunku 3 zaadoptowane z literatury, mogłyby być zastąpione widmami zarejestrowanymi samodzielnie przez Doktorantkę. Jeszcze ciekawiej byłoby, gdyby już na tym etapie pracy został omówiony wpływ modyfikacji strukturalnych na właściwości optyczne i fotofizyczne porfiryn. Wprawdzie w części eksperymentalnej Doktorantka poprawnie interpretuje zmiany w rejestrowanych widmach absorpcyjnych po wprowadzeniu jonów Zn^{2+} do liganda TMPyP, jednakowoż przedstawiony na Rysunku 4 model czterech orbitali molekularnych Goutermana wymaga wyjaśnień. Podczas obrony chciałbym usłyszeć jak zmienia się symetria układu po wprowadzeniu różnych jonów metali (nie tylko cynku, ale też żelaza, miedzi, manganu, palladu czy platyny) do pierścienia tetrapirołowego i jakie ma to wpływ na właściwości optyczne, fotofizyczne i fotochemiczne otrzymanych metaloporfiryn.
2. Dyskusja na temat obniżenia symetrii w strukturze porfiryny skłania do przemyśleń nad możliwościami otrzymywania chromoforów absorbujących nie tylko w zakresie widzialnym, ale również w bliskiej podczerwieni. Uważam, że otrzymanie materiałów absorbujących fotony NIR jest szczególnie interesujące w kontekście konwersji energii słonecznej czy sztucznej fotosyntezy, ale wiąże się też z szeregiem wyzwań. Chciałbym dopytać Doktorantkę o konsekwencję redukcji kolejnych pierścieni pirolowych porfiryn, a w szczególności jak takie z pozoru nieznaczące modyfikacje wpływają na właściwości optyczne, redoksowe i fotochemiczne otrzymanych chromoforów.



Reasumując uważam, że wstęp literaturowy jest świadectwem dobrego przygotowania teoretycznego Doktoranki do realizacji zróżnicowanych badań naukowych.

W rozdziale *Metody pomiarowe* opisano aparaturę pomiarową stosowaną do badań metodami elektronowej spektroskopii absorpcyjnej, czasowo-rozdzielczej spektroskopii emisyjnej, nanosekundowej laserowej fotolizy błyskowej, spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR) i spektroskopii ramanowskiej. Dodatkowo do charakterystyki części materiałów zastosowano analizę termogravimetryczną (TGA), mikroskopię sił atomowych i analizę elementarną. Uważam, że opis stosowanych metod spełnia swoją zasadniczą rolę, ponieważ z jednej strony jest swoistym przewodnikiem ułatwiającym wybór odpowiedniej techniki pomiarowej do realizacji skomplikowanych zadań badawczych, ale też zawiera niezbędne informacje umożliwiające odtworzenie warunków eksperymentalnych przez niezależnych badaczy. Na pochwałę zasługuje umiejętne zastosowanie w pracy doktorskiej wielu, skomplikowanych technik badawczych, co przekłada się na ogólną bardzo wysoką ocenę pracy.

Kolejny rozdział pracy czyli *Wyniki i Dyskusja* Autorka podzieliła na cztery główne części, w których kolejno omawia: i) właściwości samych materiałów grafenowych (tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu); ii) właściwości porfiryn kationowych (TMPyP oraz ZnTMPyP) oraz materiałów hybrydowych (TMPyP@GO oraz ZnTMPyP@GO); iii) właściwości materiałów hybrydowych uzyskanych z połączenia porfiryny nie posiadającej ładunku z tlenkiem grafenu (TAPP@GO) i zredukowanym tlenkiem grafenu (TAPP@rGO); iv) właściwości porfiryny anionowej (TSPP) i materiału hybrydowego (TSPP@GO). Autorka koncentrowała się przede wszystkim na badaniu możliwości wystąpienia procesu fotoindukowanego przeniesienia elektronu ze wzbudzonych cząsteczek barwników do powierzchni GO, jak również na określeniu siły oddziaływania cząsteczek porfiryny z materiałami grafenowymi. Przeprowadzone w ramach pracy badania bez wątpienia pozwoliły na lepsze zrozumienie zależności między strukturą porfiryn a charakterem interakcji z GO. Dla materiałów na bazie kationowych pochodnych wykonano eksperymenty fotokatalitycznej degradacji modelowego barwnika organicznego (Rodaminy B). Autorka wykazała, iż otrzymane materiały hybrydowe okazały się efektywniejszymi fotokatalizatorami niż niemodyfikowany tlenek grafenu, przy czym materiał ZnTMPyP@GO okazał się najbardziej skuteczny. Zgadzam się z postawioną hipotezą, iż cynkowa pochodna porfiryny charakteryzuje się większym powinowactwem do powierzchni GO, a dodatkowo obecność jonów Zn^{2+} może sprzyjać separacji ładunków w ZnTMPyP/GO.



W celu potwierdzenia tej hipotezy Autorka wykonała serię pomiarów fotoprądów, jednakowoż podeszła do tych wyników z dużą ostrożnością. Z jednej strony należy pochwalić taki sceptycyzm, gdyż nie należy wyciągać zbyt daleko idących wniosków na podstawie kilku eksperymentów, z drugiej zaś strony dyskusja tej części pozostawia poczucie pewnego niedosytu. Wyniki te mogą jednak zostać potraktowane jako zapowiedź dalszych, bardziej pogłębionych i kompleksowych badań mechanistycznych.

Autorka zaproponowała mechanizm fotokatalitycznej degradacji Rodaminy (Schemat 9), zgodnie z którym dochodzi do generowania reaktywnych form tlenu będących produktami fotoindukowanego przeniesienia elektronu ze wzbudzonego stanu singletowego cząsteczki porfiryny do powierzchni GO. Przy czym rozważane są dwa mechanizmy: zarówno redukcja ditlenu, jak też utlenianie cząsteczki wody. Czy rzeczywiście w przypadku badanych materiałów obie ścieżki są prawdopodobne? Jednocześnie Autorka wyklucza powstawanie tlenu singletowego. Zgadzam się z argumentacją zawartą w pracy, jednak dociekliwość naukowa podpowiadałaby mi rozszerzenie badań o detekcję różnych ROS w układach homo- i heterogenicznych. Rzeczywiście większość porfiryn po wzbudzeniu generuje tlen singletowy w wyniku bezpośredniego przekazania energii ze wzbudzanego stanu trypletowego porfiryny na cząsteczkę ditlenu. Istnieją jednak doniesienia literaturowe o możliwości generowania $^1\text{O}_2$ przez modyfikowane półprzewodniki szerokopasmowe (np. TiO_2) nie zakładające istnienia indywiduów we wzbudzonym stanie trypletowym.

Podczas obrony chciałbym dowiedzieć się czy Doktorantka spotkała się w literaturze z charakterystyką materiałów na bazie modyfikowanego tlenku grafenu, które po wzbudzeniu prowadziłyby do generowania zarówno wolnych rodników jak i tlenu singletowego? Ponadto chciałbym zapytać o metody detekcji ROS, które Autorka mogłaby wykorzystać w badaniach, poszerzając tym samym i tak bogaty zestaw technik pomiarowych.

W podsumowaniu pracy Autorka podejmuje udaną próbę zebrania i usystematyzowania najważniejszych wyników i wniosków zawartych w dysertacji, a wskazane efekty Jej pracy jednoznacznie dowodzą pełnej realizacji założonych wstępnie celów. Ten szczególnie istotny opis został przygotowany bardzo zwięźle i poprawnie merytorycznie, co jednoznacznie dowodzi zdobycia przez Doktorantkę umiejętności samodzielnego prowadzenia badań naukowych oraz prezentacji uzyskanych wyników.



Na wyróżnienie zasługuje fakt, iż wyniki wchodzące w zakres rozprawy opublikowano w postaci trzech oryginalnych artykułów w bardzo dobrych specjalistycznych czasopismach naukowych (*Scientific Reports, J. Phys. Chem. C, ChemPhysChem*). Ponadto Doktorantka jest autorką czterech publikacji niezwiązanych z tematyką doktoratu (*Crystal Growth and Design, J. Phys. Chem. C*, dwie prace w *CrystEngComm*). Doktorantka systematycznie rozszerza zakres swoich zainteresowań naukowych i z powodzeniem prezentuje wyniki badań na konferencjach naukowych (11 prezentacji). Wysoko oceniam Jej umiejętność nawiązywania kontaktów naukowych, czego odzwierciedleniem są udokumentowane wyjazdy do Niemiec (Friedrich-Alexander-Universitat Erlangen), USA (University of Notre Dame) i Francji (Institut de Science et d'Ingénierie, Strasbourg). Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, iż siedem wymienionych publikacji o sumarycznym współczynniku oddziaływania $IF=26,871$, doczekało się 122 cytowań (H-indeks 6). Biorąc pod uwagę wiek Doktorantki oraz etap rozwoju kariery naukowej przytaczane dane uważam za ponadprzeciętne. Ze swojej strony pragnę pogratulować Autorce i życzyć, aby kontynuowała prowadzenie badań na równie wysokim poziomie, a z pewnością znajdzie się w przyszłości w gronie wybitnych młodych naukowców.

Podsumowując uważam, że recenzowana rozprawa jest dobrze przemyślana i przygotowana, zawiera elementy nowości naukowej i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Jestem pod dużym wrażeniem szerokiego zakresu przeprowadzonych badań i umiejętności rozwiązywania skomplikowanych problemów naukowych w zakresie interdyscyplinarnej tematyki. Doktorantka wykazała się znajomością licznych technik badawczych, umiejętnością poprawnego formułowania celów pracy, hipotez i wniosków oraz samodzielnością w prowadzeniu badań.

Przedstawione przeze mnie uwagi krytyczne są zaproszeniem do dyskusji podczas obrony, a nie wytknięciem błędów merytorycznych wpływających na końcową bardzo dobrą ocenę pracy. Ponadto część z postawionych przeze mnie pytań można potraktować jako sugestię do podjęcia dalszych badań w celu głębszego zrozumienia opisanych procesów i wyjaśnienia mechanizmów fotochemicznych. Praca od strony językowej i redakcyjnej jest również bardzo dobrze przygotowana i czytało się ją z prawdziwą przyjemnością.

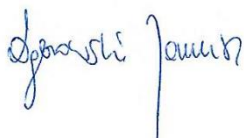
Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska pani mgr Darii Larowskiej-Zarych pod tytułem "*Niekowalencyjna funkcjonalizacja tlenku grafenu barwnikami porfirynewymi*" bez wątpienia spełnia wszystkie ustawowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim, zgodnie z obowiązującą Ustawą dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce oraz późniejszymi zmianami w tym zakresie. W związku z tym wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w

Poznaniu o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Uzasadnienie wniosku

Po zapoznaniu się z treścią nadesłanego Zarządzenia nr 3/2021 Dziekana Wydziału Chemii UAM z dnia 21 czerwca 2021 roku w sprawie procedury przyznawania wyróżnienia rozpraw doktorskich na Wydziale Chemii UAM, stwierdzam, iż recenzowana praca spełnia wszystkie z przedstawionych kryteriów. Ponadto, badania naukowe opisane w dysertacji stanowią istotny wkład w rozwój chemii materiałów, fotochemii i spektroskopii molekularnej, a w szczególności w zagadnienia dotyczące projektowania, otrzymywania i charakterystyki nowych materiałów hybrydowych zawierających układy porfirynowe. Przeprowadzona w pracy dojrzała analiza właściwości badanych układów została poparta wynikami otrzymanymi za pomocą szerokiej gamy metod eksperymentalnych. W uzasadnieniu mojego wniosku pragnę dodać, że recenzowana dysertacja została napisana bardzo starannie poprawnym naukowo językiem angielskim. Sposób przedstawienia głównych celów pracy doktorskiej oraz analiza otrzymanych wyników świadczy o samodzielności Kandydatki i Jej dojrzałości naukowej. Ponadto uważam, że przedstawione w pracy wyniki mają charakter rozwojowy i aplikacyjny. Również całkowity dorobek Doktorantki (7 publikacji o łącznym IF~27, 122 cytowania, H-indeks 6), aktywność naukowa w zagranicznych jednostkach naukowych oraz prezentowanie wyników badań na licznych konferencjach krajowych i międzynarodowych zasługują na wyróżnienie.

Łączę wyrazy szacunku,



Dr hab. Janusz M. Dąbrowski, prof. UJ