



**prof. dr hab. Wojciech Macyk**  
Grupa Fotokatalizy  
Zakład Chemii Nieorganicznej  
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński  
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków  
✉ macyk@chemia.uj.edu.pl  
☎ (+48)126862494  
🌐 www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

---

Kraków, 1.6.2026

## **Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Naisargi Sharadkumar Varma pt. „Novel flavin derivatives: synthesis, photoredox catalysis and photophysical insights”**

Reakcje fotochemiczne i fotokatalityczne z udziałem związków organicznych od wielu lat stanowią jeden z najbardziej aktywnie rozwijanych kierunków badań w chemii. Szczególne zainteresowanie budzą układy pozwalające wykorzystywać światło widzialne do prowadzenia selektywnych procesów utleniania i redukcji, najlepiej bez konieczności stosowania metali szlachetnych lub silnie obciążających środowisko reagentów. W tym kontekście pochodne flawin zajmują miejsce szczególne. Z jednej strony są to związki inspirowane naturalnymi kofaktorami uczestniczącymi w licznych procesach biologicznych, z drugiej zaś – układy o bardzo bogatej fotochemii, obejmującej fluorescencję, przejścia międzysystemowe, generację tlenu singletowego, procesy przeniesienia elektronu i reakcje rodnikowe. Racjonalne modyfikowanie szkieletu flawinowego, prowadzące do dostrojenia właściwości absorpcyjnych, redoksowych, fotostabilności oraz preferowanego mechanizmu reakcji, jest więc zagadnieniem ważnym zarówno z punktu widzenia chemii podstawowej, jak i potencjalnych zastosowań syntetycznych, biologicznych i materiałowych.

Tematykę tę podjęła Pani mgr Naisargi Sharadkumar Varma, przedstawiając rozprawę doktorską pt. „Novel flavin derivatives: synthesis, photoredox catalysis and photophysical insights” („Nowe pochodne flawiny: synteza, kataliza fotoredoks i badania fotofizyczne”). Praca została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Zakładzie Spektroskopii i Magnetyzmu, pod kierunkiem prof. dr hab. Marka Sikorskiego oraz dr hab. Tomasza Pędzińskiego, prof. UAM. Rozprawa została przygotowana w języku angielskim jako zbiór sześciu tematycznie spójnych publikacji naukowych, poprzedzonych wprowadzeniem literaturowym, opisem celów badawczych, metodyki oraz omówieniem wyników. Taka forma rozprawy jest w pełni uzasadniona, ponieważ wyniki badań Doktorantki zostały już poddane zewnętrznej ocenie recenzenckiej i opublikowane w czasopiśmie o międzynarodowym zasięgu.

Rozprawa ma strukturę typową dla rozprawy bazującej na opublikowanych artykułach. Po streszczeniu w języku angielskim i polskim Autorka przedstawia wykaz skrótów, rozdział wprowadzający, opis metod i aparatury, cele badawcze, omówienie sześciu publikacji stanowiących rdzeń rozprawy, podsumowanie, spis literatury, wykazy rysunków i tabel, listę osiągnięć naukowych, deklaracje wkładu autorskiego oraz przedruki publikacji. W części

---

wprowadzającej omówiono historię odkrycia ryboflawiny, strukturę i właściwości spektroskopowe, fotofizyczne i fotochemiczne głównych klas związków flawinowych, w tym izoalloksazyn, alloksazyn, 5-deazaizoalloksazyn i 5-deazaalloksazyn, a także właściwości soli izoalloksazyniowych i alloksazyniowych. Autorka konsekwentnie prowadzi czytelnika od podstaw chemii flawin do ich współczesnych zastosowań w fotokatalizie.

Za wartościowe uważam szczególnie zestawienia właściwości spektroskopowych i fotofizycznych różnych rodzin flawin. Tabele obejmujące położenia pasm absorpcji i emisji, wydajności fluorescencji, czasy życia stanów wzbudzonych, stałe radiacyjne i nieradiacyjne oraz wydajności generowania tlenu singletowego stanowią dobre tło dla późniejszej dyskusji wyników własnych. Tego typu uporządkowanie literatury jest przydatne, ponieważ pozwala dostrzec, w jaki sposób niewielkie zmiany strukturalne, takie jak metylowanie wybranych pozycji pierścienia lub zastąpienie atomu azotu grupą metinową, wpływają na właściwości fotochemiczne tych związków.

Rozdział dotyczący metodyki badań obejmuje opis stosowanych technik spektroskopowych, w tym pomiarów absorpcji UV-Vis, fluorescencji, czasowo skorelowanego zliczania pojedynczych fotonów (TCSPC), bezpośredniej detekcji fosforescencji tlenu singletowego przy 1270 nm oraz laserowej fotolizy błyskowej (LFP). Dobór tych metod jest bardzo dobrze uzasadniony zakresem pracy. Połączenie pomiarów stacjonarnych i czasowo-rozdzielczych pozwoliło Doktorantce przejść od prostego opisu widm do interpretacji mechanizmów dezaktywacji stanów wzbudzonych, udziału stanów trypletowych, generacji tlenu singletowego oraz procesów przeniesienia elektronu.

Mam jednocześnie drobną uwagę dotyczącą tej części rozprawy. Opisy podstaw działania niektórych technik są miejscami dość podręcznikowe i mogłyby zostać skrócone. W rozprawie doktorskiej, szczególnie przygotowanej jako zbiór publikacji, bardziej wartościowe byłoby zaakcentowanie ograniczeń poszczególnych technik, sposobu kontroli błędów pomiarowych, kryteriów wiarygodności wyznaczania wydajności kwantowych i czasów życia. Nie zmienia to jednak faktu, że warsztat badawczy wykorzystany w pracy oceniam jako adekwatny do postawionych celów.

Głównym celem rozprawy było opracowanie i zbadanie nowych pochodnych flawin jako układów o kontrolowanych właściwościach fotofizycznych, fotochemicznych i fotokatalitycznych. Cel ten został rozbity na kilka zadań szczegółowych: określenie właściwości absorpcyjnych i emisyjnych blisko stu pochodnych, wyznaczenie wydajności fluorescencji i czasów życia stanów wzbudzonych, badanie przejściowych form reaktywnych metodą LFP, ilościowe określenie wydajności generacji tlenu singletowego, syntezę wybranych pochodnych flawin oraz wykorzystanie danych spektroskopowych do interpretacji mechanizmów reakcji fotokatalitycznych. Jest to zakres bardzo szeroki, wymagający zarówno kompetencji z zakresu syntezy organicznej, jak i zaawansowanej spektroskopii molekularnej.

Na podstawie lektury rozprawy można stwierdzić, że Doktorantka nie ograniczyła się do wykonania rutynowej charakterystyki związków. Najważniejszym elementem pracy jest próba powiązania struktury chemicznej z konkretną funkcją fotochemiczną: albo z generacją tlenu singletowego, albo z preferowaniem procesów transferu elektronu, albo z uzyskaniem

---

bardzo silnych właściwości redukcyjnych w układach działających według mechanizmu conPET. Właśnie to przejście od charakterystyki do projektowania funkcji uważam za jedną z głównych zalet rozprawy.

Rozprawa oparta jest na sześciu publikacjach naukowych:

1. M. Čubiňák, N. Varma, P. Oeser, A. Pokluda, T. Pavlovska, R. Cibulka, M. Sikorski, T. Tobrman, „Tuning the photophysical properties of flavins by attaching an aryl moiety via direct C-C bond coupling”, *Journal of Organic Chemistry* 88 (2023) 218–229.
2. A. Golczak, D. Prukała, E. Sikorska, M. Gierszewski, V. Cherkas, D. Kwiatek, A. Kubiak, N. Varma, T. Pędziński, S. Murphree, R. Cibulka, L. Mrówczyńska, J. L. Kolanowski, M. Sikorski, „Tetramethylalloxazines as efficient singlet oxygen photosensitizers and potential redox-sensitive agents”, *Scientific Reports* 13 (2023) 13426.
3. I. Weisheitelová, N. Varma, J. Chudoba, G. Burdziński, M. Sikorski, R. Cibulka, „Catalyst-free aerobic photooxidation of sensitive benzylic alcohols with chemoselectivity controlled using DMSO as the solvent”, *Green Chemistry* 26 (2024) 4880–4887.
4. S. Niziński, N. Varma, M. Sikorski, T. Tobrman, E. Svobodová, R. Cibulka, M. F. Rode, G. Burdziński, „Fast singlet excited-state deactivation pathway of flavin with a trimethoxyphenyl derivative”, *Scientific Reports* 14 (2024) 24375.
5. D. Prukała, E. Zubova, E. Svobodová, L. Šimková, N. Varma, J. Chudoba, J. Ludvík, G. Burdziński, I. Gulaczyk, M. Sikorski, R. Cibulka, „Introduction of flavin anions into photoredox catalysis: acid-base equilibria of lumichrome allow photoreductions with an anion of an elusive 10-unsubstituted isoalloxazine”, *Chemical Science* 16 (2025) 11255–11263.
6. I. Weisheitelová, N. Varma, L. Šimková, J. Chudoba, T. Pavlovska, I. Gulaczyk, G. Burdziński, J. Ludvík, M. Sikorski, R. Cibulka, „Deazaalloxazines – flavin derivatives that provide reductive photoredox catalysis with inert substrates”, *Chemistry – A European Journal* 31 (2025) e202502897.

Czasopisma, w których ukazały się te prace, reprezentują dobry i bardzo dobry poziom. Prace są wieloautorskie, co jest naturalne przy badaniach łączących syntezę, spektroskopię stacjonarną i czasowo-rozdzielczą, obliczenia teoretyczne oraz testy katalityczne. Deklaracje wkładu autorskiego wskazują jednak, że Doktorantka była odpowiedzialna za istotną część pomiarów fotofizycznych, analizę danych, przygotowanie tabel i rysunków, udział w opracowaniu manuskryptów, a w wybranych pracach także za syntezę i ocenę aktywności katalitycznej pochodnych deazaalloksazyny.

Pierwsza z prac stanowiących podstawę rozprawy dotyczyła funkcjonalizacji rdzenia flawinowego poprzez tworzenie wiązań C–C z podstawnikami aryłowymi. Zastosowanie reakcji sprzęgania Suzuki do bromowanych pochodnych izoalloksazyny, alloksazyny i deazaizoalloksazyny umożliwiło otrzymanie serii związków o zmodyfikowanych właściwościach spektralnych. Uważam ten wynik za bardzo istotny, ponieważ w fotokatalizie organicznej oprócz obecności aktywnego centrum redoksoowego ważne jest dopasowanie widma absorpcji do źródła światła oraz ograniczenie niepożądanych ścieżek dezaktywacji. Wprowadzenie podstawników arylowych powoduje przesunięcie batochromowe, w niektórych przypadkach sięgające  $3100\text{ cm}^{-1}$  dla przejścia  $S_0 \rightarrow S_1$ . Taka zmiana zwiększa potencjalną użyteczność tych pochodnych jako fotokatalizatorów aktywowanych światłem widzialnym. Drugim ważnym wynikiem było ograniczenie wydajności generowania tlenu singletowego dla

wielu badanych pochodnych. Jest to szczególnie cenne w przypadku projektowania katalizatorów mających działać według mechanizmu typu I, czyli przez przeniesienie elektronu, a nie według mechanizmu typu II prowadzącego do reakcji tlenu singletowego. W praktyce oznacza to możliwość zmniejszenia udziału reakcji ubocznych typowych dla silnych fotosensybilizatorów tlenu singletowego. Za mocną stronę tej pracy uważam zestawienie syntezy, właściwości fotofizycznych i interpretacji mechanizmów procesów. Nie chodziło jedynie o przygotowanie kolejnych pochodnych, ale o pokazanie, że określony rodzaj modyfikacji strukturalnej może w przewidywalny sposób zmieniać funkcję fotochemiczną związku. Taki sposób prowadzenia badań jest podstawą racjonalnego projektowania fotokatalizatorów.

Druga publikacja dotyczyła rodziny tetrametyloaloksazyn. W pewnym sensie stanowi ona interesujące przeciwieństwo pierwszej pracy. O ile w przypadku arylowanych pochodnych flawin dążono do ograniczenia generowania tlenu singletowego, o tyle tetrametyloaloksazyny okazały się bardzo wydajnymi fotosensybilizatorami  $^1\text{O}_2$ . Uzyskane wartości wydajności kwantowej generacji tlenu singletowego, dochodzące do 0,98, należy uznać za znakomite. Wskazują one, że odpowiednio podstawione aloksazyny mogą niemal ilościowo przekształcać energię wzbudzenia w tą reaktywną formę tlenu. Praca poszerza fundamentalną wiedzę o zależności pomiędzy strukturą aloksazyn a efektywnością przejścia międzysystemowego i populacją stanów trypletowych. Ponadto wskazuje na potencjalne zastosowania w procesach fotoutleniania, terapii fotodynamicznej, a także w projektowaniu sond lub układów wrażliwych na stan redoks środowiska biologicznego. Przejście od badań fotofizycznych do zastosowań biologicznych wymagałoby dodatkowych testów stabilności, toksyczności, lokalizacji komórkowej i selektywności działania, niemniej już sama identyfikacja tak wydajnych organicznych fotosensybilizatorów jest bardzo wartościowym wynikiem.

Trzecia publikacja pokazuje nieco inny aspekt fotochemii organicznej. Badania dotyczyły łagodnego, aerobowego fotoutleniania wrażliwych alkoholi benzyłowych z wykorzystaniem tlenu cząsteczkowego i światła widzialnego, bez dodatku katalizatora. Najważniejszym elementem tej pracy jest wykazanie, że DMSO może pełnić rolę kontrolującą chemoselektywność procesu. Rozpuszczalnik ten reaguje z tlenem singletowym, tworząc dimetylosulfon, co skraca czas życia  $^1\text{O}_2$  do około 8,4  $\mu\text{s}$ . W efekcie produkt reakcji, keton, jest chroniony przed dalszym, niepożądanym utlenianiem. W pracy wykorzystano kontrolowane wygaszanie tlenu singletowego jako narzędzie do zwiększenia selektywności. Takie podejście może być ważne w wielu innych procesach fotoutleniania, w których nadmierna reaktywność tlenu singletowego prowadzi do degradacji produktów. W moim odczuciu praca ta jednak nie w pełni wpisuje się w tematykę doktoratu.

Czwarta publikacja ma charakter bardziej fundamentalny. Dotyczy pochodnej izoaloksazyny zawierającej podstawnik 3,4,5-trimetoksyfenylowy w pozycji 7. Dla typowych flawin obserwuje się zwykle stosunkowo efektywną fluorescencję, populację stanów trypletowych oraz generację tlenu singletowego. W badanym przypadku stwierdzono natomiast bardzo słabą fluorescencję, brak efektywnego tworzenia stanu trypletowego i brak generacji tlenu singletowego. Wyniki pomiarów czasowo-rozdzielczych i obliczeń teoretycznych

---

pozwołyły zaproponować bardzo szybką, nieradiacyjną ścieżkę dezaktywacji stanu singletowego, obejmującą przejście  $^1(\pi, \pi^*) \rightarrow ^1(n, \pi^*) \rightarrow S_0$ , zachodzącą w czasie około 15 ps. Jest to ciekawy przykład pokazujący, że odpowiednia modyfikacja struktury flawiny może niemal całkowicie zmienić jej fotochemię. Związek, który formalnie należy do rodziny dobrze znanych chromoforów generujących stany trypletowe i tlen singletowy, może zostać przekształcony w układ bardzo szybko rozpraszający energię wzbudzenia bez emisji i bez udziału tlenu singletowego. Wynik ten ma znaczenie poznawcze, ale może też inspirować projektowanie układów, w których pożądana jest konwersja energii światła w ciepło albo wygaszenie reaktywności fotochemicznej.

Piąta publikacja jest jedną z ważniejszych części rozprawy. Dotyczy ona wykorzystania równowag kwas-zasada lumichromu do otrzymania anionu izoalloksazyny, który może działać jako silny fotoreduktor. Flawiny są bardzo dobrze znane jako fotokatalizatory procesów utleniających, natomiast ich zastosowanie w reakcjach fotoredukcji jest trudniejsze ze względu na ograniczoną trwałość form rodnikowych i niekorzystne właściwości absorpcyjne w pełni zredukowanych form. W pracy pokazano, że 3-metylolumichrom może zostać przekształcony w odpowiedni anion przy użyciu octanu tetrabutylamoniumowego w acetonitrylu. Deprotonacja prowadzi do znaczącej zmiany widma absorpcji – pojawienia się pasma przy około 447 nm – oraz przesunięcia emisji do około 534 nm. Czas życia fluorescencji anionu wynosi około 8 ns, czyli znacznie więcej niż dla wyjściowego lumichromu. Po wzbudzeniu anion osiąga bardzo silne właściwości redukcyjne, z oszacowanym potencjałem redoks stanu wzbudzonego około  $-1,50$  V względem SCE. Pozwala to prowadzić redukcyjną dehalogenację bromoarenów oraz reakcje sprzęgania C–P. Szczególnie interesujący jest fakt, że reakcje te zachodzą skutecznie nawet w obecności powietrza, co jest nietypowe dla wielu układów redukcyjnej fotokatalizy, zwykle silnie wrażliwych na tlen. Pomiar wygaszania fluorescencji i wygaszania stanów trypletowych pozwolił wykazać, że aktywną formą jest singletowy stan wzbudzony anionu izoalloksazyny. Jest to ciekawy wynik, ponieważ wiele fotoreakcji flawin obejmuje ich stany trypletowe. Analiza Sterna-Volmera i wyznaczone stałe szybkości wygaszania dla różnych arylobromków dostarczają przekonujących argumentów za mechanizmem przeniesienia elektronu ze wzbudzonego anionu na substrat.

Szósta publikacja jest, moim zdaniem, najważniejszym osiągnięciem całej rozprawy. Dotyczy ona 5-dezaalloksazyn, czyli rodziny związków dotychczas znacznie słabiej zbadanej w kontekście fotokatalizy niż klasyczne flawiny czy 5-dezaflawiny. Autorzy opracowali trzy strategie syntezy pochodnych różniących się podstawnikiem w pozycji 5: formylację Vilsmeiera-Haacka anilinouracyli dla pochodnych niepodstawionych, reakcję trójskładnikową aniliny, aldehydu aromatycznego i kwasu barbiturowego dla pochodnych 5-arylowych oraz trifluoroacetylację anilinouracyli z następującą kondensacją dla pochodnych 5-trifluorometylowych. Tak szeroki zakres syntetyczny umożliwił otrzymanie biblioteki związków o zróżnicowanych właściwościach elektronowych. Wybrano z niej 32 pochodne do szczegółowej charakterystyki fotofizycznej i fotochemicznej. Badania czasowo rozdzielcze wykazały obecność mikrosekundowych stanów trypletowych w DMF, efektywnie wygaszanych przez tlen. Przykładowo, czas życia stanu trypletowego zmniejszył się z około

32  $\mu$ s w atmosferze argonu do około 800 ns w roztworze pozostającym w równowadze z powietrzem. Dane te wskazują na możliwość zaangażowania stanów trypletowych w pierwszy etap fotoindukowanego przeniesienia elektronu z donora, takiego jak DIPEA. W porównaniu z izomerycznymi 5-deazaflawinami, 5-dezaalloksazyny wykazują generalnie przesunięcie hipsochromowe absorpcji i emisji, co mogłoby być pewnym ograniczeniem dla zastosowań fotokatalitycznych. Autorzy pokazali jednak, że właściwości absorpcyjne można modyfikować przez odpowiedni dobór podstawników w pozycjach 5, 7 i 8. Grupy  $-CF_3$  powodują przesunięcie batochromowe, natomiast grupy aryłowe powodują przesunięcie hipsochromowe. Najbardziej praktyczne okazały się jednak pochodne 7,8-dimetoksy-5-aryłowe, zwłaszcza związek oznaczony jako 5.8, łączące dobrą absorpcję w zakresie użytecznym dla diod 400 nm, wysoką fotostabilność i dużą aktywność fotokatalityczną.

Największą wartością tej pracy jest wykazanie, że 5-dezaalloksazyny mogą działać według mechanizmu conPET (*consecutive photoinduced electron transfer*, przetłumaczony przez Autorkę niepoprawnie jako „kolejny mechanizm fotoindukowanego przeniesienia elektronu”), generując wyjątkowo silnie redukujące anionorodniki o oszacowanym potencjale stanu wzbudzonego około  $-3,3$  V względem SCE. Tak silne właściwości redukcyjne pozwalają aktywować bardzo trwałe wiązania, w tym wiązania C–F w fluoroarenach. Jest to chyba jeden z najtrudniejszych kierunków redukcyjnej fotokatalizy organicznej. Dodatkowo wykazano zastosowanie tych katalizatorów w redukcyjnym aryłowaniu trimetoksyfosfanu oraz w desulfonylacji sulfonamidów.

Bardzo ważna jest także analiza fotostabilności. Aktywność katalityczna została powiązana z trwałością związków w warunkach 16-godzinnej naświetlania diodami 400 nm. Najbardziej stabilne były pochodne 7,8-dimetoksy- i 7,8-dimetylo-5-aryłowe oraz pochodna niepodstawiona, natomiast pochodne 7-metoksy- i 5- $CF_3$  ulegały wyraźniejszej degradacji. Stwierdzenie, że 5-dezaalloksazyny są znacząco bardziej fotostabilne niż odpowiednie 5-deazaflawiny, ma duże znaczenie praktyczne. W fotokatalizie bardzo silna reaktywność redukcyjna jest użyteczna tylko wtedy, gdy katalizator nie ulega szybkiej autodegradacji. W deklaracji wkładu Doktorantka wskazuje, że syntetyzowała pochodne 5-heteroaryłowe, oceniała ich aktywność fotokatalityczną, wykonała pomiary fotofizyczne, analizę i interpretację danych, charakterystykę spektralną, rozwijała metodykę oraz przygotowała wstępny projekt manuskryptu. Jest to wkład bardzo znaczący, obejmujący zarówno pracę eksperymentalną, jak i interpretacyjną.

Zestawienie osiągnięć naukowych wskazuje na aktywność Doktorantki wykraczającą poza same publikacje wchodzące w skład rozprawy. W wykazie znajdują się dodatkowe dwie prace opublikowane w *Scientific Reports* i *Journal of Functional Biomaterials*. Warto podkreślić, że publikacje stanowiące podstawę rozprawy ukazały się w latach 2023–2025, a zatem reprezentują aktualny i konsekwentnie realizowany program badawczy. Doktorantka prezentowała wyniki na licznych konferencjach międzynarodowych i krajowych, w tym na konferencjach poświęconych fotochemii i pochodnym flawin. Świadczy to o jej aktywnym udziale w środowisku naukowym i o umiejętności komunikowania wyników badań.

Nie sposób pominąć faktu, że badania wymagały współpracy z kilkoma grupami badawczymi, w tym z zespołem prof. Radka Cibulki z Pragi oraz specjalistami zajmującymi się zaawansowaną spektroskopią czasowo-rozdzielczą. Współpraca ta nie osłabia wartości indywidualnego wkładu Doktorantki, lecz przeciwnie – pokazuje, że potrafiła funkcjonować w środowisku interdyscyplinarnym, w którym synteza, spektroskopia, obliczenia i kataliza są ze sobą ściśle powiązane.

Moja ocena rozprawy jest bardzo pozytywna. Nie oznacza to jednak, że praca nie prowokuje pytań i komentarzy. Część z nich ma charakter dyskusyjny i wynika raczej z zainteresowania przedstawionymi wynikami niż z zasadniczych zastrzeżeń do rozprawy.

1. W rozprawie konsekwentnie akcentowana jest konkurencja między mechanizmami typu I i typu II. Czy dla badanych rodzin związków można zaproponować bardziej ilościowy parametr pozwalający przewidywać, kiedy obniżenie wydajności generowania tlenu singletowego rzeczywiście przekłada się na wzrost efektywności przeniesienia elektronu?
2. W przypadku pracy 3 bardzo ciekawa jest rola DMSO jako wygaszacza tlenu singletowego i czynnika poprawiającego chemoselektywność. Czy podobny efekt badano dla innych rozpuszczalników lub dodatków zdolnych do selektywnego skracania czasu życia  $^1\text{O}_2$ ? Czy strategia ta ma charakter ogólny, czy jest ograniczona do konkretnej klasy alkoholi benzytowych?
3. W pracy 4 zaproponowano bardzo szybki singletowy kanał dezaktywacji wynikający z obecności podstawnika trimetoksyfenyloвого. Czy efekt ten można przypisać samym właściwościom elektronodonorowym podstawnika arylowego, czy istotne jest również jego położenie, geometria lub możliwość sprzężenia z rdzeniem flawinowym?
4. W pracy 5 wykazano, że fotoredukcja z udziałem anionu izoalloksazyny przebiega przez singletowy stan wzbudzony. Czy w warunkach fotokatalitycznych, szczególnie przy wyższych stężeniach substratów i donorów elektronów, można całkowicie wykluczyć udział innych ścieżek ubocznych związanych na przykład z formami rodnikowymi?
5. Aktywność katalityczna pochodnych 5-dezaalloksazyny koreluje z fotostabilnością. Czy można wskazać element strukturalny odpowiedzialny za większą odporność 5-dezaalloksazyn względem 5-dezaflawin? Czy jest to przede wszystkim efekt elektronowy, czy również konsekwencja innego rozmieszczenia reaktywnych centrów w stanie wzbudzonym lub w anionorodniku?
6. W kilku miejscach rozprawy można byłoby nieco wyraźniej oddzielić wyniki uzyskane bezpośrednio przez Doktorantkę od wyników uzyskanych przez współautorów. Deklaracje wkładu autorskiego są szczegółowe, ale w samym omówieniu wyników jeszcze mocniejsze akcentowanie osobistego wkładu ułatwiłoby czytelnikowi ocenę indywidualnego dorobku Doktorantki.

Przedstawione uwagi i pytania mają charakter dyskusyjny. Nie podważają one wartości naukowej rozprawy, lecz wskazują kierunki, w których można dalej rozwijać zaprezentowane badania.

---

Przedstawiona rozprawa doktorska jest bardzo wartościowym opracowaniem naukowym. Jej największą zaletą jest spójne (z wątpliwościami dotyczącymi publikacji 3) połączenie kilku poziomów badań: projektowania i syntezy nowych pochodnych flawin, szczegółowej charakterystyki fotofizycznej, analizy mechanizmów dezaktywacji stanów wzbudzonych oraz zastosowań w fotokatalizie utleniającej i redukcyjnej. Doktorantka wykazała się bardzo dobrą znajomością chemii flawin, swobodą w interpretacji danych spektroskopowych oraz umiejętnością korelowania właściwości fizykochemicznych z funkcją fotokatalityczną.

Za najważniejsze osiągnięcia rozprawy uważam: opracowanie i wykorzystanie strategii funkcjonalizacji rdzenia flawinowego pozwalającej dostrajać absorpcję i wydajność generowania tlenu singletowego; identyfikację tetrametyloaloksazyn jako bardzo wydajnych fotosensybilizatorów tlenu singletowego; pokazanie możliwości kontrolowania chemoselektywności fotoutleniania przez wygaszanie  $^1\text{O}_2$  w DMSO; wyjaśnienie nietypowej, ultraszybkiej singletowej ścieżki dezaktywacji trimetoksyfenylowej pochodnej flawiny; wprowadzenie anionu izoaloksazyny do redukcyjnej fotokatalizy oraz, przede wszystkim, rozwinięcie chemii 5-dezaaloksazyn jako bardzo silnych i fotostabilnych fotokatalizatorów redukcyjnych zdolnych do aktywacji wyjątkowo inertnych substratów.

Wyniki badań zostały opublikowane w sześciu recenzowanych artykułach, w dobrych i bardzo dobrych czasopismach naukowych. Prace te tworzą logiczną całość i jasno pokazują rozwój programu badawczego: od modyfikacji struktury flawin, przez kontrolę losów stanów wzbudzonych, po zastosowania w wymagających reakcjach fotoredoks. W mojej ocenie rozprawa wnosi istotny wkład w chemię flawin, fotochemię organiczną i katalizę fotoredoks.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Naisargi Sharadkumar Varma pt. „Novel flavin derivatives: synthesis, photoredox catalysis and photophysical insights” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Wnoszę zatem o dopuszczenie Pani mgr Naisargi Sharadkumar Varma do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy rozprawy, bardzo dobrą jakość publikacji, spójność programu badawczego, znaczący wkład Doktorantki w wykonanie i interpretację badań fotofizycznych oraz oryginalność wyników dotyczących silnie redukujących pochodnych 5-dezaaloksazyny, uważam za uzasadnione rozważenie wyróżnienia rozprawy.

