

Warszawa, 12.4.2026

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Naisargi Varmy

Rozprawa doktorska mgr Naisargi Varmy, zatytułowana *Novel flavin derivatives: synthesis, photoredox catalysis and photophysical insights* wykonana została na Wydziale Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu. Promotorami byli prof. dr habilitowany Marek Sikorski oraz dr hab. Tomasz Pędziński. Należy również wspomnieć o współpracy z grupą prof. Radka Cibulki z Uniwersytetu Karola w Pradze, gdzie doktorantka przebywała na stażu.

Obiektem zainteresowania doktorantki były flawiny, związki od lat badane w grupie prof. Sikorskiego w aspekcie ich właściwości spektralnych, fotofizycznych, fotochemicznych i tautomerycznych. Ze względu na swoje właściwości redoks, flawiny odgrywają ważną rolę w procesach biologicznych. Nic więc dziwnego, że wzbudzają one zainteresowanie jako potencjalne fotokatalizatory w syntezie organicznej. I stąd właśnie wziął się cel rozprawy: zrozumienie relacji między strukturą flawin a ich właściwościami fotokatalitycznymi. Naturalnie, dla realizacji tego celu należało najpierw otrzymać nowe związki, a następnie dogłębnie zbadać ich właściwości spektralne, fotofizyczne i elektrochemiczne.

Doktorantka wybrała nietradycyjną formę przedstawienia wyników. Na rozprawę składa się seria sześciu publikacji w których była ona współautorką. Kopie publikacji poprzedza kilkudziesięciostronicowy wstęp. Nie jestem zwolennikiem takiej formy przedstawienia doktoratu, ponieważ bardzo utrudnia ona recenzentowi nie tylko wystawienie rzetelnej oceny pracy, ale także oszacowanie efektów kształcenia w trakcie jej realizacji, szczególnie w obszarze, którego doktorat dotyczy. W tym konkretnym przypadku jest to zadanie tym bardziej trudne, że wyżej wymienione

publikacje są wieloautorskie. Najmniejsza liczba autorów to sześć a największa - aż czternaście. Doktorantka dołączyła do rozprawy, zgodnie z ustawowym wymogiem, odpowiednie oświadczenia współautorów, w których często znajdujemy stwierdzenie, że wkład pracy mgr Palmy był „clearly attributable”, ale jest tak w przypadku współpracowników, ale z pewnością nie recenzenta.

Wspominam o tym nie bez powodu. Ocenę stopnia opanowania przez doktorantkę podstaw dziedziny, w której się specjalizowała, wystawić mogę wyłącznie na podstawie wstępu do rozprawy oraz krótkich, 2-3 stronicowych streszczeń publikacji. A w tymże wstępie znalazłem kilka dosyć podstawowych błędów. Największy z nich to nierozróżnianie pojęć fotokatalizy i fotokatalizy redoks. Ta ostatnia obejmuje procesy związane z przeniesieniem elektronu, natomiast fotokataliza to pojęcie bardziej ogólne, dotyczące procesów które mogą angażować również inne zjawiska, np. przeniesienie energii. O tym który z tych procesów dominuje w konkretnym przypadku decyduje kinetyka. Przeniesienie elektronu i przeniesienie energii to procesy konkurencyjne, a więc duża wydajność jednego z nich oznacza małą wydajność drugiego. A tymczasem doktorantka stwierdza, że układy będące dobrymi generatorami tlenu singletowego (co zachodzi poprzez przeniesienie energii) są dobrymi kandydatami do zastosowania w katalizie redoks. W rzeczywistości jest dokładnie odwrotnie. To nieprawdziwe stwierdzenie pojawia się w we wstępie do rozprawy trzykrotnie. Na stronie 12 czytamy: „DAll are higher single oxygen photosensitizers then DIAll, resulting in high efficiency in reductive photoredox catalysis”. Na stronie 16: : “ most of these compounds... are good singlet oxygen photosensitizers, making them particularly attractive for applications in visible light photoredox catalysis”. I na stronie 19: ” Most flavine derivatives function as efficient single oxygen photosensitizers, a property that makes them particularly attractive for use in photoredox catalysis.” Natomiast na str.57 znajdujemy prawidłową konkluzję: „ ...a significant reduction in the single oxygen quantum yield (Φ_{Δ}) for most derivatives. This reduction is critical for designing flavin photocatalysts that favour the Type I electron transfer pathway and avoid undesirable Type II oxygenation site reactions.”

Nie najlepiej prezentuje się również część w której opisano metodologię pomiarów. Dla przykładu, w sekcji 2.2.1, opisującej prawo Lamberta-Beera podano wzory na transmisję oraz procent transmisji, brakuje natomiast najważniejsze go w tym kontekście wzoru na absorpcję. Tytuł następnego paragrafu, 2.2.2 brzmi: „Aqualog-UV-800 spectrophotometer”, podczas gdy przyrząd ten to spektrofluorymetr. W tymże samym paragrafie „czerny-turner” oraz „origin” (nazwa programu) pisane są z małej litery, ale już Rayleigh poprawnie. W paragrafie następnym nie podano jakich używano wartości wydajności kwantowej wzorców fluorescencji, jakie rozpuszczalniki stosowano i jaka była temperatura.

Rysunek 31C ma ilustrować bardzo małą wydajność tworzenia stanu trypletowego. Przedstawia on widmo fosforescencji tlenu singletowego narysowane tak, że maksimum emisji zajmuje bardzo mały ułamek pionowej skali. Tego rodzaju prezentacja nie ma sensu, jeśli nie zamieści się widma otrzymanego w tych samych warunkach dla wzorca o znanej wydajności.

W tabelach przedstawiających dane spektralne i fotofizyczne brakuje wartości błędów pomiarów, co uniemożliwia, na przykład w przypadku, gdy suma wydajności kwantowych fluorescencji i tworzenia stanu trypletowego jest większa od jedności, ustalenie, który z parametrów jest za to odpowiedzialny.

Ale największym zaskoczeniem było dla mnie stwierdzenie (na str. 32), że laserowa fotoliza błyskowa umożliwia detekcję i scharakteryzowanie przejściowych indywiduów o czasach życia w przedziale od nanosekund do milisekund. Pozostaje dla mnie tajemnicą, w jaki sposób doktorantka prof. Pędzińskiego mogła zapomnieć o pomiarach piko- i femtosekundowych.

Przechodzę teraz do analizy rezultatów badań opisanych w sześciu publikacjach. Oceniam je bardzo wysoko i nie dziwię się, że wszystkie okazały się bardzo dobrych czasopismach. Każda z tych prac dotyczy nieco innego problemu naukowego. W publikacji z *Journal of Organic Chemistry* z roku 2023 dominuje aspekt syntetyczny. Zastosowanie reakcji Suzuki umożliwiło dołączenie do

flawiny podstawników arylowych. Uzyskano w ten sposób kilkanaście związków a następnie dokładnie zbadano ich parametry fotofizyczne. Arylowe pochodne wykazały znaczne przesunięcia batochromowe widm absorpcji, a także dłuższy czas zaniku fluorescencji oraz zmniejszenie wydajności generowania tlenu singletowego.

Praca w *Science Reports* z roku 2023 poświęcona tetrametyloalloksazynom łączy gruntowne badania spektroskopowe i fotofizyczne z obliczeniami kwantowo-chemicznymi oraz doświadczeniami w środowisku biologicznym. Pokazano ważną rolę jaką dla fotofizyki odgrywa bliskie położenie energetyczne elektronowych stanów wzbudzonych typu n,π^* i π,π^* . Badane tetrametylowe pochodne charakteryzowały się dużymi wydajnościami generowania tlenu singletowego, co czyni je dobrymi kandydatami do zastosowań dziedzinie terapii fotodynamicznej (PDT).

Niejako przeciwieństwem związków badanych w powyższej pracy okazały się w flawiny z podstawnikami trimetoksyfenylowymi, opisane w publikacji w *Science Reports* z roku 2024. Związki te praktycznie nie wykazywały populowania stanów trypletowych po wzbudzeniu elektronowym, a ich czasy zaniku fluorescencji okazały się niezwykle krótkie - rzędu kilkunastu pikosekund.

Duże wrażenie zrobiła na mnie publikacja w *Chemical Science* z roku 2025, w której opisano zastosowanie uzyskiwanych po wzbudzeniu elektronowym anionów flawinowych jako fotokatalizatorów redoks. Z powodzeniem użyto ich w reakcji dehalogenacji bromoarenów.

I wreszcie publikacja piąta, w *Chemistry: European Journal* z roku 2025, w której opisano fotofizyczne i elektrochemiczne właściwości ponad trzydziestu alloksazyn. Z powodzeniem użyto jednej z nich w reakcji fotodehalogenacji chloro- i fluoroanizolu.

Doktorantka włączyła również do materiałów rozprawy pracę z *Green Chemistry* z r.2024. Opisano w niej fotoutlenianie alkoholi benzynowych w dimetylosulfotlenku (DMSO), rozpuszczalniku, który posłużył jako „łapacz” tlenu singletowego. Publikacja ta jest bardzo ciekawa i oryginalna, ale w żaden sposób nie łączy się z tematyką flawinową, i dlatego nie bardzo rozumiem, dlaczego dołączono ją do rozprawy.

Omawiając wyniki uzyskane przez mgr Varmę, nie sposób nie wspomnieć o ogromnym wysiłku eksperymentalnym, a w szczególności o połączeniu umiejętności syntetycznych i spektroskopowych. Doktorantka własnoręcznie otrzymała kilkanaście nowych flawin, a właściwości spektralne i fotofizyczne zbadła jeszcze dla ponad stu. Jest to rezultat zasługujący na podkreślenie. Uzyskane wyniki są, jak zauważyłem powyżej, bardzo ciekawe i wartościowe, czego dowodem jest ranga czasopism, w których opublikowano rezultaty badań.

Największe, moim zdaniem, osiągnięcie doktorantki to uzyskanie obszernej bazy danych niezbędnych do racjonalnego użycia flawin jako fotokatalizatorów. W tym kontekście odczuwam jednak pewien niedosyt. Autorka stwierdza: „The major achievements of this work are the establishment of a rational relationship between molecular structure - such as isoalloxazines, dezazaisoalloxazines, alloxazines, and particularly the highly intriguing dezaalloxazines - and their efficiency in energy- and electron-transfer processes within photocatalytic systems. This study provides clear insights into the fundamental mechanisms governing these photochemical processes.” Moim zdaniem to ostatnie stwierdzenie jest słuszne, ale tylko w przypadku pewnych klas związków omawianych w poszczególnych pracach. Zabrakło mi natomiast choćby próby usystematyzowania otrzymanych wyników w nieco szerszej perspektywie. Tak bogaty materiał doświadczalny – baza danych obejmująca ponad sto związków, to znakomity punkt wyjścia do poszukiwania odpowiedzi na fundamentalne z punktu widzenia potencjalnych aplikacji pytania: (i) czy konkretny związek z rodziny flawin jest dobrym kandydatem do zastosowania jako fotokatalizator redoks, czy raczej jako sensybilizator tlenu singletowego? (ii) Jakie parametry o tym decydują? (iii) Czy można w racjonalny sposób planować syntezy flawin o pożądanym właściwościach fotokatalitycznych?

Podsumowując: rozprawa doktorska mgr Varmy spełnia wymogi stawiane kandydatom do uzyskania tytułu stopnia doktora nauk chemicznych określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018

r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. o stopniach. Wnioskuje o dopuszczenie mgr Naisargi Varmy, do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie zaznaczam, że z uwagi na istotne uwagi krytyczne dotyczące opisu fotoindukowanych procesów będących przedmiotem rozprawy, mam pewne wątpliwości odnośnie swojej finalnej decyzji w trakcie głosowania w sprawie nadania tytułu doktora. Mam nadzieję, że zostaną one pozytywnie rozwiane w trakcie obrony.

Jacek Waluk