

Wydział
Chemiczny



Prof. dr hab. inż. Agnieszka Adamczyk-Woźniak
Katedra Chemii Fizycznej
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
tel. +48 22 2345737
Email: agnieszka.wozniak@pw.edu.pl

Warszawa, sierpień 2026 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr VISHALI

pt.:

***Struktury oparte na acenach
dla procesu rozszczepienia singletowego***

tytuł oryginału w języku angielskim:

Acene-based Architectures for Singlet Fission

wykonanej
w Instytucie Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk
w Warszawie

**Promotor: prof. dr hab. inż. Daniel Gryko
Promotor pomocniczy: dr Przemysław Gaweł**

Niniejsza recenzja została przygotowana w związku z wyznaczeniem mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej p. mgr Vishali przez Radę Naukową ICHO PAN na posiedzeniu w dniu 12 czerwca 2026 r.

Recenzowana rozprawa doktorska została przedstawiona w formie pracy pisemnej w języku angielskim i obejmuje łącznie 156 stron maszynopisu. Dysertacja została podzielona na kilka rozdziałów, z których każdy zawiera wprowadzenie i krótkie podsumowanie. W rozdziale pierwszym Doktorantka przedstawiła cele pracy, podstawy teoretyczne oraz aktualny stan wiedzy. W kolejnych rozdziałach opisane zostały: (i) synteza dimerów pentacenu, zawierających zróżnicowane strukturalnie łączniki oraz badania fotofizyczne otrzymanych produktów (rozdział 2), (ii) synteza pochodnych rezorcyno[4]arenowych i stwierdzenie nietrwałości pochodnych pentacenu w obecności kwasu trifluorooctowego

**Politechnika
Warszawska**

ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
www.ch.pw.edu.pl

oraz badania właściwości analogicznych pochodnych tetracenu (rozdział 3) (iii) badania reaktywności modelowych pentacenów w obecności kwasów Broensteda (rozdział 4). Czterostronicowy rozdział piąty stanowi podsumowanie wszystkich otrzymanych wyników badań. Całość dysertacji uzupełnia część eksperymentalna, w której szczegółowo opisano przebieg syntez oraz przedstawiono charakterystykę spektroskopową otrzymanych produktów. Do pracy dołączono ponadto streszczenia w języku polskim oraz angielskim.

Cel pracy został przedstawiony na stronie 21 opracowania. Obejmował on zaprojektowanie, otrzymanie oraz badania właściwości fotofizycznych zróżnicowanych strukturalnie pochodnych tetracenu oraz pentacenu. Motywacją do podjęcia syntezy opisanych w dysertacji pochodnych była niewielka rozpuszczalność niepodstawionych acenów w rozpuszczalnikach organicznych oraz ich podatność na rozkład w warunkach oksydacyjnych lub/i pod wpływem światła. Cechy te nie są korzystne z punktu widzenia potencjalnego wykorzystania acenów w zastosowaniach fotowoltaicznych. Aby stawić czoła tym ograniczeniom aplikacyjnym, proponuje się m.in. funkcjonalizację, która powinna zwiększać rozpuszczalność oraz trwałość acenów. Modyfikacje strukturalne otrzymywanych przez Doktorantkę związków dotyczyły zarówno typu jak i długości łączników w dimerycznych pochodnych acenowych. Poszukiwano produktów, które dzięki występowaniu zjawiska rozszczepienia singletowego mogłyby wykazywać wyższą w porównaniu z obecnie stosowanymi związkami wydajność konwersji energii słonecznej.

Doktorantka otrzymała bogatą bibliotekę zróżnicowanych strukturalnie acenów. Nie było to zadaniem trywialnym m.in. ze względu na wieloetapowość syntez oraz ograniczoną stabilność niektórych z zaprojektowanych pochodnych. Warto podkreślić, że przeprowadzenie części zaplanowanych przekształceń wymagało wcześniejszych żmudnych badań optymalizacyjnych. Dzięki niemałym wysiłkom i wytrwałości Kandydatki do tytułu doktora, określono ostatecznie wpływ struktury niektórych z otrzymanych związków na występowanie zjawiska rozszczepienia singletowego. Zjawisko to jest pożądane z punktu widzenia wykorzystania acenów w urządzeniach fotowoltaicznych, ponieważ pozwala na zwiększenie ich wydajności. W celu określenia natury stanów wzbudzonych oraz ścieżek ich powrotu do stanu podstawowego, wykorzystana została spektroskopia absorpcji przejściowej (TAS, Transient Absorption Spectroscopy). Badania z wykorzystaniem tej techniki wykonane zostały we współpracy z grupą profesora D. M. Guldi z Uniwersytetu Fryderyka i Aleksandra w Erlangen i Norymberdze. Z tekstu

Adalyn - Wójcik

rozprawy wnoszę, że Doktorantka nie brała w nich udziału osobiście. Warto jednak stwierdzić, że ich przeprowadzenie nie byłoby możliwe, gdyby nie otrzymane przez panią mgr Vishali próbki związków. Manuskrypt publikacji dotyczący wyników tych badań jest obecnie w przygotowaniu.

Niezwykle ciekawym pomysłem było otrzymanie przełączalnych pochodnych rezorcy[4]arenu. Pochodne pentacenu okazały się wprawdzie nietrwałe w obecności kwasu trifluorooctowego, zastosowanego jako czynnik przełączający, Doktorantka wykazała jednak przełączalność pochodnych tetracenu. Chociaż są to raczej badania wstępne, na pewno byłyby warte kontynuacji w kolejnych pracach.

Mgr Vishali przeprowadziła ponadto szerokie badania stabilności modelowych pochodnych w obecności kwasów Broensteda, co pozwoliło na identyfikację wcześniej nieopisanej ścieżki rozkładu pochodnych pentacenu. Zaobserwowała Ona, że proces ten zachodzi z najwyższą wydajnością jeśli jest prowadzony w toluenie jako rozpuszczalniku. Na podstawie szerokich badań mechanistycznych, przeprowadzonych przy wykorzystaniu zróżnicowanych technik, takich jak: (i) UV-VIS (miareczkowanie), (ii) NMR (próby z deuterowanym kwasem trifluorooctowym) oraz (iii) spektroskopia elektronowego rezonansu magnetycznego (Electron Paramagnetic Resonance, EPR), Doktorantka zaproponowała rodnikowy mechanizm zachodzącej reakcji. Wnioski wynikające z przeprowadzonych przez Doktorantkę badań eksperymentalnych okazały się spójne z wynikami otrzymanymi metodami obliczeniowymi, przeprowadzonymi w zespole.

Warto podkreślić, że poczynione przez Panią magister Vishali odkrycia mogą być użyteczne zarówno w projektowaniu jak i syntezie nowych pochodnych, m.in. przeznaczonych do zastosowań w urządzeniach elektronicznych. Wyniki tych badań zostały opublikowane w postaci artykułu w uznanym czasopiśmie z listy Journal Citation Reports (Sharma. V., Bartos. P., Morawiak. M., Gawel. P. Acid-Mediated Dimerization of TIPS Pc, J. Org. Chem., 2026, 91, 1842-1847). Warto podkreślić, że Doktorantka jest pierwszym autorem tej publikacji, w której posługuje się nazwiskiem Sharma.

Dysertacja pani magister Vishali została przygotowana starannie i z dużą dbałością o szczegóły. W trakcie jej lektury zauważyłam nieliczne niedociągnięcia redakcyjne, których niezwykle trudno uniknąć w tak obszernej pracy. Poniżej wymieniam niektóre z nich: (i) podpis pod rysunkiem 25 (str. 31) umieszczony został na kolejnej stronie pracy, (ii) niezgodność numerów stron w pracy oraz w spisie treści, (iii) niewystarczająca jakość rysunku 1.1 oraz nieczytelna legenda na

str. 3/4

Bolesław Woźniak

rysunku 2.7, (iv) usterki w odnośnikach literaturowych (23 , 127, 128, 190 oraz 192), (v) brak wyjaśnienia skrótu „DIPEA” w spisie skrótów, (vi) zaburzona struktura rozdziałów, która sugeruje m.in. że podsumowanie jest elementem wprowadzenia.

Wymienione powyżej niedoskonałości nie umniejszają mojej pozytywnej oceny całości rozprawy doktorskiej pani mgr Vishali zarówno od strony merytorycznej jak i metodologicznej i nie wymagają komentarza Doktorantki. Chciałabym natomiast poprosić Kandydatkę do stopnia naukowego doktora o wskazanie pochodnej, która daje największe nadzieje na jej zastosowanie w fotowoltaice. Jakie są potencjalne ograniczenia w praktycznym zastosowaniu tej pochodnej? Jakie ewentualne dodatkowe modyfikacje strukturalne byłyby korzystne?

Podsumowując, Pani mgr Vishali przygotowała solidną rozprawę doktorską, w oparciu o bogaty i skrupulatnie udokumentowany materiał doświadczalny. Oceniana dysertacja prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w zakresie chemii oraz potwierdza umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę. Przedmiotem przedstawionej do oceny rozprawy jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, którym było zaprojektowanie, synteza oraz badania właściwości związków, mogących wykazywać zjawisko rozszczepienia singletowego. Mając na uwadze powyższe kwestie, jednoznacznie stwierdzam, iż przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Vishali pt.: „Acene-based Architectures for Singlet Fission” w pełni spełnia ustawowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim (zgodnie z art . 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce). Część wyników badań przedstawionych w dysertacji została opublikowana w artykule zamieszczonym w uznanym czasopiśmie z listy Journal Citation Reports (*J. Org. Chem.*), co jest zgodne z wymaganiami zawartymi w uchwale nr 224RN/07 Rady Naukowej Instytutu Chemii Organicznej PAN z dnia 3 marca 2023 . W związku z tym, wnoszę do Rady Naukowej IChO PAN o dopuszczenie pani mgr Vishali do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne.

Agnieszka Adamczyk-Woźniak

Prof. dr hab. inż. Agnieszka Adamczyk-Woźniak