

Recenzja rozprawy doktorskiej pt.
„Acene-Based Architectures for Singlet Fission”
autorstwa mgr Vishali,

powstałej na podstawie badań prowadzonych w Instytucie Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk, pod kierunkiem prof. dr. hab. Daniela Gryko oraz dr. Przemysława Gawła.

Przedstawiona mi do oceny praca doktorska jest zakorzeniona w chemii organicznej i opisuje właściwości fotofizyczne cząsteczek zaprojektowane na potrzeby badań rozszczepienia singletowego. Ich struktury i właściwości były inspirowane danymi literaturowymi i badane w nowym kontekście, a mianowicie w kontekście regulacji odległości między rdzeniami oraz jej wpływu na właściwości, a także możliwości przełączania między stanem sprzyjającym i niesprzyjającym rozszczepieniu singletowemu. Równolegle zbadano stabilność zastosowanych chromoforów oraz omówiono ich potencjalne zastosowanie w materiałach.

Tekst opisuje naukowe podstawy rozszczepienia singletowego i anihilacji tryplet-tryplet z konwersją w górę (TTA-UC), a także zasady rządzące projektowaniem cząsteczek organicznych zdolnych do ulegania tym procesom. Warto zauważyć, że warunki konieczne rozszczepienia singletowego zostały opisane bardziej szczegółowo niż te dotyczące anihilacji tryplet-tryplet. W ramach wprowadzenia do tematu rozprawy omówiono również rodzaj wybranych cząsteczek w świetle ich właściwości chemicznych i fotofizycznych.

Wstęp jest napisany przejrzysto i skutecznie zapoznaje czytelnika z tematyką pracy oraz jej głównym celem. Naczelną motywacją pracy naukowej doktorantki było zbadanie właściwości acenów pod kątem ich właściwości fotofizycznych i chemicznych ze szczególnym uwzględnieniem ich struktur dimerycznych. Pierwsza seria zawierała cząsteczki, w których dwa ramiona zawierające fragmenty acenowe były połączone aromatycznymi lub niesprzężonymi *grupami rozdzielającymi* — 1,3- i 1,4-fenylenem oraz adamantylem. Grupy te były połączone z acenami za pomocą dwóch *łączników* o zmiennej długości. Taki strukturalny zabieg miał na celu zbadanie, w jaki sposób odległość między acenami, wyznaczona przez rozmiar łącznika, wpływa na rozszczepienie singletowe, podczas gdy grupy rozdzielające miały służyć badaniu wpływu charakteru komunikacji między ramionami cząsteczki oraz dostosowaniu kąta między nimi.

W drugiej części pracy cząsteczki zostały zaprojektowane tak, aby uzyskać równoległe ułożenie rdzeni aromatycznych, przy zachowaniu możliwości przełączania odległości między nimi i wyeliminowaniu w ten sposób możliwości ich oddziaływania. Zostało to zrealizowane przez wbudowanie acenów w strukturę rezorcynarenu, który może zmieniać swoją geometrię w reakcji z kwasami i zasadami, umożliwiając tym samym regulację odległości między przyłączonymi fragmentami aromatycznymi oraz ich wzajemne położenie w przestrzeni.

Ostatnia część pracy opisuje serię eksperymentów związanych z badaniem stabilności acenów w środowisku kwaśnym.

Decyzja o podziale pracy na odrębne, lecz wzajemnie powiązane części, jest uzasadniona. Wynika to z faktu, że w badaniach uzyskane wyniki nie zawsze prowadzą do pełnego i dogłębnego opisu jednego problemu lub rozwiązania zaawansowanego zagadnienia naukowego.

Lektura pracy pozwoliła łatwo dostrzec wartościowe wnioski dla przyszłych prac w temacie jakim zajmowała się doktorantka. Są nimi:

- W dimerach pentacenu połączonych w pozycji *meta*, dłuższy łącznik osłabia sprzężenie elektronowe między ramionami cząsteczki i przesunął mechanizm działania badanego układu z tworzenia skorelowanych par trypletowych w kierunku przejścia międzysystemowego. W dimerach połączonych w pozycji *para* łącznik o pośredniej długości (**pPhPc1**) zapewnił pewną równowagę — najwyższą wydajność tworzenia skorelowanych par trypletowych oraz znaczące powstawanie wolnych trypletów.
- Z powodzeniem zbudowano przełączalne dimery rezorcyn[4]arenowych i zademonstrowano odwracalną zmianę konformacyjną. Jednak pochodne pentacenu okazały się chemicznie niestabilne w kwaśnym środowisku, co ograniczyło pełną charakteryzację fotofizyczną. Z drugiej strony, wersje tetracenowe były stabilne w warunkach kwaśnych, jednak dla jednej cząsteczek, **ArTc2**, stwierdzono skomplikowaną równowagę znacząco utrudniającą dokładną analizę wyników. Podsumowując tę część, można śmiało stwierdzić, że przełączalne cząsteczki są warte wysiłku syntetycznego i dalszych badań fotofizycznych.
- Odkryto dotychczas nierozpoznaną, katalizowaną kwasem ścieżkę degradacji/dimeryzacji **TIPS**-pentacenów. Proces ten zachodzi nawet w pochodnych zawierających duże objętościowo grupy ochronne (**TIPS**). Struktury powstałych produktów zostały potwierdzone metodami instrumentalnymi i uzupełnione rozwiązanymi strukturami krystalicznymi.

Przedstawione badania ustanawiają pewne reguły projektowania cząsteczek (typ grup rozdzielających, długość łącznika, ochrona steryczna) dla inżynierii chromoforów opartych na acenach do zastosowań, w których spodziewać się należy rozszczepienia singletowego. Ponadto praca dostarcza informacji o ważnych problemach związanych ze stabilnością powszechnie stosowanych węglowodorów aromatycznych.

Tekst rozprawy jest łatwy do zrozumienia, jednak istnieją kwestie warte wyjaśnienia i skomentowania. Szczegółowe uwagi (**U**) dla doktorantki do uwzględnienia w przyszłej działalności oraz pytania (**P**), na które spodziewam się usłyszeć odpowiedź podczas obrony, są wymienione poniżej i mają na celu zainicjowanie dyskusji.

Uwagi

U1: Bis(triizopropylsilyloetynylo)pentacen (**TIPS-Pc**) nie jest najlepszym wyborem jako cząsteczka referencyjna w badaniach absorpcji, ponieważ jest on kwadrupolem. Aromatyzowane **Pc1** lub **Pc2** są cząsteczkami dipolowymi i znacznie lepiej nadają się jako odnośniki w tego rodzaju porównaniach.

U2: Rys. 1.4 nie opisuje różnic między mechanizmami 1 i 3.

U3: Wniosek na stronie 45 stwierdzający *These observations suggest that the combined effect of increased interchromophore separation and the non-conjugated adamantyl spacer weakens electronic coupling below the threshold required for i-SF.* jest zbyt łagodny. Z mojego punktu widzenia niesprzężony adamantan całkowicie eliminuje, ale nie *osłabia*, rozszczepienie singletowe.

U4: Ponieważ dokładne definicje są ważne w pracy naukowca, warto zauważyć, że maksimum absorpcji dla **ArPc2** nie leży przy 524 nm, lecz przy około 290 nm. Jest to istotne, gdy uświadomimy sobie, że pasmo przy 524 nm powinno być nazwane *lokalnym ekstremum*. Powód jest prosty. Modele językowe stosowane obecnie uczą się na podstawie wszelkich publicznie dostępnych tekstów. Naszą odpowiedzialnością, jako badaczy, jest stosowanie właściwego nazewnictwa, aby nie przekazywać nieprecyzyjnych opisów technologiom cyfrowym.

U5: Pomiary fluorescencji dla **ArTc1** i ich interpretacja budzą wątpliwości. A mianowicie: a) miareczkowanie zostało zatrzymane przy 0,6 równoważniku TFA bez wzmiankowania etapu nasycenia (dlaczego?). Dla tej samej cząsteczki 0,4 równoważnika było wystarczające na podstawie danych z miareczkowania absorpcyjnego. b) Widmo emisji po dodaniu TEA do roztworu **ArTc1**/TFA nie zostało odtworzone, co doprowadziło do wniosku, że wyjściowa geometria nie została osiągnięta. Wygląda to jak nadinterpretacja, ponieważ skład wyjściowego roztworu (**ArTc1**, DCM) różni się od końcowego (**ArTc1**, TFA, TEA, DCM) — sól obecna w roztworze może wpływać na emisję **ArTc1**. Widmo emisji, które nie zostało odtworzone po dodaniu TEA, nie jest wynikiem, który w bezpośredni sposób mówi o geometrii cząsteczki.

U6: Uwaga dotycząca Schematu 2.2, na którym pokazano reakcję **Pc1** lub **Pc2** z *p*-bromiodobenzem. Produkt reakcji, dla $n = 1$ (**Pc1**), powinien zawierać dwa ugrupowania 1,4-fenylenowe i dwa potrójne wiązania w strukturze (zaznaczone na zielono). Tak nie jest. Jaka jest zatem struktura produktu reakcji **Pc1** i *p*-bromiodobenzenu? Wygląda na to, że nawias jest umieszczony błędnie w strukturach **2.4/2.6** na stronie 27 oraz strukturach **3.16/3.19** na stronie 54.

Pytania

P1: Dlaczego w rozszczepieniu singletowym stosuje się związki aromatyczne o liniowej strukturze, a nie o strukturze zgiętej, jak fenantren? Jaka jest unikalna właściwość tych pierwszych?

P2: Czy istnieje powód, dla którego jako grupę rozdzielającą zastosowano adamantyl, a nie np. propan-2-yliden, atom tlenu lub pierwszorzędową aminę?

P3: Widma pokazane na Rys. 2.4 i kolejnych obejmują zakres 260–760 nm, podczas gdy dyskusja skupia się wyłącznie na paśmie długofalowym. Czy mogłaby Pani skomentować pozostałe pasma? Jakiego jest pochodzenia pasma przy około 400 nm i dlaczego jest ono wrażliwe na długość łącznika?

P4: Jak wyjaśnić położenie maksimum emisji w stosunku do absorpcji w cząsteczce oznaczonej jako **pPhPc0**? Proszę o racjonalne wyjaśnienie przesunięcia typu anty-Stokes w wymienionym związku.

P5: Ponieważ stan z przeniesieniem ładunku (CT) jest uznawany za stan zaangażowany w rozszczepienie singletowe, czy uzasadnionym byłoby dostosowanie właściwości CT, w systematyczny sposób, w celu zwiększenia lub zmniejszenia szybkości procesu rozszczepienia?

P6: Reakcje przedstawione w Tabeli 3.3 były w większości nieudane z powodu zawady sterycznej grupy OMe. Z drugiej strony, reakcja pokazana na Schemacie 3.6 również była nieudana, podczas gdy efekt steryczny nie powinien tu odgrywać roli. Jak wyjaśnić brak reaktywności w tym ostatnim przypadku?

P7: Na zakończenie pytanie techniczne dotyczące podejścia obliczeniowego przedstawionego w sekcji 4.5. Po pierwsze, w tekście brak informacji o tym, czy obliczenia częstości zostały przeprowadzone w celu scharakteryzowania zoptymalizowanej geometrii jako odpowiadającej minimum energetycznemu. Czy zostało to zweryfikowane? Po drugie, czy przed podaniem wartości energii w tekście zastosowano do nich jakiekolwiek poprawki?

Konkluzja

Przedstawiona mi do oceny praca dobrze wpisuje się w aktualne trendy badawcze i wykazuje wysoką jakość naukową. Prezentacja mogłaby być w niektórych miejscach ulepszona, aby ułatwić lekturę, jednak tekst jest nadal łatwy w odbiorze. Potwierdzam, że zgodnie z obowiązującymi przepisami prawnymi¹ oraz mniej formalnymi konwencjami akademickimi, rozprawa jest gotowa do obrony.

Borys Ośmiałowski

¹Dz. U. z 2024 r. poz. 1571 z późn. zm.