

## RECENZJA

pracy doktorskiej mgra Artema Khvorostova

pt. „Fotoindukowane procesy przeniesienia protonu obserwowane w pochodnych tiouracylu.”

Pan mgr Artem Khvorostov wykonał swoją pracę doktorską pod kierunkiem dr hab. Macieja Nowaka w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk. Praca wpisuje się w nurt problematyki badawczej prowadzonej w zespole dr hab. Nowaka i dotyczy badań właściwości spektroskopowych i fotochemicznych izolowanych w matrycach niskotemperaturowych cząsteczek o znaczeniu biologicznym. Doktorant zajmuje się w swej pracy przemianami fotochemicznymi, indukowanymi promieniowaniem z bliskiego nadfioletu, które zachodzą w związkach zawierających grupy tiokarbonylowe, a mianowicie w prostych tioamidach i tiopochodnych uracylu i 6-azauracylu. O ile związki zawierające grupy karbonylowe były przedmiotem intensywnych badań pod kątem zachodzących w nich przemian fotochemicznych, szczególnie procesu wewnątrz-cząsteczkowego przeniesienia protonu, to na temat związków tiokarbonylowych istnieje mniej danych; większość z nich uzyskano w laboratorium dr hab. Nowaka. Informacje dotyczące właściwości i zachowań fotochemicznych tiouracyli stały się szczególnie ważne odkąd stwierdzono, że niektóre pochodne tiouracyli wchodzi w skład kwasów rybonukleinowych, RNA, a ponadto istnieje możliwość ich wykorzystania jako środków farmakologicznych.

Obiekty badań Doktoranta zostały starannie wybrane pod kątem prowadzenia systematycznych badań nad procesem wewnątrz-cząsteczkowego przeniesienia protonu. Do pierwszej grupy badanych związków należą proste związki takie jak tioacetamid, tiomocznik, selenomocznik i ditioacetamid. Drugą grupę badanych związków stanowią związki heterocykliczne – tiopochodne uracylu i 6-azauracylu, wśród nich 2-tiouracyl, jego dwie metylowe pochodne (1-metylo-2-tiouracyl, 3-metylo-2-tiouracyl) i metylowa pochodna 2-tio-6-aza-uracylu (5-metylo-2-tio-6-azauracyl); następnie 4-tiouracyl, jego metylowa pochodna (1-metylo-4-tiouracyl) i 4-tio-6-azauracyl; oraz 2,4-ditio-uracyl i 2,4-ditio-6-azauracyl. Dla powyższych związków izolowanych w matrycach argonowych mgr Artem Khvorostov przeprowadził szczegółowe badania jednocząsteczkowych przemian fotochemicznych indukowanych promieniowaniem z bliskiego nadfioletu. Zastosowanie techniki matrycowej,

którą autor bardzo dobrze opanował, pozwoliło na stabilizację wielu nietrwałych połączeń chemicznych oraz na charakterystykę rzadkich tautomerów. Natomiast zastosowanie spektroskopii w podczerwieni w połączeniu z obliczeniami kwantowo-mechanicznymi pozwoliło autorowi na określenie właściwości strukturalnych izolowanych w matrycy substratów oraz na w pełni wiarygodną identyfikację powstających w czasie reakcji foto- produktów. Ilość zebranych w pracy informacji jest ogromna.

Obszerna, licząca 196 stron tekstu rozprawa doktorska, składa się z pięciu podstawowych części, podsumowania, materiałów dodatkowych i bibliografii zawierającej 232 pozycje literaturowe. W pierwszej, literaturowej części pracy autor przedstawił technikę matryc niskotemperaturowych i właściwości stosowanych materiałów matrycowych. Druga część zawiera opis układu pomiarowego i stosowanej przez Doktoranta techniki otrzymywania matryc, ich naświetlania i pomiaru widm. W kolejnym rozdziale autor omówił metody obliczeniowe chemii kwantowej stosowane do optymalizacji struktur i obliczeń widm oscylacyjnych cząsteczek pod kątem ich przydatności w prowadzonych badaniach. W czwartej części przedstawił dobrze opisane w literaturze dwa typy reakcji wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu (ESIPT, reakcja Norrish'a typu II) i na ich tle omówił reakcję przeniesienia protonu (od grupy NH do grup C=O lub C=S znajdujących się w pozycji  $\alpha$  względem grupy NH) która występuje w związkach stanowiących przedmiot badań niniejszej rozprawy. Ten rozdział byłby bardziej czytelny gdyby autor ograniczył się do przedstawienia danych literaturowych nie komentując reakcji będących przedmiotem rozprawy, które przedstawia i omawia dopiero w następnym, piątym rozdziale. Poza tym rozdział ten należałoby raczej zaliczyć do części literaturowej, a nie do „Wyników i dyskusji” jak to uczynił autor. Stosunkowo mało wyraźne rozdzielenie wyników literaturowych (także tych uzyskanych w laboratorium dra hab. Macieja Nowaka), od wyników badań własnych Doktoranta jest pewną słabością recenzowanej pracy, którą z drugiej strony rekompensuje całościowe ujęcie problematyki.

W kolejnym, piątym rozdziale Doktorant przedstawił rezultaty systematycznych badań wymienionych wyżej związków. Rozdział ten jest napisany bardzo zwięźle, szczegółowe tabele w których porównano widma doświadczalne z widmami teoretycznymi odpowiednich form izomerycznych, rozkłady energii potencjalnej i stosowane w obliczeniach współrzędne wewnętrzne autor załączył do pracy jako „Materiały dodatkowe” co ogranicza liczbę informacji szczegółowych w tym rozdziale i czyni go bardzo przejrzystym.

Wśród bogatego zestawu wyników uzyskanych w pracy osobiście wyróżniłabym następujące:

1. Wykazanie, że foto-indukowane wewnątrz-cząsteczkowe przeniesienie protonu od grupy N-H do grupy C=S w pozycji  $\alpha$  jest zjawiskiem powszechnym i dotyczy nie tylko układów heterocyklicznych ale także prostych cząsteczek takich jak tioacetamid, tiomocznik i ditiooksamid. Szczególnie interesującym wynikiem jest odkrycie zjawiska tunelowania protonu w tiomoczniku, selenomoczniku i ditiooksamidzie.

2. Zbadanie złożonej fototautomerii 2-tiouracylu i 6-aza-2-tiotyminy. Dla obu związków scharakteryzowano oprócz najstabilniejszego tautomeru ketonowo-tionowego trzy mniej stabilne formy powstające pod wpływem promieniowania nadfioletowego a mianowicie dwa tautomery ketonowo-tiolowe i tautomer enolowo-tiolowy. Istnienie tego ostatniego izomeru wskazuje na występującą w obu związkach złożoną reakcję fototautomerii keton-enol i tion-tiol. Tego typu złożona reakcja została zaobserwowana po raz pierwszy. Wykazano także fotoodwracalność jednej z dwu przemian ketonowo-tiolowych.

3. Wykazanie fotoodwracalności przemiany tion-tiol i istnienia stanu fotostacjonarnego w dwu metylowych pochodnych 2-tiouracylu, mianowicie w 1-metylo-2-tiouracylu i 3-metylo-2-tiouracylu. Dla 1-metylo-2-tiouracylu wykazano ponadto istnienie przemiany ketonowo-enolowej.

4. Zbadanie przemiany tion-tiol dla 4-tiouracylu, jego metylowej pochodnej, 1-metylo-4-tiouracylu, i dla 6-aza-4-tiouracylu oraz otrzymanie charakterystyki spektroskopowej rzadko występującej formy ketonowo-tiolowej dla pierwszych dwu związków. Pokazano ponadto, że w przypadku 6-aza-4-tiouracylu reakcja fototautomerii tion-tiol jest reakcją fotoodwracalną.

5. Zbadanie fototautomerii 2,4-ditiouracylu oraz 6-aza-2,4-ditiouracylu i wykazanie, że promieniowanie nadfioletowe indukuje w obu związkach reakcję przeniesienia dwu protonów prowadzącą do powstania form ditiolowych.

6. Ważnym wynikiem jest także pokazanie, że wszystkie badane związki spułapkowane w matrycach występują w formie ketonowo-tionowej (lub tionowej) i określenie charakterystyki spektroskopowej form spułapkowanych w matrycach.

Nie mam w zasadzie uwag krytycznych a jedynie krótki komentarz. Wydaje się, że, nowych, ciekawych informacji dotyczących związków będących przedmiotem zainteresowań Doktoranta mogłyby dostarczyć badania związków deuterowanych w których atomy wodoru grup NH byłyby podstawione deuterem. Ciekawy byłby wpływ deuterowania na same procesy fotoizomeryzacji i na stany fotostacjonarne występujące w niektórych z badanych związków. Szczególnie interesujący byłby wpływ zamiany wodoru na deuter na postulowane zjawisko tunelowania w tiomoczniku i ditiooksamidzie. Ze zdeuterowaniem niektórych

związków nie powinno być problemów, ponieważ rozpuszczają się w wodzie, a napylenie par nad próbek stałych zapobiega wymianie wodoru na deuter w czasie przygotowania matrycy. Czy Doktorant brał pod uwagę tego typu badania, chociaż rozumiem, że materiał zawarty w pracy jest i tak niezwykle obszerny.

Praca napisana jest jasno i zredagowana przejrzysto. Materiał jest uporządkowany i głęboko usystematyzowany, co sprzyja jasności prezentacji. Przedstawione rysunki widm jak i schematy przemian tautomerycznych są bardzo pogładowe. Liczba usterek językowych jest niewielka co zasługuje na szczególne podkreślenie jako, że język polski nie jest językiem ojczystym Doktoranta. Tym niemniej w tak obszernej pracy niejako musiały się znaleźć przejęzyczenia i drobne usterki, z których wymienię tylko niektóre. W pracy znalazły się np. takie sformułowania jak „w gazowych matrycach niskotemperaturowych” i na „zimnym podłożu spektroskopowym” (str.8); „specjalnie dedykowany program komputerowy” (str.23), „w dziedzinie czasu” (str.22) „bywa przybliżana lub zaniedbana” (str. 29), „populacja do stanów” (str. 49), „istnienie reakcji o charakterze odwrotnym” (str. 87). Autor nie unikał także drobnych pomyłek literowych; na str. 138 czytamy np. „potwierdzałoby” (zamiast potwierdziłoby) a na str. 139 „2,4-ditiouralu”. Wzór chemiczny jodku cezu to CsI a nie CsJ (str 21). Ale te drobne usterki nie rzutują na moją wysoką ocenę strony redakcyjnej pracy.

Podsumowując stwierdzam, że praca mgra Artema Khvorostova zasługuje na bardzo wysoką ocenę. Po pierwsze, zawiera ona, jak już wspomniałam wcześniej, wyjątkowo bogaty materiał doświadczalny dla ciekawej i bardzo ważnej grupy związków, zinterpretowany w oparciu o zaawansowane obliczenia kwantowo-mechaniczne. Po drugie, omówienie wyników i ich interpretacja są przeprowadzone na wysokim poziomie naukowym. Po trzecie, praca wnosi twórczy i znaczący wkład do fotochemii związków organicznych. O wartości naukowej pracy świadczy choćby fakt, że większość uzyskanych wyników została już opublikowana w formie ośmiu obszernych prac w bardzo dobrych fizykochemicznych czasopismach.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgra Artema Khvorostova spełnia w całej rozciągłości wymogi ustawowe i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim w zakresie nauk chemicznych. Stawiam więc wniosek o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie magistra Artema Khvorostova do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

