



Prof. dr hab. Bronisław Marciniak
Zakład Fizyki Chemicznej
ul. Umultowska 89b
60-780 Poznań
marcinia@amu.edu.pl

Poznań, dnia 20 maja 2016 r.

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr. Illii E. Serdiuka
pt. "Synthesis and Spectral Features of Flavones in which Intra- and Intermolecular Proton Transfer Occurs"

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr. Illii Serdiuka pt. "*Synthesis and Spectral Features of Flavones in which Intra- and Intermolecular Proton Transfer Occurs*" została wykonana w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego oraz w Instytucie Chemii Charkowskiego Uniwersytetu Narodowego im. Wasyla Karazina, Ukraina. Promotorami rozprawy są profesorowie z obu uniwersytetów prof. dr hab. Jerzy Błażejowski oraz prof. dr hab. Aleksander Roshal. Mgr Serdiuk jest doktorantem na Wydziale Chemii UG od 2011 roku i asystentem w grupie prof. Roshala w Charkowie. Praca dotyczy ważnej i aktualnej tematyki badawczej, a mianowicie właściwości emisyjnych wybranych pochodnych flawonów, dla których zachodzą wewnątrz- i międzycząsteczkowe reakcje przeniesienia protonu. Jest rozwinięciem badań prowadzonych od wielu lat z wielkim powodzeniem przez profesora Błażejowskiego i jego grupę badawczą.

Rozprawa doktorska została napisana w języku angielskim w formie podsumowania pięciu współautorskich publikacji stanowiących podstawę dysertacji. Jestem bardzo rad, że wydawanie prac doktorskich w naukach przyrodniczych w języku angielskim staje się coraz częściej zwyczajem w Polsce, jak to ma miejsce w wielu europejskich, czołowych ośrodkach naukowych. Jednakże proponowałbym zamieszczanie obszerniejszego niż w rozprawie mgr. Serdiuka, streszczenia w języku polskim, co miałyby także walory dydaktyczne.

Praca doktorska prezentuje obszerny materiał eksperymentalny oparty, jak już wspomniałem, na pięciu publikacjach. Materiał ten został zebrany i omówiony w podsumowaniu na 49 stronicach; zawiera kilkanaście schematów, kilka rysunków i tabel oraz obszerną część literaturową (97 pozycji literaturowych). Jest zwartym opracowaniem naukowym zredagowanym w sposób powszechnie przyjęty i zawiera: wstęp wraz z prezentacją badanych związków i celami pracy, przegląd literaturowy dotyczący syntezy hydroksyflawonów, ich właściwości emisyjnych oraz fotoinicjowanych reakcji podwójnego przeniesienia protonu, metodologię badawczą oraz dyskusję wyników szczegółowo prezentowanych w w/w pięciu artykułach.

Podsumowanie jest zakończone rozdziałem zawierającym konkluzje oraz spisem cytowanych odnośników literaturowych. Do podsumowania dołączono streszczenie pracy w języku angielskim i polskim oraz spis stosowanych skrótów.

Pięć artykułów na których opiera się rozprawa doktorska zostało opublikowanych w bardzo dobrych międzynarodowych czasopismach naukowych:

- Journal Physical Chemistry A (2 prace opublikowane w latach 2014-2015 oraz jedna wysłana do druku), IF=2,693
- Chemistry of Heterocyclic Compounds. (1 praca z 2014 r.), IF = 0,621
- Royal Society of Chemistry Advances. (1 praca z 2015 r.), IF= 3,840.

We wszystkich tych pracach mgr Serdiuk jest pierwszym autorem, a w trzech autorem korespondencyjnym. Jak wynika z oświadczeń współautorów (w tym obu promotorów) i doktoranta, jest On głównym wykonawcą we wszystkich pięciu publikacjach na co złożyło się: wykonanie syntez badanych związków, pomiary eksperymentalne, obliczenia teoretyczne, interpretacja i dyskusja wyników, ale również przygotowanie manuskryptów. W mojej ocenie doktorant miał pełne prawo wykorzystać wszystkie prezentowane publikacje jako podstawę doktoratu.

Prezentowane w doktoracie badania należy uznać jako stojące na wysokim poziomie naukowym badania podstawowe. Jednakże ich wyniki m.in. dla związków dla których zachodzą fotoindukowane reakcje przeniesienia protonu, mogą mieć zastosowanie praktyczne w optoelektronice i jako biologiczne markery i sondy m.in. jako fluorescencyjne indykatory pH (ze względu na ich stabilność fotochemiczną, duże przesunięcie Stokesa z długofalową emisją i specyficzną czułość na otoczenie molekularne).

Jako główny cel badań Doktorant zaproponował poznanie i opisanie reakcji wewnątrz- i międzycząsteczkowego przeniesienia protonu we wzbudzonych stanach singletowych (ESPT) dla różnych, specjalnie wybranych pochodnych hydroksyflawonów w roztworach. Cel ten dotyczył więc poznania właściwości absorpcyjnych i emisyjnych tych związków w zależności od pH/H₀ roztworu, a tym samym poznania mechanizmów i kinetyki procesów dezaktywacji stanów wzbudzonych tych związków, ich form protolitycznych (kationowej, anionowej i neutralnej) oraz form tautomerycznych. Cel ten realizował poprzez dobór odpowiednich układów do badań, a mianowicie 7-hydroksyflawonu i jego pochodnych (z podstawnikami takimi jak -Cl, -OCH₃ i -N(CH₃)₂ w pozycji 4'), 3,7-dihydroksyflawonu oraz jego pochodnych zawierających grupy karbonyłowe. Dało to możliwość podjęcia się realizacji kilku celów szczegółowych, a mianowicie :

- (1) dla 7-hydroksyflawonu i jego pochodnych - badanie międzycząsteczkowego ESPT z udziałem rozpuszczalnika i reakcji z udziałem dysocjacji protonu w stanie wzbudzonym w różnych warunkach eksperymentalnych (dla różnych pH/H₀) uwzględniając również reakcje protolitycznej dysocjacji w stanie podstawowym,
- (2) dla 3,7-dihydroksyflawonu (wraz z pochodnymi w których grupa -OH zastąpiona jest grupą -OCH₃) – badanie układów z dwoma grupami zdolnymi do wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT) oraz oddysocjowania protonu,

- (3) dla pochodnych 3,7-dihydroksyflawonu zawierające grupy karbonylowe - badanie podwójnego wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIDPT).

Konieczność przeprowadzenia syntezy 3,7 –dihydroksyflawonu za pomocą reakcji Algara-Flynn-Oyamady (AFO) dała możliwość Doktorantowi przeprowadzenia dodatkowych badań mechanizmu reakcji AFO, co w konsekwencji pozwoliło zaproponować wydajną drogę syntezy związku.

Do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej mgr. I. Serdiuka zaliczam:

1. zaobserwowanie i opisanie reakcji międzycząsteczkowego przeniesienia protonu (ESPT) oraz protolitycznej dysocjacji dla 7-hydroksyflawonu i jego pochodnych (z podstawnikami takimi jak -Cl, -OCH₃ i -N(CH₃)₂ w pozycji 4'). Wykazanie, że cząsteczki tych związków w stanie podstawowym mogą występować w trzech formach (kationowej, neutralnej i anionowej), natomiast w najniższym elektronowo wzbudzonym stanie singletowym w postaci czterech form (kationowej, dwóch neutralnych form tautomerycznych i anionowej),
2. opisanie właściwości spektroskopowych absorpcyjnych i emisyjnych 7-hydroksyflawonu i pochodnych w zależności od pH/H₀. Dało to możliwość spektralnej charakterystyki odpowiednich form (Schemat 3.2 opisujący względne energie wszystkich form tautomerycznych i protolitycznych w stanach podstawowym i wzbudzonym wraz z zachodzącymi reakcjami),
3. wykazanie, że jedna z badanych pochodnych, a mianowicie 7-hydroksy- 4'-metoksyflawon może być stosowany jako fluorescencyjny indykator pH ze względu na wyjątkowo wydajną fluorescencję,
4. wykazanie, że cząsteczka 3,7-dihydroksyflawonu może występować w siedmiu formach (kationowej, trzech neutralnych tautomerów, dwóch monoanionowych tautomerów i jednej dianionowej), a w czterech formach w stanie podstawowym (kationowej, dwóch neutralnych i jednej dianionowej). Przedstawiono to na Schemacie 3.6 opisującym względne energie wszystkich form tautomerycznych i protolitycznych w stanach podstawowym i wzbudzonym wraz z zachodzącymi reakcjami. Dla 3,7-dihydroksyflawonu w neutralnym i lekko kwaśnym środowisku, zaobserwowano wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie elektronowo wzbudzonym (ESIPT) połączone z oddysocjowaniem protonu,
5. wykazanie, że 3,7-dihydroksyflawon może być stosowany jako fluorescencyjny indykator pH ze względu na wydajną fluorescencję w środowisku zasadowym,
6. zaobserwowanie dla specjalnie zsyntetyzowanej pochodnej 3,7-dihydroksyflawonu zawierającej grupę karbonylową w pozycji 6 (tj. orto w

stosunku do grupy hydroksylowej w pozycji 7) podwójnego przeniesienia protonu w elektronowo wzbudzonym stanie singletowym (ESIDPT).

Badania mgr. Serdiuka prezentowane w rozprawie doktorskiej, przyniosły wiele nowych i oryginalnych wyników rozszerzających wiedzę o właściwościach spektroskopowych wybranych pochodnych flawonów, dla których zachodzą wewnątrz- i międzycząsteczkowe reakcje przeniesienia protonu w stanie podstawowym i wzbudzonym. Doktorant należy do grupy młodych naukowców potrafiących z powodzeniem planować i przeprowadzać syntezy i oczyszczanie związków, prowadzić badania z zastosowaniem różnorodnych metod badawczych eksperymentalnych i teoretycznych (badania spektroskopowe stacjonarne i czasowo-rozdzielcze, obliczenia kwantowo-mechaniczne), a także umiejętnie interpretować uzyskane wyniki. Takie podejście do badań fotochemicznych zasługuje na szczególne podkreślenie i pozytywną ocenę.

Pomimo, że aktywność badawcza doktoranta poza rozprawą doktorską nie podlega ocenie recenzenta, chciałbym podkreślić znaczną aktywność publikacyjną mgr. Serdiuka (współautor 12 publikacji) i aktywność w prezentowaniu wyników na konferencjach naukowych w Polsce i Ukrainie (18 prezentacji).

Reasumując stwierdzam, że recenzowana rozprawa mgr. Illii Serdiuka w pełni odpowiada swoim poziomem naukowym i metodycznym wymaganiom stawianym rozprawom doktorskim. Upoważnia mnie to do postawienia wniosku o przyjęcie pracy i dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo, ze względu na jakość i obszerność przeprowadzonych badań, wieloaspektowe podejście do zagadnień fotoindukowanych reakcji przeniesienia protonu, w tym w szczególności podwójnego wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w specjalnie zsyntetyzowanych karbonylowych pochodnych 3,7-dihydroksyflawonu, co znalazło odbicie w publikacjach w renomowanych czasopismach naukowych, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.



Bronisław Marciniak