

Celem realizowanej rozprawy doktorskiej jest pogłębienie wiedzy o skomplikowanych mechanizmach reakcji fotochemicznych, aktywowanych promieniowaniem ultrafioletowym (UV), które znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach nauki. Podejrzewa się, że procesy fotochemiczne inicjowane przez światło słoneczne mogły mieć swój udział w syntezie chemicznej budulcowych cząsteczek organicznych, z których powstały pierwsze żywe organizmy na Ziemi. Wciąż jednak, nie umiemy odpowiedzieć na podstawowe pytanie dotyczące jednoznacznej identyfikacji procesów chemicznych, które doprowadziły ostatecznie do powstania pierwszych prostych organizmów na naszej planecie. Obecnie, wiele grup badawczych wkłada dużo wysiłku w poszukiwanie takich reakcji chemicznych, które mogły umożliwić utworzenie podstawowego zestawu budulcowych cząsteczek biologicznych - kwasów nukleinowych, lipidów i białek. Prowadzone badania dotyczące początków życia na ziemi są realizowane w ramach tzw. chemii prebiotycznej.

Obecnie przyjmuje się, że pierwsze prymitywne organizmy powstały około 4 miliardy lat temu w czasach młodej ziemi, w epoce Archaiku. W tamtym okresie aktywność wulkaniczna była znacznie większa niż obecnie, a do powierzchni młodej ziemi bez przeszkód docierało promieniowanie słoneczne w zakresie nadfioletowym (UV). Takie warunki panujące w tamtym okresie były dla cząsteczek organicznych niezwykle szkodliwe. Dlatego, podejrzewa się, że promieniowanie UV mogło być istotnym czynnikiem selektywnym, który regulował dostępność cząsteczek chemicznych i warunkował zachodzenie reakcji chemicznych inicjowanych tym promieniowaniem. Dlatego na młodej ziemi mogły przetrwać tylko fotostabilne molekuly i to one właśnie mogły pełnić funkcje biologiczne u progu początków życia. Promieniowanie UV mogło również być źródłem energii, które umożliwiało zachodzenie reakcji chemicznych inicjowanych fotowzbudzeniem reagentów, a bez tego swoistego katalizatora takie procesy nie byłyby dostępne. Jednym z głównych zadań badawczych rozprawy doktorskiej jest eksploracja molekularnych mechanizmów fotostabilności wiarygodnych prebiotycznych prekursorów nukleotydów jak i cząsteczek biologicznych oraz badania mechanizmów reakcji fotochemicznych umożliwiających otrzymanie podstawowych struktur o znaczeniu biologicznym.

Promieniowanie UV znalazło również zastosowanie w medycynie, a dokładnie w terapii fotodynamicznej, gdzie jest wykorzystywane do aktywacji cząsteczek chemicznych (fotouczulaczy), które umożliwiają wytworzenie toksycznych form tlenu. Te szkodliwe cząsteczki tlenu umożliwiają rozpad komórek nowotworowych w żywym organizmie, co jest pożądanym efektem leczniczym. Rozwój terapii fotodynamicznej jest ściśle związany z poszukiwaniem nowych fotouczulaczy oraz z prowadzeniem badań nad naturą molekularnych mechanizmów fotochemicznych, które są odpowiedzialne za produkcję szkodliwych form tlenu. Aktywacja cząsteczki fotouczulacza promieniowaniem UV skutkuje pojawieniem się wielu konkurencyjnych procesów fotochemicznych, które mogą sprzyjać produkcji toksycznych cząsteczek tlenu, ale też mogą hamować istotne dla terapii fotodynamicznej zjawiska. Dlatego, niezwykle ważną kwestią przy projektowaniu nowych fotouczulaczy jest poznanie równolegle zachodzących mechanizmów fotochemicznych występujących tuż po aktywacji cząsteczki promieniowaniem UV. Kolejnym zadaniem badawczym realizowanym w ramach rozprawy doktorskiej jest zbadanie fotoindukowanych mechanizmów molekularnych w potencjalnych fotouczulaczach, a także wpływu modyfikacji ich struktury chemicznej na pożądane właściwości fotochemiczne.

Procesy fotochemiczne inicjowane pod wpływem promieniowania UV, wykorzystywane w chemii prebiotycznej jak i w terapii fotodynamicznej, zachodzą zwykle w roztworach wodnych. Wiadomo dziś, że cząsteczki rozpuszczalnika mogą znacząco modyfikować mechanizmy molekularne procesów fotochemicznych. W powszechnie przyjętym podejściu, zachowanie molekuł wywołane obecnością promieniowania UV jest badane za pomocą prostych modeli rozpuszczalnika nie uwzględniających możliwości reakcji chemicznych pomiędzy badaną cząsteczką a cząsteczkami w jej otoczeniu. Jednak, ostatnie doniesienia literaturowe jak i prowadzone badania wskazują, że sam rozpuszczalnik, w którym znajduje się cząsteczka chemiczna bierze aktywny udział w procesach fotochemicznych, co prowadzi do powstania specyficznych mechanizmów molekularnych, nie dostępnych w innym otoczeniu. Dlatego, tematyka badawcza doktoratu opiera się na eksplorowaniu molekularnych procesów indukowanych promieniowaniem UV z wykorzystaniem modelowych układów, które oprócz kluczowej cząsteczki chemicznej zawierają również aktywne cząsteczki rozpuszczalnika.

Do wykonania zadań badawczych w ramach realizowanej rozprawy doktorskiej wykorzystuje się zaawansowane metody molekularnej mechaniki kwantowej wyprowadzone z pierwszych zasad. Te metody teoretyczne nie tylko pozwalają na otrzymanie jakościowych i ilościowych informacji na temat ultraszybkich molekularnych procesów fotochemicznych, ale również uzyskane rezultaty można wykorzystać do interpretacji widm czasowo-rozdzielczych, które dostarczają informacji o fotoindukowanej dynamice układu. Uzyskiwane rezultaty obliczeń są w miarę możliwości uzupełniane przez badania eksperymentalne, które są realizowane we współpracy z innymi grupami naukowymi. Prowadzone badania powinny pozwolić na znaczące pogłębienie wiedzy dotyczącej mechanizmów molekularnych procesów fotochemicznych, które odgrywają coraz większe znaczenie w nauce ale też w realnych zastosowaniach w codziennym życiu.