



Wrocław 18.04.2017 r.

dr hab. Robert Wieczorek, profesor nadzwyczajny UWr
Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski

**Recenzja rozprawy doktorskiej „Struktury molekularne i właściwości spektralne chromoforów
wybranych białek fluorescencyjnych oraz rodopsyny. Obliczenia kwantowo-chemiczne.”
autorstwa mgr inż. Łukasza Wolańskiego.**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Łukasza Wolańskiego wykonana pod opieką prof. Tadeusza Andruniowa przedstawia wyniki badań teoretycznych dotyczące właściwości strukturalnych oraz spektralnych wybranych modeli chromoforów poprzedzone bardzo głęboką analizą metodologiczną. Treść pracy odpowiada jej tytułowi. Praca zawierająca łącznie ponad 220 stron składa się z czterech części: ponad 30 stronicowego wstępu, około 70 stron rozważań metodologicznych (popartych wynikami obliczeń), blisko 40 stron wyników dotyczących badań modeli trzech chromoforów białkowych oraz około 60 stron materiałów dodatkowych, które znacznie ułatwiają lekturę dysertacji.

Przedmiot badań jest starannie wybrany i aktualny, zagadnienia badawcze wpisują się w obszar zainteresowań Zespołu Naukowego oraz Promotora. Cytowana literatura obejmuje 307 poprawnie przytoczonych pozycji.

Warto zauważyć, że już na wstępie Autor wprowadza bardzo przejrzysty i obszerny spis polskich terminów dotyczący metodologii, ponadto zwraca uwagę na konsekwentne stosowanie akronimów zaczerpniętych z języka angielskiego. W pracy można znaleźć niestety również sformułowania jak „geometria struktury” czy „okres czasu”, są to jednak wyjątki.

We wstępie dysertacji znajduje się bardzo przystępne przedstawienie właściwości i roli rodopsyny oraz wybranych białek fluorescencyjnych w oparciu o wyniki badań obejmujące bardzo szeroki przedział czasowy – od odkrycia i zaobserwowania do najaktualniejszych wyników badań naukowych, zastosowań terapeutycznych i komercyjnych. Wstęp stanowi dobre uzasadnienie wyboru przedmiotu badań.

Badacze używający narzędzi kwantowochemicznych najczęściej zgadzają się, że jednym z największych wyzwań dla badań teoretycznych jest określenie struktury przestrzennej białek i innych dużych molekuł o znaczeniu biologicznym oraz wynikających z niej ich właściwości np. właściwości spektralnych. U podwalin takich opinii leży rozmiar białek – cecha ze swej natury trywialna, jednak niosąca daleko idące konsekwencje. Chemia kwantowa dysponuje dziś narzędziami, które doskonale wspomagają, a czasem wręcz konkurują z metodami eksperymentalnymi. Jednak uzyskanie wyników dla całego układu białkowego jest w tym przypadku niedostępne. Dlatego Autor do swoich badań wybrał niewielkie



centrum chromoforowe, które umożliwiło Mu dokładne testy zaawansowanych metod obliczeniowych (z naciskiem na użyteczność metody CC2) i ich weryfikację jako wiarygodnego narzędzia do badania PES w okolicach przecięcia stożkowego. Wybranie takiego przybliżenia jest, w mojej ocenie trafne, choć korzystając z okazji chciałbym poprosić Autora o pewne rozważania dotyczące możliwego wpływu momentów dipolowych pochodzących od helis otaczających chromofor na jego właściwości spektralne. Tych rozważań w mojej ocenie brakuje w pracy. Cennymi elementami, które można znaleźć w pracy, są określenie roli parametru alternacji długości wiązań oraz parametru modyfikacji hamiltonianu zerowego rzędu (ϵ), którego staranny wybór prowadzi do prawidłowego określenia energii wzbudzeń (w odróżnieniu od często stosowanej wartości domyślnej, dającej wyniki odległe od wyników referencyjnych). Dlatego wnioski płynące z tabel 5.4a i b powinny być lekturą obowiązkową dla adeptów obliczeń kwantowochemicznych. Przy okazji lektury tej części rozprawy doktorskiej, chciałbym zadać Autorowi pytanie: jakie efekty mogłoby przynieść przyjęcie modelu opartego o superpozycję dwóch lub trzech chromoforów przyjętych jako modelowe?

Przeprowadzony i przedstawiony w pracy gruntowny i staranny poziom walidacji teoretycznych metod dostępnych do zbadania układu chemicznego odpowiadającego modelom wybranych białek fluorescencyjnych oceniam bardzo wysoko.

W dalszej części dysertacji Autor przedstawia wyniki badań teoretycznych dotyczących modeli trzech białek: GFP, GFP-W7 oraz DsRed: została tu wykazana duża przydatność szeroko stosowanych funkcjonałów gęstości do dokładnego przewidywania struktury badanych chromoforów, udało się również określić optymalną bazę funkcyjną dla tego typu obliczeń. Struktura modeli chromoforów posłużyła do obliczenia energii wertykalnych przejść absorpcyjnych i emisyjnych o największych intensywnościach. W mojej ocenie najcenniejszym wnioskiem płynącym z tej części pracy jest wykazanie korelacji parametru ϵ z zadeklarowanym rozmiarem przestrzeni aktywnej.

W podsumowaniu i wnioskach Autor podejmuje próbę zebrania i usystematyzowania najważniejszych wyników płynących z pracy. Z pożytkiem dla niej, jako całości, mogłoby być dwu a nawet trzykrotne skrócenie tego rozdziału np. najważniejsze wnioski przedstawione w punktach ułatwiłyby podkreślenie spójności wyników.

Przedstawione w dysertacji wyniki są w mojej ocenie rezultatem przysłowiowo mrówczej pracy, którą wykonał Autor. Jej wyniki mogą stanowić solidny fundament metodologiczny dla teoretycznych badań chromoforów, choć można się spodziewać, że z czasem „złota metoda” rekomendowana przez Autora zdezaktualizuje się, głównie dzięki rozwojowi mikroelektroniki.

Mgr inż. Łukasz Wolański jest współautorem 1 pracy opublikowanej, 2 prac będących w przygotowaniu oraz trzech publikacji pokonferencyjnych.



KONKLUZJA RECENZJI

Przedłożona mi do oceny rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane ustawą o tytule i stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. Ust. nr 65, poz. 595) oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. nr 204, poz. 1200, z dnia 22 września 2011 r.), a także zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę o dopuszczenie rozprawy mgr inż. Łukasza Wolańskiego do etapu publicznej obrony jej tez.

D. Wiewal