



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Kraków, 28.08.2024 r.

RECENZJA

osiągnięcia habilitacyjnego Pana dr Rafała Szabli zatytułowanego:

„Określenie roli promieniowania UV w prebiotycznej syntezie i selekcji komponentów RNA i DNA z wykorzystaniem metod chemii obliczeniowej”

Dzięki badaniom obserwacyjnym głębokiego kosmosu, pracom teoretycznym oraz doświadczeniom z zakresu fizyki wysokich energii posiadamy coraz lepsze zrozumienie procesów fizycznych, które doprowadziły do zaistnienia znanego nam wszechświata wraz z naszą planetą. Na tle tego imponującego postępu wiedzy z zakresu kosmologii i fizyki, procesy które doprowadziły do pojawienia się życia na Ziemi pozostają wciąż stosunkowo słabo poznane. Jednym z takich procesów najprawdopodobniej była synteza składników kwasów nukleinowych z prostszych związków organicznych, która zachodziła na powierzchni młodej Ziemi. Zagadnieniu syntezy i fotostabilności prekursorów kwasów nukleinowych poświęconych jest piętnaście prac naukowych składających się na osiągnięcie habilitacyjne Pana Dr Szabli.

Prace te są wieloautorskie, co jest naturalne dla interdyscyplinarnych badań łączących syntezę, badania spektroskopowe i obliczenia kwantowo-chemiczne, jednakże w trzynastu z nich dr Szabla pełnił rolę autora korespondującego, co niezbitnie potwierdza jego wiodącą rolę w badaniach opisanych w tych pracach. Prace zostały opublikowane w uznanych periodykach o zasięgu globalnym o dużym i bardzo dużym czynnikiem oddziaływania (4 prace w *Phys. Chem. Chem. Phys.*, po 2 prace w *Chem. Commun.*, *Chem. Sci.*, *Nat. Commun.*, oraz po jednej pracy w: *Photochem. Photobiol.*, *Chem. Phys.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, *Nature*, *Farad. Discuss.*). Prace te były cytowane już ponad 206 razy (bez autocytowań), co jednoznacznie pokazuje, że wyniki uzyskane przez dra Szablę i współpracowników znacząco przyczyniają się do rozwoju dyscypliny.

Badania składające się na osiągnięcie habilitacyjne zostały wykonane przez dr Szablę z wykorzystaniem szerokiego wachlarza zaawansowanych metod chemii kwantowej, takich jak: pole siłowe Amber, TDDFT, ADC(2), SCS-ADC(2), NEVPT2, CASPT2, CC2, MR-CISD, B2PLYP. Metody te zostały wykorzystane do wyznaczenia energii i struktur minimów, stanów przejściowych, punktów przecięć powierzchni energii potencjalnej dla stanów o różnej multipletowości oraz przecięć stożkowych

ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska
tel. +48 12 639 51 01, +48 12 425 19 23
fax +48 12 425 19 23

Nr konta: Bank Gospodarstwa Krajowego
PL 36 1130 1150 0012 1186 5820 0004
NIP: 6750001805, REGON: P-000326351



dla stanów o tej samej multipletowości, przeprowadzenia symulacji klasycznej oraz kwantowej nieadiabaticznej dynamiki molekularnej z przeskokami pomiędzy powierzchniami, obliczeń QM/MM, obliczeń częstości drgań anharmonicznych. Oprócz powyższych badań z wykorzystaniem znanych i dostępnych metod, habilitant dokonał implementacji protokołu optymalizacji geometrii przecięć powierzchni energii potencjalnej, opracował protokół obliczeniowy do symulacji widm absorpcji w stanie wzbudzonym (w oparciu o metodę ADC(2)), oraz stworzył interfejs Amber-Turbomole, który umożliwia optymalizację geometrii w stanach podstawowych i wzbudzonych oraz optymalizację struktur przecięć powierzchni energii potencjalnej różnych stanów elektronowych. Warsztat badawczy dr Szabli jest więc bardzo bogaty i jest przez niego aktywnie rozwijany, min. przez opracowanie nowych protokołów i interfejsów.

W swoim autoreferacie dr Szabla dzieli wyniki opisane w tych piętnastu pracach na pięć wątków tematycznych:

1. fotodynamika alternatywnych zasad RNA/DNA w fazie gazowej,
2. wpływ środowiska na fotochemię i fotodynamikę zasad azotowych,
3. wspomagane promieniowaniem UV szlaki reakcyjne prowadzące do nukleozydów RNA, DNA i ANA,
4. fotostabilność prekursorów nukleozydów,
5. mechanizmy fotostabilizujące oligomery kwasów nukleinowych oraz mechanizmy samonaprawy cyklobutanowych dimerów pirymidyn.

Poniżej wymieniam wyniki uzyskane przez habilitanta, które uważam za najistotniejsze w ramach tych pięciu wątków tematycznych.

Ad 1. Wgląd w fotodynamikę izolowanej izoguaniny – przebadanie możliwych mechanizmów relaksacji ze stanu S_1 do S_0 dla tautomerów tego związku: tautomery keto charakteryzują się długożyjącymi stanami $\pi\pi^*$ o nachylonej geometrii przecięcia stożkowego S_1/S_0 ; tautomery enol krótkożyjącymi stanami $\pi\pi^*$ o szczytowej geometrii przecięcia. Podobne obliczenia dla tautomerów 2,6-diaminopuryny scharakteryzowały możliwe ścieżki dezaktywacji stanów $\pi\pi^*$ (S_1) tego związku.

Ad 2. Wykazanie, że różnice w dynamice stanów wzbudzonych cegiełek kwasów nukleinowych w fazie gazowej i roztworach wodnych wynikają z bezpośredniego udziału cząsteczek rozpuszczalnika w procesach



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

fotocemicznych. Habilitant wykazał, że w stanach wzbudzonych $n\pi^*$ metylocytozyny, 2-tiocytozyny, guaniny, oraz guanozyny oddziaływania chalkogenowe między atomem tlenu cząsteczki wody a heteroatomem zasady azotowej skutkują przeniesieniem elektronu z wody na pierścień, co może prowadzić do generowania rodnika OH i reakcji następczych z jego udziałem. Tego typu kompleksy z przeniesieniem ładunku mogą powstawać zarówno w stanach singletowych jak i trypletowych, co zostało potwierdzone dzięki reinterpretacji wyników spektroskopowych.

Ad 3. Odkrycie mechanizmu fotoredukcji tioanhydroadenozyny przez jony HS^- wspomaganego oddziaływaniem chalkogenowym S...S.

Ad 4. Zaproponowanie prawdopodobnych mechanizmów odpowiedzialnych za wysoką fotostabilność tionu oksazolidynonu oraz wgląd w dynamikę w stanach wzbudzonych 2-tiooksazolu.

Ad 5. Opisanie mechanizmu sekwencyjnego transferu elektronu inicjującego proces fotonaprawy tetranukleotydu DNA: GAT=T, oraz potwierdzona doświadczalnie predykcja dotycząca wysokiej wydajności naprawy dimeru tyminy sąsiadującego z 2,6-diaminopuryną.

W mojej ocenie, powyżej bardzo skrótowo streszczone osiągnięcia naukowe dr Szabli jest osiągnięciem wybitnym i z nawiązką spełnia ono ustawowe wymagania (Art 219, ust. 2), tzn. stanowi bardzo znaczny wkład w rozwój dyscypliny.

Dr Szabla wykazał się również bardzo znaczącą aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej instytucji naukowej (Art. 219, ust. 3), gdyż studia doktoranckie odbył na Uniwersytecie Masaryka w Brnie, staż podoktorski zrealizował w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, a następnie przez 20 miesięcy pracował na stanowisku samodzielnego wykładowcy na Uniwersytecie w Edynburgu. Praca w każdej z tych instytucji zaowocowała szeregiem publikacji naukowych.

Doktor Rafał Szabla posiada stopień doktora, nadany mu 1 marca 2017 roku przez Uniwersytet Masaryka, spełnia więc wszystkie ustawowe wymogi do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego. Ponieważ moja opinia o osiągnięciu habilitacyjnym jest jednoznacznie pozytywna, w pełni popieram starania dra Szabli o ten tytuł.

Prof. dr hab. Tomasz Borowski

ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska
tel. +48 12 639 51 01, +48 12 425 19 23
fax +48 12 425 19 23

Nr konta: Bank Gospodarstwa Krajowego
PL 36 1130 1150 0012 1186 5820 0004
NIP: 6750001805, REGON: P-000326351