



Posudok na bakalársku prácu Thuy Duong Nguyenové s názvom „Stabilita komplexních sloučenin platiny a mechanismy jejich izomerací a hydrolýzy: kvantově-chemická studie“

Predložená bakalárska práca sa v rozsahu 71 strán zaoberá teoretickým štúdiom hydrolýzy komplexov Pt(II). Motiváciou tejto práce je študovať samotný mechanizmus hydrolýzy a jej energetický profil na *cis* i *trans* izoméroch vybraných komplexov.

Teoretická časť práce (Kapitola 2) sa najprv venuje prehľadu biologicky aktívnych koordinačných zlúčenín nielen obsahujúcich platinu ale aj ďalšie kovy (Au, Pd, Ru, Ti a V). Následne sú diskutované mechanizmy hydrolýzy štvorcovo-planárnych komplexov Pt(II), pričom doraz je kladený na asociatívny mechanizmus vedúci k pentakoordinovaným komplexom v tranzitnom stave. Stručne je spomenutá aj možnosť izomerizácie *cis/trans* komplexov a s tým súvisiace reakčné mechanizmy. Poslednou časťou teoretického úvodu je vysvetlenie metód výpočtovej chémie ako aj uvedenie postupov štúdia reakčných mechanizmov týmito metódami. V teoretickej časti absentuje literárna rešerš venovaná konkrétnemu prehľadu teoretických postupov a ich výsledkov zameraných na hydrolýzu štvorcovo-planárnych komplexov Pt(II), kde by boli porovnané aspoň kľúčové termodynamické parametre – aktivačné energie, aktivačné Gibbsove energie, rýchlostné konštanty a pod.

V kapitole 3 diskutuje výsledky svojej experimentálnej práce pre 4 *cis/trans* dihalogenido-komplexy Pt(II) obsahujúce 2-methylpyridín a amoniak ako N-donorové ligandy. Samotný komplex označený 1, je vlastne dobre známa picoplatina, ktorú autorka vynechala vo svojom teoretickom úvode. Pre teoretické výpočty bol zvolený hybridný DFT funkcionál B3LYP a báza def2-QZVP. Boli optimalizované geometrie reaktantov i produktov samotnej hydrolýzy a podarilo zoptimalizovať aj geometrie pentakoordinovaných tranzitných stavov pre prvý a druhý stupeň hydrolýzy. Molekulové geometrie sú znázornené graficky a hlavné štruktúrne parametre – väzbové dĺžky a uhly - sú spracované vo forme tabuliek a tieto údaje sú diskutované v texte. Podkapitola 3.2.6 by mala byť asi najdôležitejším výstupom práce, pretože sa v nej uvádzajú údaje o aktivačných energiách, ktoré by mali byť kľúčom pre návrh najpravdepodobnejšieho mechanizmu hydrolýzy daných komplexov. Pre *cis*-komplexy 1 a 2 boli skúmané dve cesty hydrolýzy, z hodnôt aktivačných energií vyplýva, že hydrolýza halogenido-ligandu v *trans* polohe voči 2-methylpyridín je nižšia než v *trans* polohe voči ammin ligandu, čo je v súlade s predpoveďou vyplývajúcej z aplikácie teórie *trans*-efektu. Samotné hodnoty aktivačných energií sú vo väčšine prípadov rádovo v stovkách kJ/mol, čo sú relatívne veľké hodnoty. Uvedené sú aj hodnoty rozdielov energie produktov a reaktantov.

Pripomienky a otázky k práci:

1. V teoretickej časti práce na strane 20 v Obr. 8 je uvedené štruktúra komplexu V(IV) - BMOV, ktorá však nie je správna a naznačuje iné oxidačné číslo centrálneho atómu.
2. Obr. 9 a Obr. 11 uvedené na str. 22-23 sa opakujú s rovnakým číslovaním na str. 40.
3. Na str. 37 je uvedené že látky 1-4 boli pripravené a študované na PŘF UP bez uvedenia konkrétnych osôb, čo je nezvyčajné. Je možné porovnať aspoň niektoré experimentálne výsledky pre tieto látky s vypočítanými výsledkami, napr. FTIR spektrá?
4. Chýba porovnanie prezentovaných výsledkov (geometrií, energií) s už publikovaným experimentálnymi alebo teoretickými publikáciami, ako príklad uvádzam nasledovnú prácu: A. Melchior et al., Theor Chem Acc (2011) 128:627–638, DOI 10.1007/s00214-010-0825-4, kde bola práve študovaná hydrolýza látky 1 – picoplatiny. Podotýkam, že experimentálne štruktúry látok 1 a 3 sú dostupné v databáze CSD.
5. V kapitole 3.2.6 chýba relevantná diskusia výsledkov – čo môžeme na základe vypočítaných hodnôt ΔE_r a E_a predpokladať? Vzhľadom k tomu, že boli vypočítané i frekvencie pre všetky uvedené geometrie, je nepochopiteľné, prečo neboli vypočítané i aktivačné Gibbsove energie a reakčné Gibbsove energie?

6. Akým spôsobom by ste vypočítali rýchlostné konštanty hydrolýzy na základe výsledkov Vašich výpočtov?

Odporúčam v rámci prezentácie zapracovať tieto pripomienky.

Záverom konštatujem, že samotná bakalárska práca rieši zaujímavú problematiku teoretických výpočtov reakčných mechanizmov štvorcovo-planárnych komplexov Pt(II) a autorka sa z touto ťažkou problematikou popasovala statočne a preto predloženú prácu po zodpovedaní príslušných otázok odporúčam k obhajobe.

Hodnotenie: B

Olomouc, 17. 6. 2020

doc. Ing. Radovan Herchel, PhD.