

V Olomouci, 20. augusta 2013

POSUDOK OPONENTA

na **diplomovú prácu Bc. Nely Žitníkovéj** „Kvantově-chemické výpočty parametrů Mössbauerových spekter vybraných koordinačních sloučenin železa“ vypracovanú na Katedre anorganické chemie, Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

Diplomantka Bc. Nela Žitníková predložila ako diplomovú prácu teoretické pojednanie pozostávajúce zo 76 číslovaných strán rozdelených do kapitol obvyklých pre práce diplomové a elektronickej prílohy na disku CD-ROM obsahujúcej príslušné východiskové dáta použité k formulácii diskusie a záverov.

Práca sa venuje použitiu vybraných kvantovo-chemických metód, konkrétne Hatree-Fock *ab-initio* (HF) metódy a metódy Density Functional Theory (DFT), pre výpočet vybraných parametrov Mössbauerových spektier, konkrétne izoméneho posunu δ a kvadrupólového štiepenia ΔE_Q . Diplomantka zvolila pre optimalizáciu molekulových štruktúr 13 z literatúry vybraných komplexných zlúčenín železa v oxidačných stupňoch +II a +III s rôznymi ligandami (sendvičové komplexy, chelátové *N*-ligandy, monodentátne *O*-ligandy) u oboch metód kombináciu rôznych báz, a to LAN2DZ a WACHTERS pre centrálné atómy a cc-pVDZ a 6-311G* pre ostatné atómy. Optimalizované molekulové štruktúry následne diplomantka porovnávala s molekulovou štruktúrou komplexu získanou data-miningom zo zastaranej verzie Cambridge Structural Database (použitá ver. 5.29, pričom aktuálna ver. je 5.34). Parametre Mössbauerových spektier boli vypočítané buď na základe korelácie s kalibračnými závislosťami uvedenými v literatúre u izoméneho posunu, alebo priamo výpočtom u kvadrupólového štiepenia. Na základe diskusie výsledkov uvedenej v práci a záverov je možné v krátkosti uviesť, že popísané metódy sa nepreukázali ako validne pre vybranú skupinu komplexných zlúčenín čo sa týka odhadu parametrov izoméneho posunu a kvadrupólového štiepenia a len obmedzene použiteľné pre optimalizáciu molekulových štruktúr na malej časti vybraných komplexných zlúčenín.

Aj keď sa v prípade hodnotenej diplomovej práce nejedná o „regulérny prvý pokus“, v texte je stále možné nájsť väčšie množstvo chýb a nejasností.

K práci mám nasledujúce pripomienky a nižšie uvedené otázky:

1. Str.2-3 – V úvode, kde by mali byť uvedené východiská a motivácia diplomovej práce nie je napriek mnohým „vizionárskym“ formuláciám (napr. v prvom odstavci) uvedený jediný odkaz na literatúru.
2. Str.2 – nie je možné súhlasiť s tvrdením, že monokryštalová rtg. difrakčná analýza je jedinou metódou poskytujúcou informácie o molekulovej a kryštalovej štruktúre látok. Aké ďalšie difrakčné a spektrálne metódy sú schopné poskytnúť informácie o polohách atómov v molekule či už v pevnom skupenstve alebo v roztoku?
3. Str.2, r. 13-16 je evidentná kontradikcia medzi popisom NMR spektroskopie a spektrálnymi metódami. Skutočne si diplomantka myslí, že NMR spektroskopia nepatrí medzi spektrálne metódy?
4. Na str. 5-7 popisujete teóriu ligandového poľa na príklade oktaedrických komplexov. Uvedené fakty sú viac učebnicovým ako reálnym príkladom. Aké efekty sa prejavujú u oktaedrických komplexov a aký majú vplyv na elektrónovú štruktúru komplexov?
5. V celom texte sú uvádzané kladné oxidačné čísla bez uvedenia znamienka (+). Toto jednoznačne znižuje prehľadnosť textu.
6. Podľa súdobej nomenklatúry aplikovanej v anorganickej a koordinačnej chémii sa v názvoch zlúčenín uvádzajú značky (R,S) Cahn-Ingold-Prelogovho systému a geometrické izoméry *cis-/trans-* kurzívou. Podobne sa píše i vybrané latinské názvy, ako *in vitro* či *ab initio*.
7. Na str.11, r.9 od konca je preklep v chemickom názve ...terta... má byť ...tetra...
8. Na str.11, r.3 od konca je uvedený chybný chemický názov, ktorý začína ...7-chlor-... a má začínať ...7-chloro-...
9. Na str.12, r.1-2 uvádzate pojmy prvá a druhá fáza (klinického) testovania. V čom spočívajú špecifiká týchto fáz klinického testovania potenciálnych liečiv?
10. Na str.19, v kapitole 2.3.2. Metody *ab-initio* uvádzate nesprávne tak klasické metódy *ab-initio*, ako aj post-HF metódy (CC, CI, a i.).
11. V experimentálnej časti uvádzate uniformne u všetkých komplexov záver: „Odchýlení vypočítaných hodnot kvadrupólového štiepení od experimentálne stanovených hodnot je spôsobeno charakterem vazeb metalocenů, především s ním spojenou elektron-elektronovou korelaci, kterou HF metoda neumí řešit vůbec a DFT metoda díky aproximacím jen částečně.“ Prečo ste pri objavení tohoto závažného zistenia u prvej sady optimalizovaných komplexov nepoužili na ďalšie komplexy iné vhodnejšie DFT metódy,

trebárs moderný hybridný DFT meta-GGA algoritmus M06 alebo zmiešaný hybridný funkcionál B2PLYP, ktorý zahrňuje i MP2 korelačnú energiu?

12. Akú hodnotu gradientu ste považovali za podmienku konverencie?
13. Akú zhodu vypočítaných parametrov δ a ΔE_Q by ste považovali za úspešnú aplikáciu vybraného modelu?
14. K popisu zmien štruktúry vplyvom optimalizácie výpočtovými metódami by významne prispelo i grafické zobrazenie zmien na príslušnom modele molekulovej štruktúry.

Záverom konštatujem, že uvedené pripomienky neblaho ovplyvňujú úroveň výsledkov prezentovaných v predkladanej diplomovej práci. S vedomím určitej miery novosti a histórie aplikácie týchto výpočtových metód na tunajšej katedre ju ale odporúčam prijať k obhajobe s hodnotením jej súčasnej verzie známku **E (3)**.

PharmDr. Ján Vančo, Ph.D.