

Wrocław, 8.06.2017

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Małgorzaty Kauch pt.

„Calculations of nuclear spin-spin coupling constants in metalloorganic compounds.”

Spektroskopia NMR jest jedną z podstawowych technik badawczych struktury i własności układów molekularnych. W wyniku badań doświadczalnych otrzymuje się dane wartości przesunięć chemicznych oraz jądrowych stałych sprzężenia spinowo-spinowego. Interpretacja wyników doświadczalnych jest stosunkowo łatwa dla prostych układów molekularnych natomiast staje się skomplikowana dla złożonych układów molekularnych takich jak np. związki kompleksowe czy też układy o znaczeniu biologicznych.

W ostatnich latach obserwuje się stosunkowo sporo prac poświęconych obliczeniom za pomocą metod chemii kwantowej jądrowych stałych sprzężenia spinowo-spinowego dla prostych układów molekularnych zawierających atomy pierwiastków o małej liczbie atomowej natomiast stosunkowo mało prac opublikowano na ten temat dla związków metalloorganicznych. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Małgorzaty Kauch przyczynia się do zniwelowania tej luki w literaturze światowej.

Rozprawa doktorska mgr Małgorzata Kauch pt. „Calculations of nuclear spin-spin coupling constants in metalloorganic compounds” powstała pod kierunkiem dr hab. prof. UW Magdaleny Pecul-Kudelskiej z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego i bardzo dobrze wpisuje się w nurt badawczy promotorki rozprawy.

Rozprawa doktorska jest przykładem bardzo udanego zastosowania istniejących metod chemii kwantowej do badania wpływu różnorodnych parametrów strukturalnych na jądrowe stałe sprzężenia spinowo-spinowego układów metalloorganicznych. Doktorantka w obliczeniach wykorzystwała metody obliczeniowe wynikające z teorii funkcjonałów gęstości (DFT) a efekty relatywistyczne zostały opisane hamiltonianem ZORA (Zero-Order Regular Approximation).

Obiektem badań były stosunkowo złożone układy metalloorganiczne takie jak: 1) syntetyczne DNA interkalowane kationami srebra, 2) cząsteczka rubredoksyny podstawiona rtęcią lub kadmem oraz 3) kompleksy typu $\text{MeH}_3\text{X}(\text{PY}_3)_2$, gdzie Me jest kationem irydu, osmu,

rutenu i rodu. Obliczenia koncentrowały się na określeniu wpływu różnych czynników, w tym również parametrów strukturalnych, na zmiany wartości wybranych jądrowych stałych sprzężenia spinowo-spinowego. Uważam, że podjęta w rozprawie tematyka badawcza jest bardzo ważna a także niezwykle aktualna.

Doktorantka jest współautorką 3 prac opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach (dwie prace w *The Journal of Physical Chemistry A* i jedna praca w *ChemPhysChem*), z czego dwie prace zawierają wyniki badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej.

Rozprawa doktorska została napisana w języku angielskim, liczy 200 stron, jest podzielona na dwie główne części, dodatek zawierający tabele i wykresy, które nie zostały umieszczone w części głównej rozprawy, oraz bibliografię liczącą 100 odnośników literaturowych.

Pierwsza część rozprawy zawiera bardzo skondensowany opis metod teoretycznych użytych w rozprawie co uważam za dużą zaletę rozprawy bowiem w wielu rozprawach doktoranci sporo miejsca poświęcają zagadnieniom które są bardzo dobrze opisane w literaturze.

Część druga zatytułowana „Applications” jest podzielona na cztery rozdziały poświęcone poszczególnym układom molekularnym. Moim zdaniem w pracy zabrakło uzasadnienia wyboru właśnie tych a nie innych układów metaloorganicznych.

Badając syntetyczne DNA interkalowane kationami srebra Doktorantka bardzo systematycznie rozbudowywała model do obliczeń rozpoczynając od prostego układu w którym pomiędzy dwoma pierścieniami imidazolowymi (z podstawionymi grupami metylowymi w miejscu pierwotnego połączenia z helisą DNA) został umieszczony kation srebra. Następnie rozbudowała do układów zawierających dwie i trzy pary imidazolowe połączone kationami srebra co pozwoliło określić rolę oddziaływań stakingowych. Obliczenia jądrowych stałych sprzężenia jądrowego spinowo-spinowego $^1J(^{15}\text{N}, ^{109}\text{Ag})$ oraz $^2J(^{15}\text{N}, ^{15}\text{N})$ wykonano stosując metody oparte na teorii funkcjonałów gęstość z różnymi funkcjonałami wymiennokorelacyjnymi i dla różnych baz funkcyjnych. Ponadto w celu uwzględnienia roli otoczenia tj. środowiska wodnego, Doktorantka wybrała metodę COSMO (Conductor-like Screening Model) a także model hydratacji reprezentowany przez 39 cząsteczek wody. W pracy zabrakło uzasadnienia wyboru metody COSMO ze stosunkowo szerokiego wachlarza metod opisujących wpływ otoczenia w postaci ciągłego ośrodka. Również nie znalazłem uzasadnienia wyboru ilości 39 cząsteczek wody w modelowaniu otoczenia wodnego.

Bardzo dobra zgodność z eksperymentalną wartością stałej sprzężenia $^1J(^{15}\text{N}, ^{109}\text{Ag})$ została uzyskana dla najprostszego modelu. W tym miejscu pojawia się pytanie, czy ta dobra

zgodność (wręcz zaskakująca przy tak prostym modelu) nie jest przypadkiem efektem kompensacji błędów. Niezwykle ważną konkluzją w aspekcie badań doświadczalnych jest wykazanie dużej czułości stałej sprzężenia ${}^2J({}^{15}\text{N}, {}^{15}\text{N})$ na zmiany struktury geometrycznej układu.

Doktorantka również otrzymała niezwykle ważne wyniki dla modelowych obliczeń przedstawiających rubredoksynę podstawioną rtęcią i kadmem. Zaproponowany układ modelowy była bardzo prosty i zawierał cztery cząsteczki cysteiny koordynujące kation metalu. Przeprowadzono bardzo szczegółową analizę wpływu zmian konformacyjnych oraz otoczenia wodnego za pomocą modelu COSMO. Doktorantka przedstawiła obliczone wartości dla stałych sprzężenia ${}^1J({}^{113}\text{Cd}, {}^1\text{H})$ oraz ${}^1J({}^{199}\text{Hg}, {}^1\text{H})$ uzyskując dobrą zgodność z dostępnymi wartościami eksperymentalnymi. Ważnym osiągnięciem tej części rozprawy jest analiza zależności stałych sprzężenia krótko- i dalegozasięgowych w zależności od odległości pomiędzy sprzężonymi jądrami.

W dalszej części rozprawy przedstawiającej wyniki badań Doktorantka zawarła rezultaty obliczeń stałych sprzężenia ${}^1J({}^1\text{H}, {}^2\text{D})$ oraz ${}^2J({}^1\text{H}, {}^{31}\text{P})$ dla kompleksów irydu typu $\text{IrH}_3\text{X}(\text{PY}_3)_2$, gdzie $\text{X} = \text{Cl}_2, \text{Co}, \text{NO}$ oraz $\text{Y} = \text{H}, \text{CH}_3, {}^i\text{Pr}$ oraz Ph . Natomiast w ostatniej części rozprawy pt. „Applications” zostały opisane rezultaty badań rozszerzonych na analogiczne kompleksy zawierające som, ruten i rod. Moim zdaniem najbardziej wartościowymi wynikami są zależności określające wpływ zarówno podstawników jak i kationów metali na wartości stały sprzężenia J_{HP} i J_{HD} . Również bardzo istotnym osiągnięciem rozprawy było określenie prawie liniowej zależności stałych sprzężenia od wartości kąta stożkowego.

Doktorantka również przedstawiła niezwykle ważne wnioski o charakterze metodologicznym. I tak wykazała istotną rolę efektów relatywistycznych opisanych hamiltonianem ZORA, a także rolę w poprawnym opisie stałych sprzężenia członu spinowo-dipolowego oraz sprzężenia spinowo-orbitalnego.

Podsumowując swoją opinię o pracy chciałbym wyraźnie stwierdzić, że bardzo wysoko oceniam poziom naukowy rozprawy doktorskiej. Rozprawa zawiera nowe i oryginalne badania naukowe dotyczące wpływu różnych czynników na wartości jądrowych stałych sprzężenia spinowo-spinowego a także na niezwykle istotną rolę efektów relatywistycznych. Doktorantka swobodnie posługiwała się metodami chemii kwantowej. Na wyraźnie podkreślenie zasługuje przejrzysta forma rozprawy doktorskiej. Przyjęte w rozprawie doktorskiej modele układów molekularnych były bardzo przemyślane. Również starannie zostały wykonane wykresy i rysunki aczkolwiek na rys. 8.1 (str. 57) trudno zauważyć kationy srebra.

Przechodząc do końcowej oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej stwierdzam, że stanowi ona bardzo wartościowy wkład do badań związanych z układami metaloorganicznymi. Uzyskane rezultaty mogą być także przydatne przy interpretacji eksperymentalnych widm NMR.

Biorąc pod uwagę nowatorską problematykę badawczą a także bardzo wysoki poziom badań naukowych przedstawionych w rozprawie doktorskiej w konkluzji wyraźnie stwierdzam, że przedstawiona przez Doktorantkę rozprawa spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim określone w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz naukowych stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki* (Dz.U. nr 65 z 14.03.2003 r., poz. 595, oraz Dz.U. nr 164 z 27.07.2005 r., poz.1365 wraz z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie mgr Małgorzaty Kauch do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



prof. dr hab. Zdzisław Latajka