

***Posudek školitele doktorské disertační práce Mgr. Matěje Pavelky  
“Theoretical study of ligandfield influence on physico-chemical  
behavior of copper cations Cu(I)/Cu(II).“***

Předkládaná práce se zabývá studiem koordinačních parametrů (geometrických, energetických a elektronových) různých měďných a měďnatých komplexů metodami kvantové chemie.

Na počátku doktorandského studia byly dokončeny a uzavřeny výpočty prováděné již v době diplomové práce. Tato první etapa byla věnována strukturám hydratovaných Cu(I)/Cu(II) kationtů s různým počtem molekul vody v první koordinační slupce. V této první práci šlo především o zvládnutí používané metodiky pro výpočty s „open-shell“ elektronovou konfigurací, které se vyskytují v měďnatých komplexech. Zde byly již k dispozici obdobné výpočty na analogických strukturách. Studie „Theoretical model of copper Cu(I)/Cu(II) hydration. DFT and ab initio quantum chemical study“ byla opublikována v časopisu J. Mol. Struct. THEOCHEM, 683, 183-193 (2004)

V další části byla tato studie rozšířena a zkoumán byl vliv dvou ligandů – vody a amoniaku v různých poměrech a různým koordinačním číslem. V případě kationtu měďného byla celková koordinace omezena na max. čtyři ligandy, pro měďnatý kation byla maximální uvažovaná koordinace šest. V souladu s předchozí prací bylo ukázáno, že měďný kationt upřednostňuje dvakrát koordinované struktury, zatímco měďnatý ion má největší vazebnou (stabilizační) energii pro 4-koordinované struktury. Téměř stejná stabilizační energie však byla zjištěna i pro 5-vazebné komplexy. Tyto závěry jsou v souladu se známými experimentálními výsledky. Publikace s názvem: „Theoretical description of copper Cu(I)/Cu(II) complexes in mixed ammino-aqua environment. DFT and ab initio quantum chemical study.“ byla otištěna v časopise Chem. Phys., 312,193-204 (2005).

Ve třetí části se pak doktorand zabýval kombinací tří různých ligandů, které lze považovat za modelové uspořádání v nejčastějších případech „biologicky vázané mědi“, tj. sirovodíku, vody a amoniaku. Nejvýznamnějším závěrem této studie je skutečnost, že měďný kation v přítomnosti alespoň jedné molekuly H<sub>2</sub>S upřednostňuje

koordinací číslo 3 a je-li těchto ligandů koordinováno více stávají se nejstabilnějšími 4-koordinované měďné komplexy. Článek autorů Pavelka, M; Šimánek, M., Šponer, J., Burda, J.V., "Copper Cations Interactions with Biologically Essential Types of Ligands: Computational DFT Study." byl opublikován v J. Phys. Chem. A, 110, 4795-4809 (2006)

Celé toto přípravné úsilí směřovalo k tématu aktivních center mědi přítomných v modrých proteinech. Zde bylo současně s disertační prací dokončeno původní vědecké sdělení s názvem „Computational DFT Study of Redox Active Centers of Blue Copper Proteins.“, které bylo v nedávné době odesláno k publikaci do časopisu J. Phys.Chem. B. V této práci byly porovnány částečně a úplně zoptimalizované vybrané strukturní vzory z aktivních center modrých proteinů typu A a B nalezených v krystalografických databázích. Výsledné redukční potenciály byly porovnány s experimentálně změřenými daty a bylo ukázáno, že vypočtené redukční potenciály z tzv. „constrained“ geometrie proteinové matrice se shodují s experimentálními daty velmi dobře. Úplná optimalizace vede ke zcela odlišným strukturním poměrům, a to jak pro redukovanou tak i pro oxidovanou formu aktivního centra a tudíž nelze očekávat ani shodu redoxních vlastností.

Mimo tyto „systematické“ studie provedl doktorand řadu dalších výpočtů na měďnatých a měďných komplexech, např. studium aduktů s vodou a s guaninem (práce byla rovněž v nedávné době odeslána k opublikování do J. Phys. Chem. A) nebo práce zabývající se měďnatými komplexy obsahující různé chinonové struktury („The DFT calculations of valence tautomer equilibrium of  $\{(L)_mCu^{n+}(Q)_n\} (L=mtq \text{ or } mmb, n=1 \text{ or } 2, Q=\text{quinone})$  complexes.“, podáno do časopisu Inorg. Chem.

V rámci grantového projektu MÈ 517 se zabýval rovněž studiem kroslinkových platinových aduktů, kde byla zjištěna značná pevnost G-Pt-C platinových můstků. (Publikace Pavelka, M; Burda, J.V. "Pt-bridges in the Single-strand and Interstrand DNA sequences. DFT and MP2 study of the cisplatin coordination with guanine, adenine, and cytosine." J. Mol. Model., 13, 367-379 (2007).

Předkládaná práce prezentuje velice rozsáhlou vědeckou aktivitu Mgr. Matěje Pavelky, který během svého PhD studia dokončil 7 původních vědeckých sdělení.

Důležitým rysem disertační práce je i využití známých experimentálních výsledků při interpretaci vypočtených charakteristik komplexů. V tom spatřuji veliký přínos disertace a zároveň důvod, proč některé z prací mohly být publikovány v renomovaných časopisech jako je např. J. Phys. Chem. (3 publikace) a Inorg. Chem.

Disertant přistupoval k řešení zadaných úkolů vždy velmi svědomitě, při zpracování výsledků vynikal značnou samostatností a pílí, a rovněž tvůrčím způsobem rozvíjel samotné zadání jednotlivých projektů.

Proto bych chtěl konstatovat, že disertační práce jednoznačně prokazuje předpoklady autora k samostatné tvořivé vědecké práci a navrhuji, aby mu byl udělen titul PhD.

