



UNIWERSYTET
O P O L S K I

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052, Opole
tel. 077 452 71 00
fax 077 452 71 01
chemia@uni.opole.pl
www.chemia.uni.opole.pl

Prof. dr hab. Teobald Kupka

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr Patrycji Sitek zatytułowanej
“MECHANIZM REAKCJI PRZENIESIENIA GRUPY
METYLOWEJ W WYBRANYCH KOMPLEKSACH
KOBALTU I NIKLU. OBLICZENIA METODĄ DFT”

wykonanej pod opieką Pani prof. dr hab. Marii Jaworskiej, oraz Pana dr hab. Piotra Lodowskiego jako promotora pomocniczego.

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Patrycji Sitek została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Marii Jaworskiej, oraz Pana dr hab. Piotra Lodowskiego jako promotora pomocniczego w Instytucie Chemii Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego.

Pragnę najpierw wspomnieć iż tematyka pracy doktorskiej Pani mgr Patrycji Sitek ściśle wiąże się z wieloletnimi badaniami naukowymi prowadzonymi w zespole Promotora i promotora pomocniczego. W tym kontekście badania doktorantki doskonale wpisują się i poszerzają tematykę kompleksów jonów metali przejściowych z ligandami organicznymi o stosunkowo znacznych rozmiarach. Zainteresowanie takimi kompleksami podyktowane jest ich właściwościami związanymi z możliwościami katalizowania wielu reakcji, w tym „pracy” enzymów” w układach żywych. Dla przykładu, jon cynku(II) występuje w miejscu aktywnym ponad 400 różnych enzymów.

Oczywiście, drobiazgowy opis kwantowo-mechaniczny bardzo dużych układów, w tym białka i jego centrum aktywnego zawierającego jon(y) metalu jest nadal poza zasięgiem

modelowania molekularnego. W takim przypadku rozsądnym kompromisem jest znaczne ograniczenie rozmiaru badanego układu katalitycznego poprzez racjonalny wybór modelu. Ponadto, ważny jest dobór narzędzi badawczych. Wiele prac badawczych prowadzonych w zespole Pani Promotor opiera się na Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT), i ścisłej współpracy z tak znanymi naukowcami jak Kenneth Ruud, Paweł Kozłowski i Tadeusz Andruniow. Warto również zauważyć, iż publikacje autorstwa Pani Marii Jaworskiej i Pana Piotra Lodowskiego są publikowane w dobrych i bardzo dobrych czasopismach z zakresu chemii teoretycznej, strukturalnej i katalizy chemicznej. Są to wielokrotnie cytowane prace z tzw. „Listy Filadelfijskiej” Prowadzone badania teoretyczne często wspomagają interpretację wyników eksperymentalnych współautorów i dotyczą struktury geometrycznej, energetyki i właściwości spektroskopowych syntezowanych kompleksów. Kolejnym ważnym elementem badań w tym zespole naukowym jest reaktywność wybranych związków chemicznych i modelowanie reakcji chemicznych.

W moim przekonaniu Doktorantka trafiła do bardzo dobrego zespołu badawczego i mogła pod fachową opieką poszerzyć swoje umiejętności a następnie zastosować je do zrealizowania celu swojej pracy doktorskiej.

Po tym wstępie przedstawię krótką charakterystykę naukową Autorki i przedstawioną mi do oceny dysertację doktorską wraz z podsumowaniem.

1. Sylwetka naukowa Autorki.

Pani magister Patrycja Sitek jest współautorką dwóch oryginalnych publikacji naukowych wraz ze swoim Promotorem i Promotorem pomocniczym w czasopismach z pogranicza chemii teoretycznej, nieorganicznej, strukturalnej i fizycznej (Inorg. Chem. Commun. oraz Struct. Chem., aktualne współczynniki wpływu, IF = 2.495 oraz 1.887). Średni współczynnik wpływu jest znaczący (2.2). Ponadto dowiadujemy się, iż kolejna praca jest przygotowywana do wysłania. Warto zauważyć, iż Pani Sitek jest pierwszym autorem zarówno w publikacjach jak i w czterech prezentacjach ustnych i czterech posterach konferencyjnych. Podsumowując aktywność naukową Autorki można zauważyć w przedstawionej mi do oceny dysertacji znaczący (ale nie bardzo duży) dorobek naukowy autorki, ściśle związany z realizacją pracy doktorskiej.

2. Ogólna charakterystyka dysertacji Pani mgr Patrycji Sitek.

Przedłożona mi do oceny praca jest napisana na 102 stronach jako typowa dysertacja złożona z części literaturowej i badawczej (własnej). Niestety, Autorka nie szanuje „lasów” i pisze po jednej stronie kartki.

W pierwszej części pracy, na stronach 10-26, Autorka bardzo zwięźle omawia aktualny stan wiedzy dotyczący redukcyjnego szlaku acetylokoenzymu A (acetylo-CoA). Wspomniany proces umożliwia syntezę różnych związków organicznych w organizmach żywych w wyniku redukcji CO₂. Biokatalizatorem takiej reakcji jest synteza acetylo-CoA/dehydrogenaza tlenu węgla. Ponadto, przedstawia budowę i funkcjonowanie enzymu ACS a następnie stosowanych narzędzi teoretycznych, w tym DFT, wybranych funkcjonałów gęstości, modelu rozpuszczalnika ciągłego (PCM), potencjałów redukcji, Naturalnych Orbitali Wiązań (NBO) i poprawek na dyspersję. Badania własne zajmują większą część pracy liczącej 102 strony (strony 27-78). Autorka wspomina o roli jonu niklu w procesach biologicznych roślin i bakterii oraz cynku i żelaza jako kofaktorach enzymu dehydrogenazy redukującego dwutlenek węgla występujący w atmosferze. W tym miejscu należy wspomnieć, iż mechanizm przeniesienia grupy metylowej nie był jeszcze w literaturze dogłębnie poznany i Autorka postanowiła zweryfikować ten proces na drodze teoretycznej analizując dwa prawdopodobne szlaki: rodnikowy oraz w formie reakcji S_N2.

Po spisie treści czytelnik zauważa listę 23 rysunków i 14 tabel oraz wykaz najważniejszych skrótów ułatwiających poruszanie się w „gąszczu” metod i nazw. Zadziwia fakt, że wspomnianych powyżej elementów pracy, umieszczonych na stronach 5-8, brakuje w spisie treści. Kolejno pojawia się „Cel pracy” który zajmuje jedną stronę. Czytelnik dowiaduje się, że głównym celem pracy było „zbadanie teoretyczne mechanizmów reakcji transferu metylu (żargon) z udziałem związków niklu i kobaltu oraz właściwości kompleksów które uczestniczą w takich reakcjach. Można tu zauważyć pewną trudność w formułowaniu celu pracy. Niestety, mało zdefiniowany tekst tego fragmentu dysertacji sprawia pewną trudność w doszukaniu się właściwego celu i zakresu pracy.

W podrozdziałach 2.1 i 2.2 Autorka zaznajamia czytelnika z enzymem ACS, w tym z jego budową i reakcjami w których bierze udział a następnie uzasadnia wybór modelowych kompleksów. Podrozdział 2.3 stanowi krótkie omówienie warsztatu teoretycznego z podanymi wzorami matematycznymi.

Rozdział trzeci dotyczy badań własnych i jest on podzielony na trzy podrozdziały – transferu metylu (dlaczego nie grupy metylowej?) pomiędzy jodkiem metylu a modelowym kompleksem niklu, badań kompleksów kobaltu i niklu w takich reakcjach oraz przeniesienie –CH₃ pomiędzy modelowymi kompleksami Co i Ni.

Zamieszczone „Badania własne” kończą się podsumowaniem na dwóch stronach i spisem 93 pozycji literaturowych (str. 80-92). Szkoda, że tu występuje pewna niekonsekwencja w sposobie cytowań.

Kolejnym elementem pracy są załączniki rozpoczynające się od Tabeli nr 10, a następnie Rysunku Nr 21 i kolejnych. Taka numeracja budzi u czytelnika pewne zdziwienie.

Pracę kończy spis dorobku naukowego na stronach 101-102 natomiast brak mi streszczenia w języku angielskim. Brak mi również kopii publikacji Autorki w załącznikach ułatwiających zapoznanie się z materiałami źródłowymi dysertacji. Tego nie trzeba robić ale ... mniej wygodne dla recenzenta jest sięganie do źródła poprzez bazy typu scopus.

3. Ogólna ocena osiągnięć naukowych Pani mgr Patrycja Sitek.

Pani mgr Patrycja Sitek wykorzystwała program Gaussian (różne wersje) do modelowych obliczeń DFT „skonstruowanego” enzymu zawierającego jon kobaltu lub niklu do przeniesienia grupy metylowej. Warto zauważyć, że była to bardzo wymagająca praca chemika-teoretyka modelującego budowę i działanie centrum aktywnego enzymu. Autorka w przekonujący sposób potwierdziła przebieg reakcji katalitycznej według mechanizmu S_N2 z wykluczeniem reakcji rodnikowej. Istotny był wybór funkcjonału(ów) gęstości i baz funkcyjnych. Pani Patrycja wskazała również na bardzo istotną rolę empirycznej korekty wkładów dyspersyjnych na uzyskane wyniki.

Zastosowana metodyka badań oraz uzyskane unikalne wyniki zostały opublikowane w czasopiśmie o szerokim zasięgu międzynarodowym. Ponadto, kolejna praca z tej tematyki jest w przygotowaniu. Fragmentaryczne wyniki badań Pani Patrycji były również wielokrotnie przedstawiane i krytycznie dyskutowane w trakcie szeregu krajowych i zagranicznych konferencji.

4. Uwagi krytyczne

Z obowiązku recenzenta w powyższym tekście zamieściłem szereg uwag krytycznych oraz swoich wątpliwości.

Kilka dodatkowych (drobnych) uwag podaję poniżej:

str 14 literówka: „z acetonitrylwm” zamiast „z acetonitrylem”

str 27 -szereg literówek i niezręczności

str 28 - ukazane w Tabeli

str 38 – Zoptymalizowana struktura tego kompleksu została wskazana na Rysunku 7.

str 39 – metyl i jod, Rysunek 8 (i inne) – brak jednostki na osi OX

Z drugiej strony, z przyjemnością mogę przyznać, że oprócz logicznie postawionego problemu naukowego i jego pełnej realizacji, praca jest zilustrowana rysunkami o bardzo dobrej jakości i czytelnymi tabelami.

Większość moich uwag jest dyskusyjna i nie umniejsza dobrego wrażenia w trakcie czytania rozprawy. Zaznaczam również, iż moje uwagi krytyczne nie mają wpływu na końcową i pozytywną ocenę przedstawionej rozprawy doktorskiej. Tekst rozprawy Pani Patrycji Sitek świadczy o dobrym opanowaniu nowoczesnych technik obliczeniowych i umiejętności rozwiązywania bardzo trudnych problemów z pogranicza chemii obliczeniowej i chemii fizycznej w kontekście problemów biochemicznych.

5. Podsumowanie

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Patrycji Sitek stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i zgodnie z obowiązującymi przepisami ustawowymi dotyczącymi prac doktorskich w pełni spełnia wymogi art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki” (Dz. U. z 2003 r. nr 65 poz. 595 ze zm. w Dz. U. z 2005 r., nr 164, poz. 1365) i ustawy z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy — Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw Dz. U. z 2011 r. nr 84 poz. 455 oraz Dz.U. 2016 poz. 882 (Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 3 czerwca 2016 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki) w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora, §6. Z pełnym przekonaniem wnioskuję do Rady Naukowej Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Pani mgr Patrycji Sitek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Teobald Kupka

Opole, 26 Kwiecień 2022

Tel. 665 921 475;

e-mail:

teobaldk@gmail.com;

teobald@uni.opole.pl