

Oponentský posudek dizertační práce

Uchazeč: Mgr. Václav Březina

Název práce: Supramolecular complexes of porphyrinogens with organic molecules

Porfyrinogeny byly v nedávné době navrženy jako barevné indikátory přítomnosti organických kyselin (a jiných molekul) v nepolárních rozpouštědlech. Velkou pozornost si získala aplikace nového způsobu detekce enantiomerního přebytku pomocí komplexace chirálních molekul s prochirálními porfyrinogeny.

Tato dizertace se zabývá třemi porfyrinogeny, z nichž dva byly studovány v předchozích 13 publikacích (reference 30 až 42) včetně magisterské práce uchazeče (reference 45). Úvodní část dizertace však získané poznatky těchto prací prezentuje na 9 řádcích na straně 5, což je dle mého názoru naprosto nedostačující. Motivace k výběru právě oněch třech porfyrinogenů v úvodu zcela chybí. Je velmi těžké posoudit, zda a jak vytčené cíle práce posouvají tuto problematiku, zvláště když některé pasáže opakují výsledky výše zmíněných publikací (zejména popis přeměn O_xP komplexů, reference 36-38 a kapitola 7.1). Nejasná vyhraněnost vůči předchozím studiím je hlavním nedostatkem této dizertační práce.

Předkládaná práce velmi detailně a precizně popisuje složité dynamické procesy odehrávající se při komplexaci studovaných porfyrinogenů s vybranými organickými kyselinami (achirální DFA či chirální CSA) a odráží výsledky publikované ve dvou příspěvcích, kterých je Mgr. Březina prvním autorem. K charakterizaci studovaných systémů byly využity metody optické spektroskopie UV/Vis a spektroskopie nukleární magnetické rezonance. Vedle titračních experimentů byly provedeny také teplotní závislosti komplexačních rovnováh. Prezentovaná analýza je příkladem úplného vytěžení dostupných experimentálních dat pomocí sofistikovaných matematických modelů (SVD, lineshape fitting), což je hlavní předností této práce a vyčnívá nad standardem.

Po formální stránce je předkládaná práce Mgr. Březiny napsána jasně a srozumitelně anglickým jazykem téměř bez chyb. Je doplněna množstvím obrázků, z nichž některé ovšem trpí nepřehledností kvůli velmi malým použitým fontům. Také struktura textu a řazení vede čtenáře k častému listování o desítku stran, s extrémním případem tabulky 7.4 uvedené na straně 107, ale referencované již na straně 90. V textu kapitoly 2 jsem postrádal návaznost na experimentální část, která by motivovala čtenáře k projití množství speciálních případů chemických dějů. Práce je doplněna velkým počtem appendixů, z nichž některé popisují stěžejní části práce uchazeče, jako jsou přílohy C.5 až C.7 o fitování NMR spekter, které by měly být součástí hlavního textu. Naopak výsledková kapitola 7.2.3 je neúměrně dlouhá.

Mgr. Březina prokázal schopnosti systematické vědecké práce, nezalekl se složitosti problému a dokázal najít vhodné nástroje k analýze dat. Konečné vyjádření o celkovém hodnocení práce si však vyhražuji pronést až po diskuzi a zodpovězení následujících otázek uchazečem.

1. Při zavádění chemického posunu na straně 23 uvádíte, že frekvence spektrometru $2\pi\nu_0$ odpovídá stínící konstantě $\sigma=1$. Po dosažení této hodnoty do rovnice 3.7 ale dostaneme frekvenci rovnou nule. Prosím vysvětlete.
2. Při SVD analýze absorpčních spekter se využívají kombinační koeficienty, které ukazují průběh dějů během titračního experimentu. Prosím o vysvětlení, proč se v teoretické sekci v obrázku 5.10 používají kombinace s_2v_2 versus s_1v_1 , zatímco v experimentální části kombinace s_3v_3 versus s_2v_2 , obrázky 6.3, 6.4 a 6.5. Jaký je v tom rozdíl a jaké jsou výhody?

3. V těchto studiích byla identifikována spektra jednotlivých komponent jako „start and end points of each spectral change“. Jaká byla procedura jejich výběru? Je to výsledek nějaké matematické operace, nebo byla vybrána ručně?
4. Máte nějaké vysvětlení či hypotézu, proč první a druhá, a pak třetí a čtvrtá protonace OxP jsou silně kooperativní? A třetí a čtvrtá protonace Bz₂OxP? Na str. 84 píšete „due to unknown reason“, ale přeci jen co by za tím mohlo být?
5. NMR spektra v obrázku 6.9 mají podivný diskrétní šum. Jak k tomu došlo?
6. NMR studie byly prováděny s kyselinou difluoroctovou místo trifluoroctové v předešlých pracích. Důvodem měla být přítomnost vodíku. Jeho vlastnosti se však v práci vyhodnocují jen velmi okrajově a tento potenciál zůstal podle mého názoru nevyužitý. Jaké další NMR experimenty by se daly využít pro podporu navrhovaných schémat komplexací a dynamických dějů? Výměny aniontů?
7. Obrázek 7.3c ukazuje velmi zajímavé změny ¹H NMR spektra čtyřnásobně protonovaného OxP s teplotou. Od nízkých teplot, kde jsou viditelné samostatné signály dvou stavů dochází při zvyšování teploty k jejich sjednocení zrychlující se výměnou. Avšak při dalším zahřívání dojde k opětovnému rozštěpení. K tomu uvádíte pouze „cannot be described by single energy barrier“. Napadá vás nějaké možné vysvětlení?
8. Analýza prototropické tautomerizace Bz₂OxP systému probíhala s využitím NH signálů, zatímco u OxP byly použity tert-butyl rezonance. NH signály mají poměrně špatný poměr signál-šum, zvláště odstrašujícím způsobem prezentovaný v obrázku 7.12a. Mohl byste prosím porovnat výhody a nevýhody NH oproti tert-butyl signálům? A porovnat OxP a Bz₂OxP systémy?
9. Několik dotazů k fitování NMR dat, které muselo být časově velmi náročné, když kvalita každého fitu byla posuzována vizuálně. Obrázek C.4 má ilustrovat stanovení chyb, kdy se postupuje standardní cestou zafixování jedné hodnoty a dofitování ostatních parametrů. Jak byly stanoveny hranice K_{1min} a K_{1max}, které určují velikost chyby?
10. Nejsem si jist, zda jsem správně pochopil, jak byly ve fitování teplotních závislostí určovány relaxační rychlosti R_2 jednotlivých komponent. Tvzení „(R_2 values) were varied in a reasonable range“ a „ R_2^A was fixed“ mě matou. Obvykle se dá předpokládat Arrheniovska závislost R_2 na teplotě. Prosím o komentář, jak jste postupoval.

Datum vypracování posudku: 27.11. 2022

Vypracoval: RNDr. Zdeněk Tošner, Ph.D.