

Oponentský posudek na disertační práci:

Jan Labuta: "Study of interactions in macromolecular and supramolecular systems"

Doktorská disertační práce Jana Labuty se zabývá studiem mezimolekulových interakcí ve dvou různých systémech. K tomuto účelu bylo použito kombinace několika metod, jako jaderné magnetické rezonance (NMR), diferenciální skanovací kalorimetrie (DSC), optické mikroskopie, dynamického rozptylu světla (DLS) a UV/VIS spektroskopie. Práce se skládá ze dvou částí: první část je věnována studiu fázového chování a interakcí v roztocích polyvinylmethyletheru (PVME) ve směsích voda/ethanol, druhá interakcím derivátů porfyrinu s ionty v rozpouštědlech o různé polaritě. V obou případech hrají hlavní roli interakce prostřednictvím vodíkových vazeb.

Co se týče první části, jedná se o téma vysoce aktuální kvůli využití systémů založených na fázové separaci ve vodním roztoku při teplotách blízkých těm, za kterých se odehrávají procesy v živých organismech, v lékařských aplikacích, jako např. řízeném uvolňování léčiv. Za největší přínos práce považuji značné zlepšení NMR metody stanovení fázově separovaného podílu polymeru zavedením „spin-echo pulse sequence“ a získání detailních informací o průběhu fázové separace v systému PVME/voda/ethanol na molekulové úrovni pomocí NMR.

Za jistý nedostatek práce z tématického hlediska považuji zvolenou kombinaci uvedených dvou systémů v jedné disertační práci, která působí poněkud neobvyklým dojmem. Myslím, že by bylo mnohem vhodnější, kdyby si autor vybral jenom jeden systém (osobně bych upřednostňoval polymerní) a ten zpracoval detailně. Když už byla provedena výše zmíněná kombinace, bylo by dobré zařadit do práce část, ve které by bylo provedeno porovnání a diskuse toho, co je pro obě části společné, t.j. interakcí prostřednictvím vodíkových vazeb.

Práce je místy psána nepřehledně a dost popisně, což znesnadňuje sledování textu a vlastního výkladu. V závěrech není dostatečně jasně formulovaný a zdůrazněný přínos získaných výsledků pro makromolekulární fyziku fázové separace.

K první části mám následující poznámky:

- V tabulkách uvedené hodnoty změny enthalpie pro znovusmišení (během chlazení), mají mít záporné znaménko (teplo se uvolňuje) – viz např. tabulka 7, str. 45.
- Našel jsem několik tvrzení, které jsou velice nepřesně formulovány. Pro ilustraci, na str. 46, řádek 3: „On the molecular level almost all hydrogen bonds in the sample are disrupted uniformly with subsequent formation of globules.“ Za první - vodíkové vazby v systému představují dynamický systém, t.j. jsou rozrušovány a znovu obnovovány s vysokou frekvencí, která závisí od teploty, za druhé, i po fázové separaci je v systému stále mnoho vodíkových vazeb mezi molekulami vody a ethanolu a to v obou fázích.
- Myslím, že pro získání představy o termodynamickém chování studovaného systému (PVME/H₂O/ethanol) by bylo nanejvýš vhodné uvést v práci jeho fázový diagram nebo alespoň fázový diagram pro binární systém PVME/H₂O.

Je dobře známo, že fázový diagram systému PVME/H₂O je dost neobvyklý - obsahuje dva kritické body, kterých poloha závisí různým způsobem od molekulové hmotnosti polymeru (viz např. odkaz [28], H. Schafer-Soenen a kol., *Macromolecules* 30, 410 (1997)). Jaká je poloha kritického bodu, binodály a spinodály na fázovém diagramu autorem studovaného systému? Je systém během fázové separace při měření pomocí DLS a optické mikroskopie v metastabilním nebo nestabilním stavu? Poloha na fázovém diagramu přitom určuje mechanismus, kterým fázová separace probíhá.

- V práci jsem rovněž nenalezl srovnání hodnot, stanovených autorem pro některé parametry (např. změnu entalpie během fázového přechodu) systému s hodnotami publikovanými jinými autory (např. v odkazu [31], V. Aseyev a kol., *Polymer* 46, 7118 (2005)).

Ve druhé části jsem rovněž našel několik nejasností, jako např.:

- Na str. 78 není vysvětlena fyzikální podstata rudého posuvu - vlivu polarity rozpouštědla na elektronové absorpční spektra komplexů porfyrinu s ionty.
- Str. 79, obr. 35: co znamená 1a. acetone hydrogen bond N-O distance?
- Str. 80, tab. 10: nejsou vysvětleny pojmy donorové číslo (donor number) a parametr β . Proč je donorové číslo uváděno v jednotkách kJ/mol?
- Str. 81, není vysvětleno, co znamená „linear solvation energy relationships“
- Jak vyplývá z lineární závislosti uvedené na obr. 37 (str. 82) závěr: „solvent hydrogen bonding is primarily responsible for the observed solvatochromic effect of porphyrinogens“?

Byl bych rád, kdyby autor v diskusi zodpověděl následující otázky:

1. Jak bylo výše zmíněno, práce se skládá z poněkud neobvyklé kombinace dvou částí. Může autor vysvětlit, proč zvolil takovou kombinaci?
2. Hodnota indexu polydispersity u PVME použitého pro přípravu systému v první práci je nezvykle vysoká ($\overline{M}_w / \overline{M}_n \cong 3$, str. 16). Může autor vysvětlit, proč?
3. Fázový diagram polymerních roztoků je do velké míry ovlivněn polydispersitou polymeru. Může autor okomentovat vliv polydispersity na termodynamické chování systému, kterým se zabýval (např. na polohu kritického bodu ve fázovém diagramu, obr. 1, str.6)?
4. Změna entalpie během fázové změny nabývá pro systémy PVME/H₂O/EtOH poměrně vysokých absolutních hodnot ($|\Delta H| = 50 - 60$ J/g vztaženo na hmotnost polymeru = $3 - 3.5$ kJ/mol monomerních jednotek). Tyto hodnoty jsou srovnatelné s hodnotami entalpie tání u systémů, kde hrají významnou roli vodíkové vazby: 333 J/g (6 kJ/mol) (voda) nebo 148 J/g (18 kJ/mol) (kyselina benzoová). Může autor vysvětlit proč tomu tak je? Jaký je vliv pohlčeného (uvolněného) tepla během odměšení(znovusměšení) na proces tvorby (rozpadu) globulí?
5. Proces odměšení/znovusměšení systému byl studován pomocí DSC v několika cyklech ohřev/chlazení. Ve dvoufázovém stavu, během ohřevu, vznikají v systému globule PVME. Mezi cykly ohřev/chlazení se u DSC měření obvykle zařazuje ještě izotermický interval, během

něhož se systém dál vyvíjí (např. globule se stávají více kompaktními).
Bylo tomu tak u DSC měření uvedených v práci ? Jak se podle autora
projeví délka izotermického intervalu intervalu na kalorigramu během
následného chlazení systému ?

Podle mého názoru, přes řadu zmíněných nedostatků, které do jisté míry
snižují kvalitu prezentace získaných výsledků, si myslím, že autor prokázal
schopnosti samostatné vědecké práce ve zvoleném oboru na vysoké úrovni a získal
řadu nových zajímavých výsledků. Na závěr proto konstatuji, že předložená práce
splňuje požadavky kladené na doktorskou disertační práci a doporučuji ji k obhajobě.

Praha, 27. srpna 2008



Do
K
Matematicko-fyzikální fakulta
Univerzita Karlova

V Holešovičkách 2
180 00 Praha 8