

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

Práce se týká dvou různých, i když v hloubi vzájemně poněkud souvisejících tématických okruhů, jednak kritického teplotního chování vodných roztoků polymerů s dolní kritickou teplotou, reprezentovaných *poly(vinylmethyletherem)* a představujících jednu z možností polymerů citlivě reagujících na podnět, jednak supramolekulárních komplexů derivátů porfyrinu s anionty. Obě témata jsou předmětem živého zájmu současných molekulárních věd a byla tedy dobře vybrána.

Práce už na první pohled zaujme velkou pestrostí experimentálních metod, použitých se zřejmou znalostí. Stačí jen zběžně vyjmenovat: ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie a relaxace, kalorimetrie DSC, optická mikroskopie s digitálním zpracováním obrazu, rozptylová DLS měření, UV/Vis spektrometrie, rentgenová krystalografie a konečně, avšak nikoliv naposled, chemická syntéza a izolace produktu. Taková bohatost použitých metod myslím není v disertacích běžná a svědčí o značné flexibilitě autora. Riziku povrchnosti, které v takových případech hrozí, se autor většinou vyhnul, takže variabilitu přístupů lze považovat za jasný klad předložené práce.

V úvodu k první části autor celkem zdařile abstrahuje výsledky dosavadních prací na různých polymerech s dolní kritickou teplotou resp. kolapsu gelů, založených na podobných polymerních strukturách. Takových prací jsou mnohé stovky ne-li tisíce, proto autorovi nevyčítám, že neuvedl jejich podrobnější rešerši. Jenom je škoda, že se alespoň nezmínil o paralelní celé rodině *poly(pentapeptidů)* případně *poly(heptapeptidů)*, původně z dílny Urryho, která má zhruba stejně dlouhou historii a vykazuje mnohé analogie se zajímavými odlišnostmi. Právě úvaha nad těmito systémy by autorovi poskytla jistý odstup od teorií přechodu klubko-globule, které jinak prezentuje pěkně a s pochopením: přitažlivé interakce mezi monomerními jednotkami resp. entropie řetězce jsou jistě významné, ale je to jen půlka obrazu – zejména právě pokud prostředím je voda s významnými enthalpickými a entropickými příspěvky k celkové Gibbsově energii systému. Role nejen vodíkových můstků, ale též hydrofobní hydratace a toho, co nazýváme trochu nepřesně hydrofobní interakcí, by mohla být trochu podrobněji rozebrána, i když se nakonec přece jen zmiňuje v souvislosti např. s pracemi Maedy na PVME. Možná by autor mohl alespoň při obhajobě vyjádřit svůj postoj k roli entropie molekul vody, uvolněných při teplotním přechodu z hydratačních obalů molekuly polymeru.

Vlastní obsah první části disertace se ovšem netýká polymerů s dolní kritickou rozpouštěcí teplotou obecně, ale zcela specifického systému PVME v těžké vodě za přítomnosti proměnných množství ethanolu. V tomto ohledu práce navazuje na řadu studií, systematicky zkoumajících fázové chování PVME a analogických polymerů v různě modifikovaném vodném prostředí.

V experimentální části jsem byl poměrně nepříjemně překvapen vysokou polydispersitou použitého PVME. Ano, komerční produkt tuto širokou distribuci má, jiní před autorem jej takto používali, nicméně rád bych se autora dotázal, zda aspoň neuvažoval o jeho frakcionaci. Ta může být obtížná, ale na druhé straně by uspořila spekulace o možné roli nízkomolekulárních podílů.

Ve výsledcích této části je na str. 22 zdánlivá kontradikce mezi dvěma následujícími větami, kde se nejprve říká, že žádný pokles integrální intenzity EtOH nebyl pozorován a vzápětí, že táž monotónně klesá s teplotou; jde však pouze o neobratnou formulaci. V Obr. 4 by měl být přiřazen signál CH (PVME). Proč jsou všechny signály PVME zdvojené, jsou to iso- a syndio- diády? Co se týče výrazu pro přirozenou závislost intenzity signálu na teplotě (str. 23), pak uvedená forma odpovídá historické metodě CW měření s konstantním

ozařováním a proměnným polem; žádný saturační faktor při pulsním měření nemáme – nicméně je pravda, že intenzita závisí přibližně na $1/T$ (je to dáno Boltzmannovou distribucí). Obr. 7d je mi trochu záhadou: přes tvrzení, že jsou signály skeletálních protonů potlačeny, evidentně tam nějaký CH_2 signál je, zatím co v 7c není. Má pro to autor vysvětlení nebo jde pouze o artefakt různého zesílení? Dále bych rád podotkl, že spin-echo technika sice příjemně řeší problém dekonvoluce signálů, ale může uměle zužovat interval přechodu tím, že může potlačovat i méně extrémně rozšířené signály (máme-li distribuci T_2).

Rovnice 7 (str. 32) má (nehledě na R_2^0) více proměnných parametrů: relativní posun $\Delta\omega$ (v rad/s) mezi výměnnými místy, τ_{ex} (nebo k_{ex}) a populace výměnných míst. V textu nevidím získanou hodnotu prvního ani předpoklad posledních. Autor také nekomentuje nápadně vyšší hodnotu $T_2(\text{OH})$ při 6%ní koncentraci a 37°C (Tab. 1, str. 31). Jelikož právě na tom systému myslím autor provádí dynamickou studii, bylo by dobré vědět, čím je výjimečný. Následující úvahy o ^{13}C relaxaci jsou vesměs správné; příspěvku chemické výměny se není třeba obávat, pokud není žádný relativní chemický posun mezi výměnnými místy. Ten, jak se zdá, je jenom při 20%ní koncentraci polymeru, což je samo o sobě hodno komentáře; zda existuje také při nižších koncentracích, ale je setřen výměnou, je těžké z prezentovaných dat usoudit. V Tabulce 6 postrádám rozměry: zatímco T_1 jsou zřejmě v s, τ_c musí být zřejmě v ps, což ze záhlaví nevyplývá.

V partii o DSC měřeních by nebyl nadbytečný názor autora na fyzikální podstatu podstatu endo- resp. exo-thermních procesů při zahřívání resp. chlazení: tání hydrofobně-hydratačních obalů nebo trhání vodíkových vazeb nebo něco jiného? V Obr. 15 a 16 poněkud mate osa y: dává zřejmě jen měřítko, nikoliv absolutní hodnotu (mělo by být uvedeno, pro kterou křivku osa platí). Jinak provedení a interpretace jsou plně uspokojivé; musím se však přiznat, že asymetrii exothermních peaků při chlazení v obr. 15a nerozumím ani po autorově výkladu.

Pokusy s optickou mikroskopií a digitálním zpracováním obrazu byly provedeny s výraznou pečlivostí a invencí, také proti jejich interpretaci je těžko něco uvést. Tato část, nikoliv úplně běžná v tomto oboru, vhodně doplňuje ostatní pozorování. Totéž se dá říct o běžnějších DLS měřeních, zde jenom nechápu, proč u křivek v obr. 23 a 24 je uvedena jen absorbance a nikoliv aktuální teplota. Provedené srovnání distribucí velikostí globulí z mikroskopie a DLS je provedeno se zřejmou invencí a je hodno pochvaly. Vzhledem k odlišnostem obou metod je shoda dobrá a řekl bych, že jde o jeden z výsledků této práce, které přinášejí oboru zřejmý zisk nejen fakticky, ale i metodicky.

Závěry této první části jasně a přehledně shrnují nálezy jednotlivých částí. Uvítal bych ale ještě jejich explicitní abstrakci: co tedy v souhrnu ethanol v systému dělá jinak, než voda, která je tam v přebytku (jeho role je na různých místech vykreslena trochu dialekticky)?

První část by patrně zcela stačila na dobrou disertaci, nicméně přítomna je ještě druhá část, věnovaná supramolekulárním interakcím porfyrinů nebo přesněji porfyrinogenů, jejichž chemické názvy jsou příliš dlouhé na to, abych je tu uváděl. Bylo by ovšem škoda druhou část neuvést, neboť je jednak krajně zajímavá, jednak ještě více prokazuje mnohostranné schopnosti autora: k mému překvapení obsahuje dokonce syntézu použitých látek, tedy jev jistě ne zrovna obvyklý ve fyzikálním prostředí; syntéza sice není extrémně složitá, nicméně není triviální a prokazuje chemické znalosti autora. Následující průzkum solvatochromismu obou látek je zajímavý, korelace posunu maxima v elektronovém spektru s dvěma různými kritérii akceptorové schopnosti rozpouštědel zdařilá; závěr o roli vodíkových můstků je zřejmě správný. Zaujala mě izolace a krystalografická struktura inkluzního komplexu s acetonem – nečekal bych, že se může tak pěkně podařit.

V partii o měření stechiometrie a rovnovážných konstant vazeb aniontů mám několik drobných nejasností. Především, jak je definována konstanta K_2 u látky 1? Pokud je správně rozměr $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$, jde o rovnováhu mezi komplexem s jedním aniontem a komplexem se dvěma.

Podle Tabulky 11 jsou u některých aniontů K_1 jenom 2 – 4 krát větší, než K_2 ; zdá se mi, že v takovém případě musí být při titraci obtížné ostře oddělit vznik jednoho a druhého komplexu, i když je druhý kvadraticky závislý na koncentraci aniontu. Je to obtížné posoudit, jelikož nikde nejsou uvedeny koncentrace výchozích látek – to je formální chyba, které se autoři občas dopouštějí, ke škodě posouzení jejich výsledků.

Diskuse ^1H NMR spekter látky **1** v obr. 42 mi připadá trošku příliš strohá. Je snadné autorovi věřit, že H-vazba s aniontem stabilizuje tautomerní formu 1, ale nechce se mi věřit, že by spektra této formy a komplexu byla identická, jak se zdá text implikovat. Co se spektra látky **1a** v obr. 43 týče, přiřazení signálů v aromatické oblasti se zdá být správné; nicméně bylo by zdvořilé vysvětlit, jakou metodou bylo provedeno. Pohyb signálů je tu průhledný. Naproti tomu se spektra s fluoridovým aniontem (Obr. 44 a 45, přesně řečeno jde tu pouze o NH signály) si nevím o nic více rady, než autor sám; chování je tu neprůhledné, bylo by třeba více dat. Bylo by také zajímavé spočítat si nějakou důvěryhodnou kvantovou metodou, zda a jak je malý fluoridový aniont schopen vázat oba protilehlé NH vodíky.

Poslední část o solvatochromii v kombinaci s vazbou různých aniontů je velmi logická, vynalézavá a zároveň občerstvující zobrazenými barvami. Nabízí se, že tento zajímavý jev určitě musí mít nějaké perspektivní využití; sám si je netroufám odhadnout.

Vcelku je práce vypracována pečlivě, až na několik vytčených formálních nedostatků; je napsána jasně a přehledně, se zřejmou znalostí a potřebným vědeckým nadhledem, také docela dobrou angličtinou až na menší řádku překlepů a jazykových drobných lapsů, které jsem nezaznamenával. Její úroveň dokumentuje řada publikací, jichž je adept spoluautorem nebo hlavním autorem: 4 články v dobrých časopisech, 2 kapitoly v monografiích a 10 různých sdělení na konferencích a ve sbornících.

Velmi rád proto doporučuji tuto nadprůměrnou disertaci k přijetí jako podklad pro udělení doktorského titulu.

V Praze dne 28. srpna 2008

Ústav makromolekulární chemie AV ČR
Heyrovského nám. 2
162 06 Praha 6

