



Stanovisko oponenta k disertační práci doktoranda

Oponent: doc. Ing. Vladimír Šindelář, Ph.D.

Student: **Mgr. Martin Popr**

Téma disertační práce: **Syntéza cyklodextrinových derivátů pro praktické aplikace**

Doktorskou práci Mgr. Martina Popra lze vnímat jako mezioborovou, jelikož jsou zde využity znalosti nejen ze syntetické organické chemie, ale jsou využívány i instrumentální metody pro studium supramolekulárních vlastností připravených sloučenin, a také zabrousí do materiálové chemie při nanášení těchto sloučenin na polymerní vrstvu. Tuto vědní rozmanitost lze nepochybně ocenit, ale ukázalo se také, že míra, s jakou si doktorand poradil s každou z těchto částí, se značně liší.

Práce má standardní členění (Teoretická část, Výsledky a diskuze, Závěr, Experimentální část). Je psána ucházející angličtinou, u několika formulací jsem však musel přemýšlet, co je myšleno, což přičítám právě drobným problémům s anglickým textem. Teoretická část přehledně uvádí všechny problémy, které byly náplní této práce. K této části nemám závažnějších připomínek. Náplní syntetické části práce (kapitola 4.1) byla příprava derivátů cyklodextrinů z komerčně dostupných makrocyclů. Bylo připraveno 24 nových a 5 již publikovaných derivátů cyklodextrinů. S přihlédnutím k nástrahám, které skýtá příprava a zejména izolace monosubstituovaných derivátů cyklodextrinů, tento počet hodnotím jako úctyhodný. Všechny nové deriváty byly charakterizovány pomocí technik obvykle požadovaných k plné charakterizaci sloučeniny. Chyběla mi však větší diskuze o tom, jak se doktorand přesvědčil o čistotě derivátů, kterou často při diskuzi vyzdvihuje. V porovnání s kapitolou 4.1, se mi prezentace výsledků v kapitole 4.2 zdála méně srozumitelná. K tomu přispělo nedostatečné komentování způsobu získání některých dat (nepomohlo ani nahlédnutí do Experimentální části). Například při studiu kinetiky rozkladu derivátu 12 a 18 nelze ze spekter na str. 109 a 110 vypožorovat žádnou změnu intenzity methylových protonů ukázaných v grafu na str. 63. Není vysvětleno, čemu náležely signály methylových skupin, zda lze takto rozlišit výchozí látku a produkt degradace. Největší potíž pak mám s kapitolou 4.2.5, kde jsou publikovány hodnoty ROC (ratio of occupied cavities). Tento parametr byl zaveden ve výzkumné skupině, kde práce vznikala, a je tedy na místě podrobně vysvětlit, jak byly hodnoty ROC uvedené v tabulce na str. 74 získány. Z toho, co je uvedeno mi zbývá jen vyjádřit pocit, že samotný vzorec pro výpočet ROC je uveden chybně a že i další nepodložená tvrzení jsou více než sporná. Při nahlédnutí do článku (Beilstein J. Org. Chem. 2015, 11, 192–199), kde je doktorand hlavním autorem, jsem zjistil, že text v dizertaci je místy doslovným přepisem článku. Škoda že místo přepisu článku doktorand prováděné experimenty v dizertaci podrobně nevysvětlil. K této kapitole požaduji podrobné vysvětlení na základě dotazů, které uvádím na konci svého posudku. V kapitole 4.2 mě naopak potěšila podrobná diskuze popisující imobilizaci látek 18, 35 a 36 na povrch polymerní folie.



Závěrem lze shrnout, že práci považuji za přínosnou vědeckou publikaci, která rozšiřuje poznání o syntéze cyklodextrinů a snaží se hledat cesty k jejich dalšímu praktickému uplatnění. Uvedené výtky jsou odrazem zaujetí oponenta při čtení práce. Disertační práce doktoranda dostatečně prokazuje jeho schopnost samostatné tvůrčí činnosti v oboru organické chemie a úroveň práce odpovídá požadavkům kladeným standardně na disertační práce v uvedeném oboru. Práci doporučuji přijmout k obhajobě jako podklad pro získání vědecké hodnosti Ph.D.

Dotazy:

1) Uveďte konkrétní data pro jeden vybraný výpočet ROC. Prezentujte UV/Vis spektra pro extrakty vzorku Nafionu s a bez vázaného cyklodextrinu. Ukažte přepočtení absorbance na látkové množství hosta.

2) Odůvodněte své tvrzení, že $ROC = 34.5 \%$ pro kyselinu salicylovou odpovídá měřením prováděným v roztoku.

3) Byla testována stabilita látky 12 na Nafionu? Nedocházelo k jejímu vymývání vodou během experimentu uvedenému na str. 73?

4) Jaká je citlivost TLC pro stanovení čistoty CD-derivátů, např. derivátu 1, str. 48? Byla ke stanovení čistoty použita ještě jiná metoda?

5) Cyklodextriny obsahují krystalickou vodu. Při výpočtu molárních množství v experimentální části u použitých derivátů žádná zbytková voda uvažovaná nebyla. Znamená to, že skutečná molární hmotnost CD odpovídala jejich teoretické molární hmotnosti? Tomu odpovídá i výrok na straně 49:enough to remove all residual water....

6) Byla stechiometrie komplexů opravdu určena z ITC, jak je uvedeno na str. 65?

7) Vysvětlete výsledek pozorování popsany na str. 65, že největší afinitu k cyklodextrinům mají studovaní hosté v své neutrální formě.

8) Prováděl doktorand ITC měření osobně?

9) Z jakého důvodu byly jako modelové sloučeniny pro vázání s CD zvoleny kyselina salicylová, methoxyfenol a nitroanilin?

V Brně dne 15. 1. 2017

Vladimír Šindelář

