

Posudek práce

předložené na Matematicko-fyzikální fakultě
Univerzity Karlovy v Praze

- | | |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> posudek vedoucího | <input checked="" type="checkbox"/> posudek oponenta |
| <input type="checkbox"/> bakalářské práce | <input checked="" type="checkbox"/> diplomové práce |

Autor/ka: Tomáš Šikorský

Název práce: Studium chirálních vlastností supramolekulárních komplexů

Studijní program a obor: Fyzika, Biofyzika a chemická fyzika

Rok odevzdání: 2011

Jméno a tituly vedoucího/opponenta: Doc. RNDr. Jan Lang, Ph.D.

Pracoviště: KFNT MFF UK

Kontaktní e-mail: Jan.Lang@mff.cuni.cz

Odborná úroveň práce:

- vynikající velmi dobrá průměrná podprůměrná nevyhovující

Věcné chyby:

- téměř žádné vzhledem k rozsahu přiměřený počet méně podstatné četné závažné

Výsledky:

- originální původní i převzaté netriviální kompilace citované z literatury opsané

Rozsah práce:

- veliký standardní dostatečný nedostatečný

Grafická, jazyková a formální úroveň:

- vynikající velmi dobrá průměrná podprůměrná nevyhovující

Tiskové chyby:

- téměř žádné vzhledem k rozsahu a tématu přiměřený počet četné

Celková úroveň práce:

- vynikající velmi dobrá průměrná podprůměrná nevyhovující

Slovní vyjádření, komentáře a připomínky vedoucího/oponenta:

Tato anglicky psaná práce se celkovým rozsahem 48 stran na první pohled nejeví jako příliš rozsáhlá. Její formátování je však extrémně úsporné (minimální okraje, font vel. 11, husté řádkování) a též její styl je velmi hutný. Proto hodnotím její rozsah jako veliký.

Odborné téma práce – chirální rozpoznávání za pomoci achirálního molekulárního hostitele - je velmi ambiciózní. Experimentální a výpočetní metodika byla zvolena a použita velmi vhodně a lze říci, že studovaný komplex hostitele na bázi derivátu porfyrinogenu a chirálního hosta – ibuprofenu byl zevrubně charakterizován a cíl splněn.

Teoretická část práce je pojata velmi fundamentálně – popis NMR začíná klasickými Hamiltonovými rovnicemi, zavedením Schrödingerovy rovnice, jaderný spin je zaveden na základě Diracovy rovnice atd.. Kandidát tak nesporně prokazuje vynikající fyzikální teoretický základ od klasické i kvantové mechaniky, elektrodynamiky až po statistickou fyziku a termodynamiku.

Vlastní výsledky pak popisují provedené NMR titrace derivátu porfyrinogenu ibuprofenem v závislosti na koncentraci, či enantiomerním přebytku, studován byly i vlivy teploty a přídavku vody. Měření pomocí optické spektroskopie zahrnovala stanovení protonace derivátu porfyrinogenu pomocí UV/VIS absorpce a Ramanova rozptylu, doplněných faktorovou analýzou získaných spekter, která poskytla separovaná spektra jednou a dvakrát protonované formy. Současně bylo ověřeno, že protonace neovlivňuje provedené NMR titrace. Experimentální práce byla velmi zdařile doplněna kvantově chemickými výpočty energie a geometrie komplexu a následně i chemických posunů v NMR spektru.

Velmi jsem ocenil přehlednou a zejména kritickou diskusi výsledků. Bylo prokázáno, že zvolený supramolekulární systém je schopen chirálního rozpoznávání. Je velká škoda, že využití v kvantitativním smyslu bude zřejmě znemožněno vysokou citlivostí tvorby komplexu na stopovou přítomnost vody. Tento vliv autor velmi korektně prostudoval a ve výsledcích uvedl. Mojí hlavní připomínkou k této mimořádně kvalitní práci je až příliš velká stručnost prezentace vlastních výsledků. Uvítal bych rozsáhlejší dokumentaci naměřených spekter a též spočítaných struktur (např. ve formě souřadnic atomů). Další partikulární připomínky spolu s otázkami pro obhajobu uvádím níže. Jsem přesvědčen, že z hlediska hodnocení této obsahem velmi rozsáhlé práce je množství nalezených nedostatků zcela akceptovatelné.

Případné otázky při obhajobě a náměty do diskuze:

1. „Larmor frequency“, nikoliv „Larmour“ (na několika místech), podobně „coherence“, nikoliv „coherency“.
2. Str. 5 – doporučuji rozlišovat pojmy chemical shielding a chemical shift, též z hlediska kvantově chemických výpočtů, kdy shielding je absolutní, zatímco shift relativní.
3. Str. 6 – v rovnici (26) by faktory ve všech jmenovatelných měly být 4, podobně v řádku následujícím po rovnici (35), kde navíc chybí ħ.
4. Str. 7: Knightův posuv je charakteristický pro kovy, výraz „paramagnetické vzorky“ je příliš obecný.
5. Na str. 20 je nevydařený pokus o systematický chemický název studovaného derivátu porfyrinogenu DiBrBzOxP. Tento název by měl být uveden i v experimentální části. Jak zní správně?
6. Ve spektru na obr. 3 jsou označeny některé signály derivátu OxP, ale není zřejmé, kterým atomům odpovídají.
7. Na obr. 8 je uvedeno přiřazení signálů v DiBrBzOxP na základě měření COSY NMR. V popisu metod ovšem takové měření není uvedeno. Prosím vysvětlíte.

8. Obrázky nejsou řazeny podle pořadí odkazů v textu (např. obr. 9, 14, 15 citované na str. 25 by měly předcházet obr. 8).
9. Experimentální část by měla explicitně popisovat provedené titrace: výchozí látky (roztoky), formu a velikost přídavků, jejich počet, počáteční a koncovou koncentraci apod..
10. Co přesně bylo fitováno ve spektru na obr. 9: jednotlivé Lorentzovy křivky se zdají mít různou šířku. Prosím vysvětlete.
11. Graf v obr. 11 vpravo obsahuje jen 5 experimentálních bodů, zatímco nalevo je šest spekter. Prosím vysvětlete.
12. Jak bylo stanoveno, jaký je počet signifikantních subspekter vypočítaných z faktorové analýzy řady experimentálních optických spekter?
13. Jakým způsobem byl využit oxoporfyrinogen jako benchmark pro kvantově chemické výpočty? Tato molekula má patrně jiné konformační chování, které je rozhodující pro správnou predikci chemických posunů. Výpočet OxP mi připadá složitější než DiBrBzOxP.
14. K poznámce 24 na str. 18: jak podle Vás slabé jaderné interakce ovlivňují chemické vlastnosti?

Práci

doporučuji

nedoporučuji

uznat jako diplomovou/bakalářskou.

Navrhuji hodnocení stupněm:

výborně velmi dobře dobře neprospěl/a

Místo, datum a podpis vedoucího/opponenta:

V Praze, 18.5.2011