



Posudek na diplomovou práci

### Asociační chování karboranů a jejich interakce s polymery v roztocích

Autor: Vladimír Ďordovič

Školitel: RNDr. Pavel Matějček, Ph.D.

Diplomová práce se zabývá studiem chování kobalt(III)bis(dikarborolidu) a jeho derivátů obsahujících polyethylenoxidovou spojku ve vodných roztocích a jejich interakcí s biokompatibilními blokovými a hvězdicovými kopolymery na bázi polyethylenoxidu a polyoxazolinu. Výběr látek má své hlubší opodstatnění: použití metallakarboranů v medicíně stále čelí limitům spojeným s jejich omezenou rozpustností a silným asociačním chováním ve vodných roztocích. Pochopení jejich deagregace, solubilizace a nalezení možností pro řízené uvolňování představuje nezbytné kroky otevírající cestu farmakologickému využití těchto unikátních struktur.

Vlastní práce je psána anglicky, má 56 stran a obsahuje 56 literárních odkazů. Úroveň zpracování i experimentálního řešení práce je nadprůměrná a hodnotím ji pozitivně. Jazyková úroveň angličtiny je dostatečná, avšak doporučil bych autorovi pro budoucí texty pečlivější gramatickou revizi, provedení kontroly překlepů, nábojů iontů apod. Jedinou zásadnější výtka pak musím směřovat k autorově práci s literaturou. V teoretické části lze nalézt celé odstavce textu i podkapitoly bez jediné citace, ačkoli jsou prezentovány výsledky získané jinými autory (např. druhý odstavec v kapitole 2.1.2, celé kapitoly 2.3.1, 2.4.1 ad.).

Některá tvrzení uvedená v teoretické části jsou poněkud zavádějící, jako např. věta „The high hydrophobicity of many boron clusters and their derivatives can be explained by the presence of partial negative charge located on boron-bound hydrogen atoms in B-H group and their “hydrid-like” character.“ (str. 10). Ve struktuře (7) na str. 24 není uveden záporný náboj boranového klastru navázaného na dusík, ačkoli právě tímto se sloučenina radikálně odlišuje od ostatních.

Další kapitoly přinášejí pečlivě zpracovaná data získaná širokou paletou experimentálních metod. Za zásadní přínos práce považuji např. experimentální prokázání existence velmi malých agregátů metallakarboranů, které byly již delší dobu předpovězeny, a vůbec první provedené srovnání interakce různých typů blokových kopolymerů s metallakarborany. Práce zároveň otevřela řadu námětů, které bude v dalším výzkumu zajímavé řešit.



Mé dotazy vztahující se k diplomové práci jsou následující:

- 1) Prosím autora o vysvětlení významu věty ze str. 19/20 „Considering future advanced materials, the combination of functional dendrimers and well-controlled linear polymers might be useful tools for creating new functional materials made up for the defects of each component.“
- 2) V prvním odstavci kap. 2.4.2 jsou zmíněny zajímavé vlastnosti kompozitních materiálů na bázi solí alkalických kovů a PEO. Bylo by možné využít některé z připravených materiálů k podobným účelům? Které z kopolymerů použitých v diplomové práci by se pro tento účel nejlépe hodily?
- 3) V NMR studiích (str. 26) byl jako vnitřní standard použit *t*-butanol v množství označeném jako malé. Jaká byla jeho koncentrace ve vzorku ve srovnání se studovanými komponentami? Mohl ovlivnit sledovanou asociační rovnováhu? Jakou alternativní techniku by bylo možné použít, aniž by byly přidávány další chemikálie přímo do roztoku?
- 4) Pro vyhodnocení isothermálních kalorimetrických titrací byl použit model s jedním vazebným místem, ačkoliv polymery těchto potenciálních vazebných míst obsahují mnoho. Není také zaručena podmínka nekooperativity těchto vazeb. Jaký by mělo vliv použití jiných modelů na vyhodnocení a absolutní hodnoty získaných termodynamických parametrů?
- 5) Na obr. 6 je diskutován vliv struktury spojky mezi metallakarboranovými klastry na změnu rozpustnosti sloučenin v přítomnosti různých kationtů. Pokud se na problém podíváme z pohledu komplexace alkalických kovů, nabízí se analogie s crown-ethery. Jak se liší dle literatury asociační konstanty pro jednotlivé crown-ethery a alkalické kovy z pohledu počtu atomů kyslíku účastnících ke komplexaci daného kationtu? Které kyslíkové atomy ze spojky mezi klastry se mohou prakticky podílet na komplexaci (uvažte sterické možnosti)? Jak z tohoto pohledu ovlivňuje *p*-fenylenový můstek možnost koordinace na alkalický kov (kolik atomů kyslíku se u celé této spojky může současně koordinovat)? Pokuste se vyložit pozorované výsledky ve světle těchto úvah.

Předložená práce svým rozsahem, množstvím použitých technik a celkovou kvalitou převyšuje úroveň diplomových prací v oboru. S potěšením jsem byl informován, že v průběhu recenze byl autorovi přijat k publikování článek do časopisu *Macromolecules*, jehož je prvním autorem a kde je prezentován průřez nejvýznamnějšími výsledky jeho diplomové práce. Autorovi gratuluji a přeji mu další podobné vědecké úspěchy. Závěrem konstatuji, že diplomová práce Vladimíra Ďordoviče splňuje požadavky a doporučuji ji k obhajobě.

V Praze 29.8. 2013

Petr Cígler, Ph.D.