

Posudek práce

předložené na Matematicko-fyzikální fakultě
Univerzity Karlovy v Praze

- posudek vedoucího posudek oponenta
 bakalářské práce diplomové práce

Autor/ka: Václav Březina

Název práce: Spektroskopické a teoretické studium supramolekulárních komplexů symetrických porfyrinů s chirálními guesty

Studijní program a obor: Fyzika, Fyzika kondenzovaných soustav a materiálů

Rok odevzdání: 2014

Jméno a tituly vedoucího/oponenta: Mgr. Mária Šoltéssová, Ph.D.

Pracoviště: Katedra fyziky nízkých teplot

Kontaktní e-mail: maria.soltesova@gmail.com

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:

Diplomová práce študenta Václava Březinu sa zaoberá komplexáciou symetrického porfyrínu DiBrBzOxP s chirálnou kamforsulfonovou kyselinou, pričom dochádza k tzv. prenosu chiralitity z chirálnej molekuly na achirálnu. V uvedenej práci je prenos chiralitity študovaný pomocou NMR spektroskopie, UV-vis spektroskopie a kvantovo-chemických výpočtov pomocou teórie funkcionálu hustoty (DFT). Práca je napísaná angličtinou na pomerne dobrej úrovni, rozsah práce je stručný, v niektorých pasážach na úkor prehľadnosti, avšak bez podstatných vecných chýb. Kladne hodnotím hlavne použitie kombinácie viacerých experimentálnych (NMR, UV-vis) a teoretických metód (DFT). Práca prináša hlbšie porozumenie javom prebiehajúcim pri komplexácii chirálnych a symetrických molekúl a potvrdzuje, že NMR spektroskopia môže v tomto ohľade priniesť cenné poznatky.

Práca začína stručným úvodom do teórie NMR, v ktorom sú zjednodušene vysvetlené základne princípy a interakcie, chemická výmena a naznačený princíp 2D experimentov. Autor ďalej pokračuje uvedením do termodynamiky komplexov, naznačuje princípy výpočtov pomocou DFT a podrobne popisuje vlastnosti porfyrínov ako senzorov chiralitity v súvislosti s doteraz publikovanými poznatkami.

K tejto časti mám niekoľko drobných pripomienok:

Str. 3, rovnica 1.3.: Larmorova frekvencia sa zvyčajne udáva ako $\omega_0 = -\gamma B_0$, čím sa naznačuje odlišný smer Larmorovej precesie pre jadrá s kladným a záporným γ -faktorom. Taktiež rozdiel energetických hladín je vždy kladný, aj pre záporný γ -faktor. Bolo by teda vhodné doplniť absolútne hodnoty na príslušné miesta v rovnici 1.3., alebo uviesť, že uvažujeme len kladné γ -faktory a absolútnu hodnotu Larmorovej frekvencie. Toto platí aj pre rovnicu 1.6 na str. 5.

Str. 5: „surrounding electrons“ je možno vhodnejší výraz ako „ambient electrons“, pokiaľ autor myslel elektróny v okolí jadier

Str. 9-10: Autor uvádza, že do 2D sekvencií sa, na rozdiel od 1D, zavádza „additional constant parameter t_1 “. Myslím, že by bolo vhodnejšie nazývať t_1 ako premenný parameter, pretože sa v priebehu experimentu mení.

Str. 11: Bolo by vhodné definovať všetky premenné v použité v uvedených rovniciach.

V ďalšej kapitole autor popisuje a zhrňuje experimentálne výsledky z NMR titrácie, UV-vis spektroskopie a teplotne závislých NMR experimentov, ktoré nakoniec porovnáva s kvantovo-chemickými výpočtami. Ukazuje sa, že situácia v študovanom systéme je pomerne zložitá, nakoľko okrem tvorby komplexu dochádza aj k protonácii karbonylových skupín porfyrínu a pravdepodobne ešte ďalším procesom. Pomocou uvedených metód je však možné tieto javy do istej miery preskúmať a objasniť.

Asociačná konštanta tvorby komplexu K_{HG} bola nezávisle určená z NMR titrácie (rozdielu chemických posunoch metylových skupín guestu) a z UV-vis spektroskopie. Trochu nejasné sú autorove závery o ^1H signáloch NH skupín z koncentračne závislých experimentov. Autor najprv na str. 23-24 uvádza, že signály v Obr. 2.3 pochádzajú od voľného a viazaného porfyrínu a následne autor na základe nich určil K_{HG} . Neskôr tento postup na strane 27 označil ako nesprávny (v dôsledku citlivosti NH skupín na protonáciu porfyrínu) a asociačnú konštantu určil na základe rezonancií metylových skupín guestu. Tento postup je pravdepodobne správny (aj na základe porovnania z UV-vis experimentami), avšak publikovanie predchádzajúcich nesprávnych záverov sa mi vidí zbytočne zavádzajúce. Ozrejmienie vzájomného prepojenia komplexácie a protonácie autor ponúka na konci kapitoly na základe teoretických výpočtov.

Štúdiom vzoriek s rôznym enatiomerickým prebytkom kamforsulfonovej kyseliny sa autorovi podarilo potvrdiť prenos chiralitity z kamforsulfonovej kyseliny na porfyrín. Tento jav sa prejaví štiepením signálov od β -protónov v závislosti od enatiomerického prebytku. Tento dôkaz prenosu chiralitity považujem za jeden z dôležitých a zaujímavých výsledkov predkladanej práce,

ktorý poukazuje na možnosť skúmania chiralít pomocou NMR spektroskopie napriek tomu, že jednotlivé enantioméry sú v NMR spektrách samostatne nerozozateľné.

Teplotne závislé merania ďalej poukazujú na dve rôzne konformácie komplexu, ktoré boli potvrdené aj kvantovo-chemickými výpočtami. Výpočetná časť taktiež zahŕňa chemické posuny, ktoré boli porovnané s experimentálnymi hodnotami.

V závere považujem diplomovú prácu Václava Březiny ako dobrý príklad práce, v ktorej sa s využitím experimentálnych a výpočetných metód podarilo objasniť pomerne zložité procesy prebiehajúce pri vzniku supramolekulárnych komplexov chirálnych a symetrických molekúl..

Případné otázky při obhajobě a náměty do diskuze:

Str.6-7: „In this work we need three different forms of peak shapes as discussed below.“ Autor ďalej uvádza dva rôzne tvary peakov: Lorentzovský tvar (rovnica 1.9.) a tvar ovplyvneného chemickou výmenou (rovnica 1.11). Bolo by vhodné vysvetliť, ktoré tvary peakov mal autor na mysli, alebo či ide len o preklep.

Taktiež autor uvádza tri režimy chemickej výmeny: pomalá výmena, stredne rýchla (intermediate) výmena a rýchla výmena. V bode 1. týkajúceho sa pomalej výmeny je uvedené, že tvar oboch peakov je Lorentzovský. Ďalej pod bodom tri autor píše, že vo všetkých troch režimoch je možné určiť tvar peaku z rovnice 1.11. Bolo by vhodné, keby autor vysvetlil podrobnejšie, v ktorých režimoch výmeny sa očakáva najvýraznejšie ovplyvnenie tvaru peakov a aký je ich predpokladaný tvar.

Str. 27, odstavec „Note that for low guest concentration chemical exchange of two NH peaks due to complexed host was slow (see Figure 2.3, 11.5 - 13 ppm). But in the case of guest methyl resonances the exchange is always fast because instead of four peaks that would correspond to free and complexed guest we see only two averaged peaks in the spectrum for arbitrary guest concentration. This ostensible discrepancy has the following explanation: guest molecules in host-guest complexes are under fast exchange but host NH peaks are sensitive not only to this fast guest exchange but also to protonation of host carbonyl group which undergoes slow exchange.“ Rýchlosť chemickej výmeny sa určuje vzhľadom k rozdielu chemických posunov. Pokiaľ sa vplyvom tvorby komplexu posúva viac signál hostu ako guestu, môže sa výmena javiť pomalá z pohľadu hostu, ale rýchla z pohľadu guestu. Označenie „ostensible discrepancy“ teda pravdepodobne nie je úplne na mieste. Je možné, že takáto situácia nastáva v študovanom prípade? Možno by bolo vhodné ozrejmiť, či autor predpokladá, že NH signály sú ovplyvnené obidvoma procesmi (komplexáciou aj protonáciou)? V tom prípade si myslím, že autorove závery sú správne (aj s prihliadnutím na výsledky DFT výpočtov) a NH signály nie sú vhodné na určenie asociačnej konštanty.

Asociačná konštantá K_{HG} z NMR titrácie a z UV-vis spektroskopie sa líšia o faktor 2. Autor naznačil, že chyba určenia K_{HG} je pomerne veľká a pochádza z nepresnosti v integrovaní signálov. Bolo by však dobré udať odhad tejto chyby a diskutovať, či je dvojnásobný rozdiel v K_{HG} z rôznych metód v rámci odhadovanej chyby, alebo k nemu prispievajú aj iné zdroje chýb.

Na str. 18 je uvedené, že existujú 4 typy signálov porfyrínu DiBrBzOxP citlivých na transfer chiralít: β -protóny na alkylovaných a nealkylovaných pyroloch a protóny na orto-cyklohexadiéne. V práci je publikovaná závislosť štiepenia na enantiomerickej prebytku iba pre β -protóny na alkylovaných pyroloch. Ďalej je na strane 38 spomenutý rovnaký pozorovaný efekt u signálov tert-butylu. Nebolo by zaujímavé zmerať závislosť štiepenia na enantiomerickej prebytku aj v tomto prípade? Sú aj ostatné spomínané signály (β -protóny na nealkylovaných pyroloch, protóny na orto-cyklohexadiéne) v prípade komplexu s kamforsulfonovou kyselinou citlivé na prenos chiralít?

Práci doporučuji nedoporučuji

uznat jako diplomovou/bakalářskou.

Navrhuji hodnocení stupněm: výborně velmi dobře dobře neprospěl/a

Místo, datum a podpis vedoucího/oponenta: