

Posudek oponenta k disertační práci slečny/paní Ing. Jarmily Černochové
nazvané

„Molekulární stavebnice supramolekulárních polymerů“

Předložená disertační práce se zabývá supramolekulárními komplexy typu host-hostitel, kde hostujícími molekulami jsou imidazoliové, resp. benzimidazoliové soli nesoucí objemný lipofilní adamantan-1-ylový strukturní motiv, a hostitelské molekuly jsou ze skupiny β -cyclodextrinu (β -CD) a kukurbit[n]urilů (CBn), konkrétně CB6 a CB7.

Dizertační práce byla zpracovaná formou komentáře k použitým metodám a k výsledkům prezentovaných ve třech publikacích a v jednom manuskriptu publikace a to:

I. Cooperative binding of cucurbit[n]urils and β -cyclodextrin to ditopic imidazolium-based ligands, manuskript pro odeslání do *J. Amer. Chem. Soc.* (2014?), autoři Branná Petra (UTB), Černochová Jarmila (UTB), Rouchal Michal (UTB), Petr Kulhánek (MU), Martin Babinský (MU), Marek Radek (MU), Nečas Marek (MU), Kuřitka Ivo (UTB) a Vícha Robert* (UTB),

II. Determination of Intrinsic Binding Modes by Mass Spectrometry: Gas-Phase Behavior of Adamantylated Bisimidazolium Guests Complexed to Cucurbiturils, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 13633 – 13637, autoři Jarmila Černochová, Petra Branná, Michal Rouchal, Petr Kulhánek (MU), Ivo Kuřitka a Robert Vícha*,

III. 1-(1-Adamantylmethyl)-1H-benzimidazole, *Acta Crystallographica Section E* 67 (2011), o2906, autoři Jarmila Černochová, Marek Nečas (MU), Ivo Kuřitka a Robert Vícha*,

IV. 1-(Bromomethyl)adamantane, *Acta Crystallographica Section E* 67 (2011), o1820, autoři Jarmila Černochová, Andrea Čablová, Michal Rouchal, Marek Nečas (MU) a Robert Vícha.

Komentářům k jednotlivým publikacím předchází kapitoly 4. – 7. shrnující drtivou většinu stávajících poznatků o syntézách a nejruznějších vlastnostech derivátů imidazolu a benzimidazolu, včetně příslušných kvarterních solí, dále o iontových kapalinách založených především na imidazoliovém kationtu, jakož i nezbytné informace o obou typech hostitelských molekul. V partii týkající se iontových kapalin mohla autorka použít „A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications“, Khashayar Ghandi, *Green and Sustainable Chemistry*, 2014, 4, 44-53, <http://dx.doi.org/10.4236/gsc.2014.41008>. Shrnuté informace v kapitolách 4. – 7. tvoří solidní základ pro formulaci hlavního cíle předložené dizertace a zvolení metod a použitých metodik pro jeho dosažení.

Publikace označené v textu jako II. – IV. prošly v časopisech peer-review procesem v rámci redakčního řízení, proto se nebudu v detailech vyjadřovat k jejich obsahu.

Jak jsem vyrozuměl z textu celé práce, hlavním cílem projektu bylo studium tvorby inkluzních komplexů jednou a také dvakrát nabitých imidazoliových a benzimidazoliových solí s vhodně nastavenou polaritou a délkou molekuly jako hosty s hostitelskými molekulami β -CD, CB6 a CB7. Molekuly hostů, tj. shora uvedených typů (benz)imidazoliových solí s poměrně širokou variací struktury, byly syntetizovány s racionálním designem. Postupy syntéz, identifikace a charakteristiky produktů nejsou ve vlastní práci ani v článcích I. a II. diskutovány, ale jsou uvedeny na příloženém CD jako „supporting information“. Z celé práce není zřejmé, zda se jedná o nové či novým způsobem připravené sloučeniny, a dále pak jaký byl podíl uchazečky na jejich syntéze. Podle způsobu identifikace a charakterizace připravených hostujících molekul a jejich prekurzorů se domnívám, že se jedná o nové typy sloučenin. Rovněž

postrádám diskusi přítomných strukturních motivů vs. spektrální charakteristiky (^1H -, ^{13}C -NMR, (FT)IR, ESI-MS spektra, výsledky XRD vybraných molekul). Chybějící diskuse metod a výsledků syntetické práce doktorandky včetně strukturně analytických metod je dle mého názoru obrovskou chybou a ke škodě věci, protože syntetická část bezpochyby věcně i časově tvořila minimálně 50 % práce na řešení dizertace a získané výsledky prezentované explicitně by obohatily oblast syntézy dusíkatých heterocyklů i adamantanových derivátů. Tuto chybu doporučuji napravit po doplnění a dopracování např. formou příspěvku „Unpublished work“ na webu <https://www.researchgate.net/>, případně tuto část nabídnout k publikaci do vhodného syntetického časopisu.

Studium tvorby inkluzních komplexů (benz)imidazoliových a bis-(benz)imidazol-A,B-dioxy solí s vhodně nastavenou polaritou a délkou molekuly jako hosty s hostitelskými molekulami β -CD, CB6 a CB7 bylo provedeno racionálně s využitím shora uvedených spektrálních metod (s výjimkou (FT)IR spektroskopie), dále pak byla použita metoda isotermální titrační kalorimetrie. Nalezené asociační konstanty a obdobné veličiny pro získané komplexy host – hostitel jsou rovněž racionálně a podrobně diskutovány, získané závěry jsou podpořeny výsledky získanými s využitím simulací/výpočtů molekulární dynamiky (předpokládám, že výpočty doktorandka neprováděla). Jako zajímavé hodnotím použitou metodu MS a získané výsledky z publikace II.

K publikacím III a IV si nemohu odpustit zlehčující poznámku, že v obou případech se vlastně jedná o „berličku“ jak ze strany vydavatele časopisu, tak i autorů. Informace obsažené v článcích *Acta Cryst. Serie E* lze v bohatší formě získat z Cambridge Crystallographic Data Center. Inventivní by naopak byla diskuse mezimolekulových interakcí a „packingu“ v základní krystalové jednotce obou zkoumaných adamantanových derivátů s perspektivou publikování výsledků v *Acta Cryst. Serie B*, resp. *Serie C*.

V dizertaci postrádám jasně a stručně formulované závěry s ohledem na stanovené cíle projektu, tj. hypotéza vs. dosažené výsledky. Dále se domnívám, že forma komentáře k použitým metodám a k výsledkům prezentovaných ve třech publikacích a jednom manuskriptu publikace provedená autorkou „*per partes*“ nedává zcela jasně do souvislosti jednotlivosti všech čtyř částí. Naopak, dle mého názoru, by komentáři a jasnému propojení jednotlivých souvislostí pomohla forma komentáře „*en bloc*“, včetně zahrnutí výše uvedených pochybení.

Dotazy:

- mohla by uchazečka konkrétně specifikovat svůj vlastní podíl na publikacích I – IV?
- jaký je aktuální stav v redakčním řízení s publikací I?
- mohla by uchazečka uvést na pravou míru Obrázek 3, část náčrtu mechanismu v hranaté závorce počínaje dehydratací hemiaminalu?
- co to znamená „reakce vzniku“ nebo „reakce přípravy“, text u Obr. 4, Obr. 7, 8?
- Kapitulu 8.1 autorka nazvala „Metodologie“ – mohla by vysvětlit, jak chápe souvislost mezi pojmy metoda – metodika – metodologie?

Přes výše uvedené připomínky a nejasnosti doporučuji předloženou dizertaci k obhajobě a po jejím úspěšném obhájení doporučuji uchazečce udělit titul

„*philosophiae doctor – Ph. D.*“

V Brně dne 31. 7. 2015



doc. RNDr. Pavel Pazdera, CSc.

pověřený oponent