

Oponentský posudek na dizertační práci Mgr. Aleny Kašpar

„Porézní polymerní síť s pyridinovými a pyridiniovými segmenty“

Vývoj anorganických a organických materiálů s permanentní porozitou, vysokým specifickým povrchem je jedním z důležitých směrů současného materiálového výzkumu. Materiály tohoto typu nacházejí uplatnění především v tradičních oblastech jako je reverzibilní sorpce, separace a heterogenní katalýza. Předkládaná disertační práce se zaměřuje na organické porézní materiály a přináší nové poznatky ve vývoji, přípravě a charakterizaci nových neutrálních a iontových hustě sesíťovaných polymerních sítí polyacetylenového typu vykazujících permanentní porozitu a obsahujících adsorpčně a katalyticky aktivní pyridinové a pyridiniové segmenty.

Vlastní studie je založena na stručně a přehledně zpracované teoretické části, která shrnuje poznatky o porézních polymerních materiálech, jejich vlastnostech, přípravě a funkcionalizaci. Následně je v práci popsána a diskutována příprava, charakterizace a funkční aplikace několika sérií neutrálních a iontových porézních organických polymerů (POP) typu polyacetylenových sítí s pyridinovými a pyridiniovými segmenty. Nové neutrální a iontové organické polymerní síť (POP) obsahující pyridinové a pyridiniové segmenty buď v uzlech sítí nebo v postranních skupinách sítí s permanentní mikro/mezoporozitou a vysokým specifickým povrchem byly připraveny řetězovými koordinačními homopolymerizacemi a kopolymerizacemi katalyzovanými komplexem $[Rh(nbd)acac]$.

Byly vyvinuty a optimalizovány postupy přípravy neutrálních porézních hypersesíťovaných polyacetylenových sítí pyridinovými segmenty umístěnými v uzlech sítí (řetězovými homo- a kopolymerizacemi diethynylpyridinů) a v postranních řetězcích (řetězovými kopolymerizacemi 3-ethynylpyridinu s uhlovodíkovými di- a triethynylareny). Složení polymerizačních násad umožňovalo ovlivnění obsahu pyridinových segmentů.

Byly vyvinuty a optimalizovány postupy přípravy nových iontových porézních polyacetylenových sítí s iontovými segmenty typu N-alkylpyridinium bromidu umístěnými buď v uzlech, nebo v postranních skupinách sítí. Vyvinuté syntetické postupy kombinovaly v různém pořadí řetězovou koordinační polymerizaci acetylenických monomerů a kvarternizaci dusíkových atomů pyridinových cyklů alkylbromidovými skupinami. Kvarternizace byla jednak aplikovaná jako následující krok po polymerizaci (postpolymerizační kvarternizace připravených neutrálních sítí) a jednak jako prepolymerizační krok, kdy byly nejprve syntetizovány a kompletně charakterizovány tři nové dosud nepopsané ethynylované pyridiniové sole s bromidovými anionty, které byly následnou řetězovou koordinační polymerizací zabudovány jako komonomery do finálních iontových polyacetylenových sítí. Vyvinuté postupy přípravy iontových sítí se ukázaly jako široce aplikovatelné a byly úspěšně použity též pro přípravu mikro/mezoporézních polyacetylenových sítí s objemnějšími pyridiniovými segmenty chirálního typu.

Připravené porézní materiály byly charakterizovány z hlediska jejich fyzikálně chemických vlastností s použitím řady pokročilých metod (1H NMR, ^{13}C NMR, ^{13}C CP/MAS NMR), texturní charakterizace (metodou adsorpce a desorpce dusíku, elementární analýza a SEM) a byly studovány i jejich funkční vlastnosti jako reverzibilní sorpce oxidu uhličitého, dynamická sorpce vodní páry a studium katalytické účinnosti iontových polymerních sítí jako heterogenních katalyzátorů transformace styren oxidu s CO_2 na styren karbonát.

Připravené síť vykazovaly díky svému iontovému charakteru zvýšenou aktivitu při reverzibilním zachytu vodní páry. Iontové síť se dále ukázaly jako účinné heterogenní

katalyzátory cykloadice CO₂ na styren oxid poskytující styren karbonát. Síť s chirálními pyridiniovými segmenty aplikované jako katalyzátory cykloadice CO₂ na styren oxid vykazovaly mírnou enantioselektivitu.

Vypracovanou doktorskou práci hodnotím velmi dobře, je vypracována systematicky a promyšleně. Předkládaná práce pokrývá široké spektrum témat zahrnující jak syntézu neutrálních i ionogenních monomerů a jejich řetězovou koordinační homopolymerizaci a kopolymerizaci, tak i detailní analýzu připravených polymerů s použitím pokročilých metod a studium jejich funkčních vlastností.

Dizertační práce, která je sepsána v českém jazyce, je srozumitelná, logicky uspořádaná, nenašla jsem v ní žádné odborné chyby či nedostatky a každý krok je podrobně popsán a podložen experimentálními daty.

O vysoké odborné úrovni a originalitě dizertační práce svědčí i skutečnost, že práce přinesla řadu zajímavých výsledků, které byly již během studia publikovány ve 3 článcích v impaktovaných časopisech (Q1). Ve 2 z publikovaných článků je studentka prvním autorem. Celkově je studentka autorkou (spoluautorkou) 5 článků zaměřených na přípravu a charakterizaci porézních organických polymerů. Vysoká kvalita sepsání dizertační práce, zahrnující syntetické postupy a multidisciplinární charakterizace, spolu s publikační aktivitou dokládají, že studentka je schopna kvalitně vykonávat vědecko-výzkumné práce a kvalifikovaně zhodnotit a diskutovat získané výsledky.

K dizertační práci mám jen následující otázky, které však nesnižují její odbornou úroveň:

1. Všechny prezentované iontové sítě obsahovaly iontové segmenty na bázi *N*-alkylpyridinia. Byly u pyridiniových sítí zkoušeny též jiné než bromidové anionty (chloridový, jodidový, případně další)? Například využití lehčích chloridových aniontů by mohlo vést k nárůstu specifického povrchu materiálů.
2. Pyridin lze snadno transformovat na iontový pyridinium chlorid (pyridin hydrochlorid) reakcí s HCl. Byla tato možnost testována i v rámci vývoje iontových porézních materiálů prezentovaných v disertaci?
3. Mohla by se autorka vyjádřit k termické stabilitě připravených sítí, která může být v případě jejich aplikace jako heterogenních katalyzátorů důležitá.
4. V rámci práce byly připraveny a popsány krom jiných též porézní sítě s chirálními pyridiniovými segmenty, které vykazovaly jistou enantioselektivitu při katalytických aplikacích. Enantioselektivita však nebyla příliš vysoká. Vidí autorka nějakou možnost, jak například změnou složení/struktury sítí katalytickou enantioselektivitu zvýšit.

Závěr: Konstatuji, že Mgr. Alena Kašpar splnila podmínky kladené zákonem na absolventy doktorandského studia a její disertaci doporučuji k obhajobě a udělení titulu Ph.D.

Ing. Zdeňka Sedláková, CSc.

V Praze 20. října 2025