

POSUDEK RECENZENTA DOKTORSKÉ DISERTAČNÍ PRÁCE RNDR. PAVLY ŠTENCLOVÉ

PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI KONJUGOVANÝCH ORGANOKOVOVÝCH POLYMERŮ

Disertace RNDr. Pavly Štenclové se věnuje syntéze konstitučně dynamických polymerů, tzv. dynamerů typu supramolekulárních polymerů koordinačně spojených kovovými centry (metallo-supramolecular polymers, „MSP“). Připravené dynamery typu MSP jsou složeny z lineárních oligomerů (tzv. „unimerů“) obsahujících chelatující koncové skupiny a z iontů kovů, které unimery koordinačními vazbami spojují. MSP, které byly v této práci připraveny, vzhledem k volbě unimerů na bázi polytiofenu patří do skupiny konjugovaných polymerů.

Téma práce je velmi atraktivní: Dynamery obecně nabízejí velmi slibné vlastnosti jako snadnou zpracovatelnost ve srovnání s klasickými polymery, samo-scelení poškozeného materiálu díky dynamickému a reverzibilnímu charakteru vazeb v polymerním řetězci, dodatečnou výměnu komponent (iontů kovu nebo unimerů) po syntéze, nebo možnost odezvy na vnější podněty. Dynamery v závislosti na volbě komponent mohou vykazovat velmi široký rozsah vlastností, od materiálů podobných kovalentním lineárním polymerům (nebo sítím) až po materiály připomínající oligomery s velmi silnými fyzikálními interakcemi molekul. Kovová centra v hlavním řetězci kromě zmíněných výměnných reakcí nabízejí možnost specifických redoxních reakcí (elektrochemická indikace, super-kapacity, ochranné vrstvy), nebo možnost specifické koordinace rozpuštěných látek, které jsou v kontaktu s MSP (senzory). Konjugovaný polymerní charakter unimerů dodává studovaným materiálům další aplikační možnosti v opto-elektronické a elektronické oblasti (LED, tranzistory, fotovoltaika, senzory).

V rámci disertační RNDr. Štenclová připravila přes 20 nových unimerů na bázi oligomerů tiofenu s terpyridinylými koncovými skupinami. Unimery obsahovaly centrální polythiofenové bloky dlouhé 2–4 jednotek jakož i různý počet (0–4) symetricky i asymetricky rozmístěných alkylových a bromoalkylových postranních skupin. Atraktivní produkty představovaly unimery s iontovými amoniovými nebo fosfoniovými substituenty, které vykazovaly rozpustnost v alkoholech a v jednom případě i ve vodě. Za účelem syntézy a izolace unimerů bylo vyvinuto několik úspěšných syntetických cest, využívajících zejména Suzuki-Miyaura cross-coupling a přímou borylací. Po podrobné charakterizaci byly nové unimery použity pro syntézu dynamerů – koordinačních polymerů spojených kationty Zn^{2+} a Fe^{2+} . Byl vyhodnocen výrazný vliv kationtů i substituentů unimeru na elektrooptické (UV/Vis a fluorescence) vlastnosti dynamerů, zejména se zřetelem na stupeň delokalizace elektronů podél molekul unimerů. Velmi zajímavé byly rovněž studie stupňovitého procesu samo-seskupování unimerů a kationtů, jakož i dynamiky koordinačních vazeb v polymerním řetězci,

kteře byly prováděny zejména pomocí spektroskopie UV/Vis, SEC chromatografie a viskozimetrie. Byla prokázána možnost depolymerizace pomocí nadbytku kationtů. Dynamika koordinačních polymerů spojených kationty Fe^{2+} byla v organických rozpouštědlech značně pomalejší než u polymerů s kationty Zn^{2+} : pozoruhodným úspěchem byla analýza finálních molekulových hmotností a také vývoje jejich distribuce během procesu samouspořádání polymerů s Fe^{2+} v organických rozpouštědlech, provedená pomocí chromatografie SEC. Velmi zajímavým výsledkem bylo obrácení trendu dynamiky koordinačních vazeb (Zn^{2+} vs. Fe^{2+}) ve vodném roztoku, v důsledku silného solvatačního efektu vody. V závěru práce se RNDr. Štenclová věnovala rovněž přípravě dynamerů s lantanoidovými kationty La^{3+} a Eu^{3+} a vlivu rozpouštědla na schopnost těchto kationtů vázat třífunkční terpyridylové ligandy.

RNDr. Štenclová odvedla velké množství náročné experimentální práce, zejména při syntéze, ale také při podrobné charakterizaci zejména optoelektronických vlastností, ale i při studiu dynamiky vazeb nových dynamerů. Touto prací vzniklo značné množství výsledků, které již vyšly v podobě publikací v renomovaných časopisech. Vlastní disertační spis je napsán velmi dobře (občasné překlery nebo stylistické nedokonalosti jsou málo početné), úvod do tématiky byl dobře rešeršován a je napsán poutavě, stejně jako souhrnná diskuse výsledků. Kvalita a přehlednost četných ilustrací je rovněž velmi dobrá.

Závěr

Předložená disertační práce, jejíž výsledky jsou již publikované v podobě pěti článků v renomovaných časopisech, zřetelně prokazuje, že RNDr. Pavla Štenclová dokáže koncepčně, samostatně, s velkým pracovním nasazením a na vysoké odborné úrovni řešit vědecký projekt, a také dobře prezentovat dosažené výsledky. Její disertaci proto jednoznačně doporučuji k obhajobě a k přijetí za podklad k udělení vědecké hodnosti Ph.D.

V Praze, 4. února 2016

Dr. Adam Strachota, PhD

Drobné připomínky

Conclusions v Disertaci i v Autoreferátu:

1) bylo by zajímavé na tomto místě zmínit rozpouštědla ve kterých se rozpouštějí neiontové unimery

Autoreferát

2) úvod: bylo by zajímavé pro zdůraznění atraktivitu tématu zmínit početné potenciální aplikace

3) výsledky a diskuse: bylo by zajímavé zmínit

- rozpouštědla ve kterých se rozpouštějí neiontové unimery

- ----,,---- ----,,---- ----,,---- ----,,---- dynamery s Fe a Zn po samouspořádání (chloroform, NMP, atd.) a po srážení pomocí PF_6^- (DMSO, ...)

- soli Zn a Fe (octan, chloristan) které byly použité při syntéze dynamerů

Překlery, stylitika v Disertaci i v Autoreferátu:

4) „flip in the stability of ... (Zn^{2+} vs. Fe^{2+})“

-> doporučoval bych: „trend reversal concerning the stability of ...“

5) UV/Vis a fluorescence: „(higher / lower) band position ...“

-> doporučoval bych: „band wavelength“

6) „high maximum“ -> doporučoval bych: „maximum at high wavelength“

nebo „high-wavelength-maximum“

7) str. 47, Fig. 20: čas je v „hod“ místo „h“