



Oponentský posudek

na doktorskou disertační práci Mgr. Tomáše Faulknera „Iontové polymery a polymerní sítě polyacetylenického typu připravené metodou kvaternizační polymerizace“

Předložená práce se zabývá přípravou a vlastnostmi nových iontových polyacetylenů vznikajících kvaternizační polymerizací (QP). Ačkoli kvaterní polymerizace je známa už od počátku 90. let min. století, některé otázky týkající se jejího mechanismu a zejména možnostem její aplikace na různé typy acetylenických monomerů zůstávaly neobjasněny. Práce T. Faulknera studuje (i) vliv reakčních podmínek a kvaternizačního činidla na polymerizaci 2-ethynylpyridinu, (ii) kvaternizační polymerizaci nesymetrických disubstituovaných acetylenů a (iii) kvaternizační polymerizaci symetrických disubstituovaných acetylenů vedoucí jak k lineárním polymerům tak k polymerním sítím. Získané polymery jsou vedle elementární analýzy charakterizovány zejména spektroskopickými metodami (NMR, IR, UV-VIS, emisní spektroskopie, SERS), termogravimetrickou analýzou, v menší míře pak hmotovou spektroskopií a v případě sítí též adsorpcí dusíku při 77K. Za nejvýznamnější považuji výsledky týkající se přípravy nového typu polymerních sítí a jejich sorpčních vlastností.

Práce je psána v anglickém jazyce, přehledně, pečlivě a s minimem chyb.

K práci mám tyto připomínky a dotazy na autora:

1. V literární části je uveden skutečně důkladný přehled různých iontových polyacetylenů připravených QP a jejich vlastností (což je hodno ocenění), chybí však jakákoli data o vodivosti, přestože by se mělo jednat o vodivé polymery. Co je tedy z literatury známo o vodivosti uvedených polymerů (v roztocích, v pevné fázi) ?
2. Významnou vlastností uvedeného typu polymerů je fotoluminiscence (jak vyplývá z příkladů z literatury i z vlastních měření popsanych v práci). Co je známo o kvantových výtěžcích ?
3. QP představuje specifický typ aniontové polymerizace, kdy v důsledku kvaternizace dochází k polarizaci trojné vazby monomeru a následné polymerizaci. Z výsledků vyplývá, že ne všechny monomerní jednotky jsou kvaternizovány (kvaternizovaných může být polovina i méně). Jak si představujete zapojování nekvaternizovaných jednotek do řetězce a co indikuje představu o alternaci kvaternizované a nekvaternizované jednotky v polymerním řetězci (Závěry str. 170)?
4. Mezi závěry (str. 171) se uvádí o reprodukovatelnosti výsledků QP: „Although the QP proceeds without any catalyst that may control the polymerization process, we have proved surprisingly high reproducibility of performed spontaneous polymerizations“.

Nevím, co je na tom překvapivého, vždyť i u nekatalyzovaných reakcí se obecně dosahuje dobré reprodukovatelnosti ve výtěžku i složení reakčních produktů, pokud se dodrží stejné reakční podmínky.

5. V případě QP nesymetrických disubstituovaných acetylenů se uvádějí jako produkty nízkomolekulární oligomery či pouze kvaternizované monomery. Činí se tak většinou na základě spekter reakční směsi (úzké linie NMR spekter, přítomnost signálů odpovídajících $C\equiv C$ v NMR a IR spektrech). Stanovení mol.hmotností, případně izolace kvaternizovaných monomerů z reakční směsi by bylo na místě. Co brání aplikaci běžných metod stanovení molekulové hmotnosti jako GPC či osmometrie ?
6. Další drobné a formální připomínky:
 - a) u výchozích látek je vhodné udávat čistotu a ne jen dodavatele (dodavatel může nabízet produkty o různé čistotě);
 - b) pásy 1015-1019 a 740 cm^{-1} neodpovídají stretching $C=C$ vibracím (str.45);
 - c) na obr. UV-VIS spekter (obr. 17,23,24) chybí stupnice hodnot absorbance;
 - d) na str. 149 v diskusi 1H NMR spekter se praví „ A more precise specification is possible in the case of **poly(4PM)** and **poly(4PD)** where a partly resolved signal at about 8.6 ppm most probably corresponds...“ V odpovídajícím obr. 31 však signál 8.6 ppm je dobře patrný u vzorků **poly(2PD)** a **poly(4PD)**.
 - e) Práce sice obsahuje Seznam zkratk, ale zdaleka ne úplný. V práci se používá mnoha zkratk chemických látek a bylo by pro čtenáře příjemné mít jejich vysvětlení na jednom místě. Cetyl bromid autor zkracuje jako CtBr tak i CeBr.
 - f) Z jazykových prohrěšků uvádím pouze jeden, který se v práci vícekrát opakuje – kinetika se v angličtině píše – kinetics.

Závěrem: Práce obsahuje velké množství nových experimentálních výsledků správně interpretovaných s ohledem na současný stav poznání a možnosti experimentálních metod. O jejich aktuálnosti a kvalitě svědčí 3 publikace v mezinárodních impaktovaných časopisech dobré úrovně. Proto práci doporučuji k přijetí.

V Praze 26.8. 2016

RNDr Hynek Balcar, CSc.