

Posudek na disertační práci Mgr. Lukáše Lochmana

Studium rozpoznávacích částí senzoričkých azaftalocyaninů

Tato disertační práce se zabývá přípravou a možnými aplikacemi makrocyclických sloučenin azaftalocyaninů, především při rozpoznávání kationtů kovů nebo při konstrukci sensorů oxidu uhličitého.

Práce se skládá z přehledu současného stavu problematiky (více než 50 stran), popisu použitých metod (40 stran), experimentální části, kde je popsána příprava sloučenin a fyzikálně chemická měření jejich vlastností, který je pokračuje souhrn výsledků a diskusí (cca 30 stran textu). Přílohy tvoří soubor 4 původních článků (práce **1**, **2**, **4** již vyšlé a práce **3** bude zaslána do časopisu k posouzení), ve kterých je uchazeč *prvním* autorem a které byly uveřejněny postupně v letech 2015–2017 v mezinárodních chemických časopisech s vysokým impakt faktorem. Protože se jedná o publikace několika autorů (zpravidla 4 a více), bylo by vhodné více specifikovat podíl uchazeče. Navíc uchazeč je spoluautorem další práce publikované v časopise Chemistry, an European Journal.

Těžiště disertační práce vidím v cílené syntéze několika řad nových derivátů azaftalocyaninů, na nichž byl studován vliv struktury na intramolekulární přenos náboje (ICT) s cílem nalézt vhodné sensory pro kationty. Vybrané téma je založeno na blokování intramolekulárního přenosu energie mezi aminovými substituenty a azoftalocyaninem, které bylo prvně popsáno ve výzkumné skupině vedené konzultantem a školitelkou uchazeče. Oceňuji především kvalitní práci při syntéze sloučenin a velké množství titračních experimentů, která jsou velmi náročná na pečlivost a přesnost.

Práce obsahuje 172 citací odkazující na publikovanou literaturu, ke kterým mám pouze drobné výhrady např. citace 2 “Lakowicz, Principles of fluorescence spectroscopy“ je biblií pro všechny, kteří se zabývají fluorescencí, ale není asi nejvhodnějším odkazem, kde se čtenář detailněji dočte o biologických dějích např. “patogenních procesech uvnitř organismu“.

Formální zpracování disertační práce je na vyhovující úrovni s menším množstvím překlepů a pravopisných chyb.

Kapitola 4.2.2. v úvodu (Fotofyzikální a fotochemické vlastnosti) je psána spíše populárním než vědeckým stylem. Jsou v ní obsaženy drobné nepřesnosti při popisu některých dějů např. vnitřní konverze nebo zpožděné fluorescence. Např. zpožděná fluorescence uváděná uchazečem (tzv. thermal activated delayed fluorescence) je typická např. pro fullereny, ale pro ftalocyaniny, je v literatuře spíše uváděn jiný mechanismus (tzv. singlet oxygen sensitized delayed fluorescence). Jev, který je označen jako vnitřní konverze jsou dva procesy - vibrační relaxace (v rámci jednoho elektronového stavu) a interní konverze (nezářivé přechody mezi elektronovými stavy se stejnou multiplicitou spinu). Nutno poznamenat, že disertační práce uvedené procesy detailně nestuduje.

Na obr. 5. je chybně označen PET (photoelectron transfer mezi dvěma molekulami nebo izolovanými částmi jedné molekuly), v legendě je správně uveden proces ICT (přenos náboje). V dalším textu jsou uvedené termíny používány správně.

Výsledky práce byly již prověřeny publikováním 3 časopisech s kvalitním recenzním řízením (impakt faktor větší než 3.8). Další dosud nepublikovaný manuscript, který je přiložen, obsahuje velké množství dat naměřené uchazečem a bude po finálních úpravách zaslán do časopisu Sensor and Actuators B k posouzení.

(1) Při titraci byly přidávány soli jednotlivých kationtů rozpuštěné v methanolu do tetrahydrofuranu. Jaké byly výsledky slepých (blank) experimentů tj. vliv přidaného methanolu (rozpuštědlo pro soli jednotlivých kationtů) na ICP proces v azaftalocyaninech?

Následující dvě dodatečné obecnější poznámky/otázky jsou spíše námětem na hlubší diskusi nad výsledky než kritikou používaných metod a jejich interpretace:

(2) Rozpoznávání kationtů pomocí fluorescenčních sond by mohlo být v některých případech jednoduchou alternativou dosud používaných metod. Pro systém studovaný uchazečem ukazuje zvláště práce 3 (+ Supporting Material k této práci) extrémní závislost fluorescence na protiiontu (counter ion). Jaké vidíte praktické možnosti aplikace

navržených sensorů? Experimenty (testování sensorů) byly prováděny v nevodném prostředí (THF, methanol). Myslíte, že navázání sensorů na nanočástice, kterou jste zvolil v práci **3**, může být jedna z možností, jak přejít do vodného prostředí?

(3) Kvantové výtěžky fluorescence jsou stanoveny porovnáním vzorku se standardem. Tento postup je náročný na čas i přesnost práce a zahrnuje integraci pásů, správné odečtení většinou velmi nízkých hodnot absorbance, znalost indexů lomu a v neposlední řadě se spoléhá i přesnost hodnoty kvantového výtěžku standardu (skupina používá ftalocyanin zinku v THF) převzatého z literatury. V dnešní době existují již relativně jednoduché přístroje na absolutní měření kvantových výtěžků luminescence (jako poměr počtu luminiscenčních fotonů a úbytku excitačních fotonů v důsledku absorpce/excitace vzorku), jeden z nich je i na spolupracujícím pracovišti, se kterým uchazeč publikoval práce **1** a **3**. Neuvažoval jste o recalibraci standardu (např. i jiných rozpouštědlech) pro snadnější výpočet kvantových výtěžků?

Závěr

Domnívám se, že disertační práce Mgr. Lukáše Lochmana obsahuje původní vědecké poznatky, jejichž množství, originalita i vysoká odborná úroveň je dokumentována i publikační aktivitou uchazeče v odborných časopisech s náročným recenzním řízením.

Podle mého názoru tato práce vyhovuje podmínkám kladeným na disertační práce, a proto doporučuji, aby byla s kladným hodnocením přijata.

V Praze dne 13.12.2017

RNDr. Pavel Kubát, CSc.

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR