

Oponentský posudek dizertační práce Ing. Daniela Cvejna „D- π -A Chromofory s nelineárními optickými vlastnostmi“

Předložená dizertační práce se zabývá návrhem, syntézou a fyzikálně-chemickým studiem nových materiálů a studiem vztahu mezi strukturou těchto látek a nelineárně optickými vlastnostmi.

Samotná dizertační práce je uvedena obecným cílem, který předchází kapitole Introduction. Kapitola Introduction shrnuje literární rešerši k danému tématu, je velmi extenzivní, a diskutuje jak syntetické, tak fyzikálně-chemické aspekty dané problematiky čerpající z 259 referencí. V tomto směru oceňuji, že tato kapitola je zpracována přehledně a čtenáře uvádí do problematiky sloučenin cílených pro aplikaci nejen v molekulární elektronice, ale i v biologii. Pro nezasvěceného čtenáře však může být na škodu, že vstupuje doprostřed děje a marně pátrá po nějaké úvodní definici základních pojmů z oblasti molekulární elektroniky a nelineární optiky.

Následující kapitola věnovaná syntéze výchozích látek, intermediátů a cílových sérií tripodálních, oktopolárních a lineárních materiálů je přehledná, všechny sloučeniny jsou plně charakterizovány IR, ^1H a ^{13}C NMR spektry. U všech nových látek jsou uvedena i HR-MS spektra, což jak je autorovi jistě známo, nemůže nahradit elementární analýzu, doposud vyžadovanou při publikování i v renomovaných časopisech.

V kapitole Results jsou nejprve přehledně uvedeny všechny struktury nově připravených derivátů TPA a pyridylaminů. Přehledně jsou diskutovány syntetické sekvence vedoucí k jejich získání zahrnující širokou škálu jak klasických syntetických metod tak couplingových reakcí, kde bylo nutné v řadě případů pečlivě optimalizovat experimentální podmínky. V navazujících podkapitolách jsou pak studovány a diskutovány fyzikální vlastnosti sérií sloučenin (DSC, UV a fluorescenční spektra, elektrochemické metody, dvoufotonová spektra, studium interkalace pyridinových analogů), a zde velmi oceňuji důslednou snahu o podchycení vztahu mezi strukturou a fyzikálními vlastnostmi nových látek, což není v oblasti materiálové chemie jev tak úplně běžný. Naměřené výsledky jsou pak podpořeny kvantově-chemickými výpočty s využitím programu Gaussian.

Kapitola Conclusions pak shrnuje všechny výsledky, ze kterých vyplývá, že byly nalezeny nové nadějně sloučeniny pro aplikace v nelineární optice.

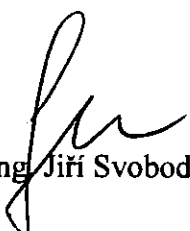
Po formální stránce lze vytknout, že cíl dizertační práce je formulován velmi obecně a na můj vkus je nešťastně předřazen před kapitolu Introduction, neboť logicky patří až za ni. Kvalita anglického textu je kolísavá, ve všech částech, kde bylo nutno diskutovat vlastní výsledky a činit závěry lze najít řadu překlepů a chyb vyplývajících patrně z chvatu, nedostatečné kontroly a revize výsledného textu. Dále uvádím některá další opominutí, která jsem našel, např. nesprávné názvy sloučenin, jako dimethylethynylcarbinol (str. 16), triole (str. 18,71), oxadiazine (str. 27), acrolein (str. 58), vinazene (str. 77), špatný vzorec **ZrSPP** (str. 103), chybějící autoři v citacích 14,25,256, nejednotnost v citování literatury (většinou autoři nejsou uváděni, na některých místech však ano, např. str. 23,77), T_d není definován (str. 37), chybějící odkazy na kapitoly (str. 61,62), chyba ve vzorci chloridu thionylu na str. 74, apod.

K předložené práci mám následující dotazy:

1. Diametrálně rozdílný bod tání látky **141** v porovnání s literaturou? (str. 60).
2. Byla již v literatuře dokumentovaná analogická výměna bromu za chlor v aromatickém jádře pomocí SOCl_2 jako při syntéze látky **162**?
3. Jednou z velmi důležitých podmínek pro aplikaci látky v molekulární elektronice je požadavek vytvářet homogenní organizované vrstvy. A právě důležitým faktorem pro jejich praktické aplikace bývá schopnost těchto látek vytvářet kapalně krystalické fáze. V práci byly všechny sloučeniny podrobeny DSC studiu, nicméně nenašel jsem zmínky o studiu a výsledcích jejich kapalně krystalického chování nových látek.
4. Jak byly vypočteny hodnoty Stokesova posunu (tab. 11, str. 85 a dále)?

Výtky zde uvedené však nemohou ovlivnit konstatování, že předložená dizertační práce Ing. Daniela Cvejna svým rozsahem a zpracováním je velmi kvalitní vědecké dílo a splňuje veškerá kritéria kladená na práce v oboru Organická chemie. Práce přináší nové poznatky jak v oblasti syntetické organické chemie, tak v oblasti aplikace těchto látek v nelineární optice. Doporučuji tuto práci bez výhrad k dalšímu řízení a udělení titulu PhD v souladu s ustanoveními Zákona o vysokých školách č. 111/1998 Sb.

Praha, 18.1. 2016


Prof. Ing. Jiří Svoboda, CSc.



UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE
PRÍRODOVEDECKÁ FAKULTA
Katedra organickej chémie
Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4

Oponentský posudok dizertačnej práce:

Ing. Mgr. Daniel Cvejn: D- π -A Chromophores with Nonlinear Optical Properties

Predložená dizertácia nadväzuje na výskumnú problematiku skupiny Doc. Bureša týkajúcu sa syntézy a štúdia organických zlúčenín využiteľných v materiálovej chémii, konkrétne v optoelektronike. Možnosti praktických aplikácií jednoznačne určujú aktuálnosť zvolenej témy, súvisiacu s novými trendami v syntéze a štúdiu cielene navrhnutých štruktúr s možnosťou nesmiernych materiálových aj medicínskych aplikácií. V dizertácii bola riešená príprava a rozsiahle štúdium push-pull chromofórov s nelineárnou optickou odozvou. Tripodálna D-(π -A)₃ štruktúra zlúčenín vychádzala z centrálného trifenylamínového fragmentu, na ktorý boli konjugovaným mostíkom viazané rôzne periférne akceptory.

Vysoko hodnotím teoretickú časť dizertácie, kde boli obsiahlym spôsobom (viac ako 300 odkazov literatúry prevážne z posledných rokov) spracované metódy prípravy cieľového štruktúrneho typu zlúčenín. Taktiež boli uvedené ich jedinečné spektrálne vlastnosti a rozsiahle možnosti ich aplikácie.

Na základe literárnej rešerše boli vybrané vhodné syntézne postupy založené na kondenzačných reakciách a na moderných kaplingových metódach. Syntézy cieľových zlúčenín ako aj prekursorov sú popísané prehľadne, zlúčeniny sú charakterizované potrebnými fyzikálnochemickými a spektrálnymi charakteristikami. Oceniť treba aj optimalizáciu a správny výber syntéznych protokolov, čo väčšinou viedlo k vysokým výťažkom cieľových zlúčenín.

Cieľavedomý výber študovaných sérií zlúčenín umožnil zistiť vzťahy medzi štruktúrou a lineárnymi aj nelineárnymi optickými vlastnosťami, čo nie je vo väčšine doterajšej literatúry bežné. Práve postulovanie týchto vzťahov pokladám za najväčší prínos dizertačnej práce.

Podobne aj efektívne skĺbenie experimentálnych spektrálnych a elektrochemických metód s kvalitnými kvantovochemickými výpočtami umožnilo širší pohľad na elektrónovú štruktúru študovaných zlúčenín a možnosti jej jemných modifikácií.

Práca má veľmi široký záber, používajú sa rôzne špeciálne meracie technológie, zrejme sa jedná o spoluprácu s viacerými pracoviskami. Na druhej strane, je z týchto meraní

jasný aplikačný zámer dizertácie. Veľmi kladne hodnotím zameranie na dvojfotónovú absorpciu, pretože príprava nových dvojfotónových absorbérov je veľmi perspektívnou oblasťou. Pozitívne hodnotím aj pekné a zrozumiteľné grafické spracovanie dizertácie.

Výsledky dizertačnej práce boli publikované v kvalitných zahraničných časopisoch, kde prešli prísnu recenziou, preto je úloha oponenta uľahčená. V práci som našiel niekoľko preklepov, príp. nepresností, ktoré uvádzam v prílohe k posudku. Moje ďalšie pripomienky sú nasledovné:

- a) V **Table 17** chýbajú údaje pre zlúčeninu 151.
- b) Nie je celkom jasné, ktoré zo zlúčení sú novopripravené.
- c) Aký bol dôvod použiť v kvantovochemických výpočtoch zlúčení 155 a 156 semiempirickú metódu? Výsledky nie sú potom dobre porovnateľné. Tiež by bolo vhodné uviesť aspoň u jednej zlúčeniny orbitálový diagram pre viac orbitálov, nielen pre hraničné orbitály. Tým by sa získal lepší pohľad na elektrónovú štruktúru tripodálnych molekúl, degeneráciu orbitálov a pod.
- d) Na schéme 21 je príprava nitrilu z karbaldehydu cez oxím. Dehydratuje sa oxím, alebo Beckmanovým prešmykom vzniknutý amid?

V závere chcem konštatovať, že predložená práca Ing. Mgr. Daniela Cvejna predstavuje veľmi kvalitné spracovanie modernej multidisciplinárnej problematiky, pričom autor okrem poznatkov z organickej chémie musel zvládnuť aj náročné fyzikálne metódy.

Vytýčené ciele práce boli splnené, vyzdvihnúť chcem rozsiahlu experimentálnu prácu spojenú s dobrou interpretáciou výsledkov, pričom boli použité metódy na úrovni súčasnej dostupnosti. Autor v plnej miere preukázal schopnosť samostatnej vedeckej práce a potrebnú experimentálnu zručnosť.

Na základe uvedených skutočností doporučujem, aby dizertačná práca „**D- π -A Chromophores with Nonlinear Optical Properties**“ bola prijatá k obhajobe a po jej úspešnom priebehu bol v zmysle príslušnej vyhlášky o doktorandskom štúdiu

Ing. Mgr. Danielovi Cvejnovi udelený titul

„Philosophiae doctor – PhD „

V Bratislave 10.1.2016



Prof. RNDr. Pavol Zahradník, DrSc.

Príloha

Preklepy a nepresnosti:

	<i>chybne</i>	<i>správne</i>
str.11 Figure 1	Cetrifugal	Centrifugal
str. 17	Friedl-Crafts (aj v Scheme 6)	Friedel-Crafts
str.37, str. 39	electrochomic	electrochromic
str.50	mutiphoton	multiphoton
str.51	pyridium benthiazolinium	pyridinium benzothiazolium
str. 56	methylidodide	methyliodide
str.61, str.62	Chapter 0	Chapter 3.5
str.70	Sonogashira	Sonogashira
str.73	comapring	comparing
str.74	include	include
str.74 Scheme 19	SO ₂ Cl ₂	SOCl ₂
str.75	oxidazed	oxidized
str. 88	<i>Fig. 47</i>	<i>Fig. 48</i>
str.93	aproximately	aproximately
str.98 Table 14	Electrochemical	Electrochemical
str.112	chromopores	chromophores
str.113	calculate	calculated
str.113	kown	known