

## **Oponentský posudek dizertační práce Ing. Milana Klikara „Deriváty malonové kyseliny jako akceptorní části push-pull chromoforů“**

Předložená dizertační práce se zabývá návrhem, syntézou nových materiálů obsahujících elektronakceptorní zbytky odvozené od derivátů malonové kyseliny, a fyzikálně-chemickým studiem vztahu mezi strukturou a optoelektronickým vlastnostmi těchto látek jako nových chromoforů.

Samotná dizertační práce je uvedena obecným cílem, který předchází kapitolu Teoretická část, která shrnuje rešerší k danému tématu. Vzhledem k aktuálnosti tématu není překvapením, že literatura zabývající se studovanou problematikou je velmi obsáhlá (uvedeno 166 citací) a diskutuje jak syntetické, tak fyzikálně-chemické aspekty dané problematiky. Oceňuji, že tato kapitola je zpracována přehledně a čtenáře uvádí do problematiky sloučenin cílených pro aplikaci nejen v molekulární elektronice. V závěru shrnuje zásadní informace týkající se studovaného tématu.

Experimentální část přehledně popisuje syntézu výchozích látek, intermediátů a cílových sérií sloučenin modifikovaných malonátovými zbytky, a sérií multipodálních sloučenin. Všechny sloučeniny jsou plně charakterizovány IR, <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR spektry, elementární analýzy cílových látek jsou nahrazeny HR-MS spektry.

Dále jsou detailně uvedeny výsledky studia elektronakceptorních jednotek z hlediska tepelné stability, elektrochemických a spektroskopických vlastností a učiněné závěry jsou podpořeny výsledky kvantově-chemických výpočtů. Obzvláště pak oceňuji snahu o určitou kvantifikaci efektu malonátových skupin na elektrooptické vlastnosti jako podklad pro návrh nových push-pull chromoforů.

V druhé části je pak analogicky studován vliv multipodality připravených sérií na vlastnosti chromoforů, kde byl zjištěn zásadní vliv délky konjugovaného π-systému na optoelektronické vlastnosti. Zde opět kladně hodnotím důslednou snahu o podchycení vztahu mezi strukturou a fyzikálními vlastnostmi nových látek.

Bohužel úroveň dizertační práce pokulhává po jazykové stránce. Autor bojuje s odbornou češtinou, nesprávným způsobem psaní odborných pojmu a práce dále trpí zbytečným používáním řady anglických slov, z nichž některé ani nemají jazykovou oporu. Pojmy jako nitro skupina, amino skupina, kyano skupina, methyl skupina, elektron donorní (akceptorní), elektron-donorní, elektron deficitní, tetrapyrrolický, strukturální, strukturální motiv, NLOfor, sensilibér, designovat (= jmenovat do úřadu?), zavést do struktury již

zažitých, tuning, dvou-fotonová, pomocí cross-couplingových reakcí lze připevnit donorové větve, multikyano akceptorní jednotka, formyl skupina, kumarin 503 (co to je?), T(B)akceptorní jednotka, dekompozit, materiál vzniklý spojením jednodušších materiálů, piezo optický, piezo-optický, fundamentální lineární aldehyd, atd, atd. pouze dokumentují formální a jazykovou úroveň.

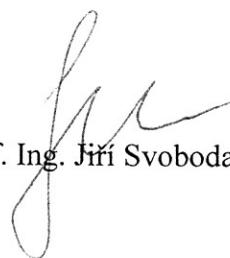
K předložené práci mám dotaz:

V odst. 6 Přílohy jsou uvedeny korelace optických a elektrochemických dat s poměrně nízkými korelačními koeficienty (obzvláště grafy 7 a 8). Jak si vysvětlujete tak velké odchylinky?

Přes výtky zde uvedené konstatuji, že předložená dizertační práce Ing. Milana Klikara svým rozsahem a zpracováním splňuje požadavky kladené na práce v oboru Organická chemie. Doporučuji tuto práci k dalšímu řízení a udělení titulu PhD v souladu s ustanoveními Zákona o vysokých školách č. 111/1998 Sb.

Praha, 17.10. 2017

Prof. Ing. Jiří Svoboda, CSc.



Oponentský posudek disertační práce

Studijní program: P1421

Student: **Ing. Milan Klikar**

Název: **Deriváty malonové kyseliny jako akceptorní části push-pull chromoforů**

Autor připravil řadu push-pull chromoforů na bázi derivátů malonové kyseliny obsahujících terminální donor-akceptorní skupiny. Pomocí metod, které měl k dispozici, potvrdil jejich strukturu. Ze změřených optoelektrických vlastností v kombinaci s daty získanými výpočty odvodil některé vztahy mezi strukturou připravených látek a elektron-akceptorními schopnostmi studovaných chromoforů.

Velice obsáhlá teoretická část podrobně mapuje dosavadní znalosti o studovaných push-pull chromoforech. Zde bych měl drobnou výhradu ke strukturování této části práce, neboť kapitolu 1.1. autor nazval "Push-pull chromofory a jejich aplikace", byť v této kapitole autor především definuje, co to push-pull chromofory jsou, a jejich aplikacemi se nezabývá. Vlastních aplikací se autor dotkne v kapitole 1.2., která je jinak zaměřena především na osvětlení toho co je nelineární optika, a dále v kapitolách 1.3 a 1.4., přičemž aplikacím zmiňovaných chromoforů se věnuje hlavně kapitola 1.4. a to jejich využití v solárních článcích. Další kapitoly v teoretické části popisují chemii push-pull chromoforů, což je oblast, v níž je autor nejsilnější. I zde bych navrhoval volit trochu jiné členění, protože kapitola 1.5 je jako celek věnována derivátům malonové kyseliny, což název této kapitoly nereflektuje. Nicméně, právě tato část je nejobsáhlejší (prakticky 50 stran textu) a nejinformativnější. Obsah této kapitoly ilustruje, že autor si osvojil rozsáhlé znalosti v oblasti chromoforů odvozených od kyseliny malonové i s přihlédnutím k jejich využití v solárních článcích.

Experimentální část se zabývá přípravou meziproduktů a finálních chromoforů, v této části je popsáno téměř 80 syntetických postupů pro přípravu meziproduktů a finálních chromoforů, včetně jejich charakterizace. Připravené chromofory autor rozdělil do dvou skupin podle zamýšleného studia, buď elektron-akceptorních schopností derivátů malonové kyseliny, nebo podle typu větvení chromoforů. První skupinu tedy tvořily deriváty 2-(*N*-piperidinyl)thiofenu s periferními akceptory na bázi kyseliny malonové, druhou skupinu pak různě větvené deriváty *N,N*-dialkylanilinů a *N,N*-diarylanilinů. V první skupině autor připravil 32 látek, ve druhé skupině 24 sloučenin, z nichž 16 nebylo předtím popsáno.

V první sérii látek autor studoval jejich akceptorní schopnosti v závislosti na povaze připojeného derivátu kyseliny malonové, výsledky popsal v kapitole 3.1.7. a výstižně shrnul v obrázku 52.

V další části své práce se autor zabýval vlivem větvení molekuly na vlastnosti chromoforů, kde studoval 12 látek s lineárním, 8 látek s kvadrupolárním a 4 sloučeniny s tripodálním uspořádáním. Důležitou charakteristikou těchto látek je jejich piezooptický efekt, který je přehledně shrnut v Obrázku 57. V sérii lineárních chromoforů autor usuzuje na zvyšování piezooptického koeficientu s rozšiřováním pí-systému, což je pravda pro skupinu chromoforů B14-B4 a B5-B8, nikoliv však pro skupinu B9-B12.

K práci bych měl následující připomínky a dotazy:

Mezi nejsilnější akceptorní jednotky patří *N,N*-dibutyl-2-thiobarbiturová kyselina a indan-1,3-dion. Lze akceptorní schopnosti těchto jednotek zvýšit jejich další funkcionalizací? Pokud ano, jakou?

Autor v práci porovnává optoelektrické vlastnosti jím připravených látek. Bylo by možno porovnat tyto vlastnosti s chromofory jiných typů, ať už připravených jinými pracovníky ze skupiny autora, nebo na jiných pracovištích?

Lze studované látky využít i k jiným než optoelektronickým aplikacím?

## Závěr

Uvedená práce je významným příspěvkem ke studiu vlastností derivátů kyseliny malonové, především z hlediska jejich možných aplikací jako push-pull chromoforů v nelineární optice/optoelektronice. Vyzdvíhl bych především rozsah a systematickost celé práce. Autor je publikacně velmi činný, během svého studia byl autorem a spoluautorem celkem deseti prací v impaktovaných odborných časopisech. V práci jsem nenalezl žádné podstatné formální nedostatky.

Z těchto důvodů mohu konstatovat, že práce Ing. Milana Klikara splňuje všechny podmínky stanovené pro disertační práce v daném studijním programu.

Práci proto doporučuji k obhajobě.

V Pardubicích dne 23.10. 2017



Doc. Ing. Vítězslav Zima, CSc., DSc.

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i.