

## Posudek disertační práce

**Autor:** Ing. Jan Podlesný

**Název:** Konjugované sloučeniny na bázi kondenzovaných derivátů thiofenu

**Oponent:** prof. RNDr. Jan Hlaváč, Ph.D.

Předložená disertační práce je zaměřena na přípravu nových derivátů thienothiofenů s vlastnostmi D- $\pi$ -A push-pull chromoforů, které měly být dále studovány z hlediska svých termálních a optoelektronických vlastností. Zvolené téma patří do sledovaných oblastí chemického výzkumu zaměřeného na studium nových materiálů pro použití ve fotonice a optoelektronice.

Disertační práce je podle mého názoru ne příliš dobře členěna. Jedna z jejích nejdůležitějších kapitol „Cíle práce“ je zařazena hned za anotací a teprve až po této kapitole následuje „Obsah“, „Úvod“ a „Teoretická část“. Cíle práce by ale podle mého názoru měly vyplývat z provedené literární rešerše, ve které by měly být zdůrazněny nedostatky současných řešení a stručně rozebráno které z těchto nedostatků a jakým způsobem budou řešeny v rámci disertační práce. Konkrétně bych na začátku disertace očekával jasné zdůvodnění, proč se autor hodlal zaměřit na dané deriváty a jejich konkrétní modifikace.

Samotná teoretická část je sepsána jinak velmi přehledně, zejména v oblasti shrnutí dosavadních metod příprav daných skupin látek a je doplněna aplikačními příklady ve fotonice či optoelektronice.

Za teoretickou částí následuje „Experimentální část“, která detailně popisuje přípravu jednotlivých sloučenin. Zde jsem narazil na několik nestandardních pojmů jako je „vysekurovaná baňka“ (str. 68), čištění chromatografickým plugem (str. 67), reflux v toluenu při teplotě 165°C (str. 67), které bych si chtěl nechat u obhajoby nechat vysvětlit. Jednotlivé postupy jsou psány dosti detailně a jsou pečlivě doplněny výsledky z nejrůznějších typů analýz.

Za Experimentální částí následuje kapitola „Výsledky a diskuze“. Na začátku této kapitoly autor disertace popisuje velmi stručně přípravu sloučenin, které jsou známé, bez relevantní diskuze o tom, v čem jsou jeho postupy lepší. Rovněž bych v disertační práci ocenil hlubší rozbor neúspěšných metod. Takto na mě tato úvodní pasáž působí hodně stroze a nevyplývá mi důvod, proč se nepostupovalo při syntéze základních sloučenin podle literatury.

Modifikace základních heterocyklických skeletů byla založena na Knoevenagelově kondenzaci, které předcházela Vilsmeierova-Haackova formylace. Celý tento proces, kterým bylo připraveno 12 derivátů, je popsán na cca jedné straně disertační práce bez hlubšího rozboru výsledků reakcí

pro jednotlivé deriváty či diskuze o optimalizaci, apod. Obdobně stručně na mě působí odstavec věnovaný elektrofilní substituci s TCNE.

Po syntetické části pak následuje část, která je zaměřena na studium vlastností připravených derivátů. Nejprve jsou diskutovány termální vlastnosti, následně elektrochemické, lineární a nelineární optické vlastnosti a nakonec DFT kalkulace. Tyto kapitoly byly diskutovány celkem detailně se snahou vyvodit vztah struktury a daných vlastností. Jediné co mi chybí, je zdůraznění jaké hodnoty jsou „ideální“, ke kterým by měla další modifikace směřovat a konfrontace zvolených cílových struktur s hypotézou o jejich vlastnostech.

Formální stránka práce je na velmi dobré úrovni, krom standardních kapitol obsahuje i obsáhlou kapitolu seznamu zkratk, schémat, obrázků a tabulek. Výhradu bych měl jen k některým použitým pojmům, jako je „vykyselení (str. 81) nebo kyan-skupina (str. 87) a ke zkratkám časopisů uvedených v sekci „Literatura“ (např. citace 37 a 38).

Výsledky disertační práce byly publikovány formou dvou článků v respektovaných odborných časopisech, kdy u jednoho z nich je uchazeč první autor. Tento fakt ukazuje na dostatečné množství odvedené práce a kvalitu získaných výsledků, na kterých se disertant výrazně podílel.

Přes shora uvedené kritické připomínky hodnotím odevzdanou disertační práci kladně a doporučuji ji k obhajobě.

K obhajobě mám pak následující dotazy:

1. Byly hledány jiné metody čištění pro deriváty **2b** a **2d**, které se rozkládaly během chromatografie na silikagelové koloně?
2. Můžete stručně shrnout výhody modifikace syntézy základních derivátů **1**, **2**, **3**, které jsou v literatuře popsány a jsou i komerčně dostupné?
3. Sloučeniny **1e** a **2e** byly získány jako směs E/Z isomerů a studiu vlastností byla podrobena tato směs. Jak by se lišili jednotlivé vlastnosti v případě, že by byly studovány selektivně E nebo Z isomery?

V Olomouci dne 24.5.2019

  
Jan Hlaváč

## Oponentský posudek disertační práce

Studijní program: **Organická chemie**

Student: **Ing. Jan Podlesný**

Název: **Konjugované sloučeniny na bázi kondenzovaných derivátů thiofenu**

Autor v rámci své disertační práce připravil řadu nových D- $\pi$ -A push-pull chromoforů na bázi thieno[3,2-*b*]thiofenu a thieno[2,3-*b*]thiofenu a pomocí metod popsanych v práci potvrdil jejich strukturu. Pomocí diferenční skenovací kalorimetrie, termogravimetrické analýzy, elektrochemie, UV-VIS absorpční spektroskopie a metod charakterizujících nelineárně optické vlastnosti připravených sloučenin autor též zkoumal vztahy mezi jejich strukturou a vlastnostmi.

Velmi podrobně rozpracovaná teoretická část svědčí o autorově důkladném studiu současného stavu poznání dané tematiky a výborné orientaci v problematice syntéz látek typu thienothiofenů a jejich derivátů. Většina teoretické části je věnována syntézám studovaných látek. Autor tuto syntézní část rozdělil na popis příprav základních thienothiofenů a dále na popis různých metod jejich strukturních modifikací. Jedna kapitola v teoretické části je věnována aplikacím studovaných látek, které vycházejí hlavně z jejich nelineárně optických vlastností. Autor popisuje využití těchto materiálů v organických světlo emitujících diodách a v solárních článcích. Zde je drobná nepřesnost: v textu na str. 58 autor zmiňuje látku **161** a její účinnost s odkazem na Tabulku 8, avšak látka **161** v Tabulce 8 chybí.

V experimentální části autor stručně, ale dostatečně a přehledně shrnuje metody použité k charakterizaci připravovaných látek a poté podrobně popisuje syntézy, které provedl v rámci své práce. V této části bych doporučoval uvést odkaz na metody popsané v teoretické části. Členění syntéz (od kapitoly 2.2.) je po jednotlivých syntézních krocích, takže čtenáři nemusí být zprvu jasné, kam autor směřuje. Zde by prospělo strukturovanější členění např. kapitoly 2.2. až 2.5. shrnout jako podkapitoly v jedné skupině (příprava thieno[3,2-*b*]thiofenu) a stejně tak kapitoly 2.6 až 2.11 v další skupině (příprava thieno[2,3-*b*]thiofenu). Jak z disertační práce vyplývá, autor vícekrokovou syntézou připravil oba základní thienothiofeny a dále dvoukrokovou syntézou 4*H*-cyklopenta[*c*]thiofen-4,6(5*H*)-dion (metodou 14), který byl dále použit jako nová elektron-akceptorní jednotka. V následující partii experimentální části popisuje autor přípravu jednotlivých finálních chromoforů.

V části Výsledky a diskuse je Schéma 45 (str. 80) opakováním Schématu 1 s mírnými obměnami. Nicméně toto opakování má svoje opodstatnění. Zde bych uvítal uvedení toho, v čem se použitý syntézní postup liší od postupu popsaného v literatuře.

Autor dále poměrně podrobně popisuje chování syntetizovaných látek při zahřívání a vyvozuje vztahy mezi stabilitou těchto látek a skupinou přítomnou na thienothiofenovém skeletu. Důležitou součástí výsledků je i informace o nelineárně optických vlastnostech studovaných chromoforů, to jest hodnoty příslušných parametrů generace druhé a třetí harmonické frekvence. Autor také našel těsnou korelaci mezi experimentálními hodnotami  $E_{LUMO}$  a těmito hodnotami vypočtenými pomocí DFT.



K práci bych měl následující připomínky a dotazy:

V kapitole 3.2. jsem nenašel odkaz na teoretickou část. Jedná se tedy o nový postup, dosud v literatuře nepopsaný?

Kapitola 3.5.: Proč byly použity teploty 5%ního úbytku hmotnosti?

Tabulka 13: U látky **1f** nedošlo k jejímu rozkladu? Jedná se tedy o nejstabilnější sloučeninu? (viz poznámka e v Tab. 13). Přitom teplota degradace  $T_i$  patří u této látky k nejnižším.

Na str. 91 autor uvádí: "1540 nm paprsek byl aplikován díky nutnosti vyhnout se absorpci chromoforů v oblasti vlnové délky třetí harmonické při 513 nm." Toto tvrzení se mi zdá poněkud nejasné, může je autor vysvětlit?

Obr. 23, str. 91: Proč autor pro porovnání UV-Vis absorpčních spekter vybral pár **1d**, **2d**? Je důvodem největší bathochromní posun u této dvojice? Jak je tomu u dvojice **1e**, **2e** u níž je pozice maxim také posunuta k dlouhovlnné oblasti?

Autor uvádí, že mezi nejsilnější akceptorní jednotky patří *N,N*-diethylthiobarbiturát. Bylo by možné akceptorní schopnosti této jednotky zvýšit jejich další funkcionalizací? Pokud ano, jakou? Jak by tomu bylo například v případě dibutyl derivátu?

### Závěr

Uvedená práce se systematicky zabývá přípravou, charakterizací a nelineárně optickými vlastnostmi látek odvozených od thieno[3,2-*b*]thiofenu a thieno[2,3-*b*]thiofenu a významně tak přispívá k poznání chování těchto látek, především z hlediska jejich možného využití jako push-pull chromoforů v nelineárně optických aplikacích. To, že vedle čistě základního výzkumu má práce přesah i do aplikační sféry, svědčí i to, že byla podpořena z Evropského fondu pro regionální rozvoj (ERDF). Autor publikoval celkem tři články v impaktovaných časopisech, z toho dva se přímo týkají tématu disertační práce. Za cenné považuji také to, že část disertační práce byla realizována na významném zahraničním pracovišti (NIMS, Tsukuba, Japonsko).

V práci jsem nenalezl žádné podstatné formální nedostatky.

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

Práci proto **doporučuji** k obhajobě.

V Pardubicích dne 14. 5. 2019



Doc. Ing. Vítězslav Zima, CSc., DSc.

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