

Oponentní posudek disertační práce

Jana Richtára

“Synthesis and characterization of new organic materials for organic electronics”

V práci předložené k posouzení se autor v rámci tří samostatných projektů zabývá syntézou, charakterizací a popisem některých fyzikálně-chemických vlastností látek, u kterých uvažuje využití v materiálech pro organické elektronické prvky. Práce je psaná v anglickém jazyce a až na občasné překlapy je text srozumitelný a odpovídající úrovni disertační práce. Tři nezávislé skupiny látek, kterými se autor zabýval, pak určují strukturu teoretické, experimentální i diskuzní části. V teoretické části se čtenář dozví základy z oblasti organických polovodičů, o využití a vlastnostech flavinů, o skupině látek nazývaných autorem „H-bonded pigments“ a konečně o SF₅-substituovaných prekurzorech využitelných v syntéze. Tyto tři poněkud nesourodé skupiny sloučenin spojuje právě možnost jejich využití v oblasti organických polovodičů. Z tohoto hlediska se jeví teoretická část práce jako dostatečný zdroj informací uvádějící čtenáře do studované problematiky.

Experimentální část ve všeobecném popisu používaných metod neobsahuje informace o způsobu testování biokompatibility popisovaném v kapitole 4.3.5.5. Přehlednost experimentální části poněkud snižuje opakování názvu, struktury, sumárního vzorce a molekulové relativní hmotnosti na konci každého postupu. Vzhledem k tomu, že autor uvádí každý experiment kompletním schématem chemické reakce, včetně předpokládaného produktu, zdá se mi opakování struktury na konci postupu zbytečné (nevšiml jsem si případu, kdy by se struktura (asi) izolovaného produktu uváděná na konci postupu lišila od (asi) předpokládané struktury produktu v úvodním schématu). Drobná inkonsistence experimentální části spočívá v pouze občasném uvádění výtěžků v úvodním schématu, přestože v textu postupu jsou výtěžky uvedeny vždy.

Každá kapitola diskuzní části věnovaná dílčímu projektu je uvedena krátkým představením záměrů autora. Nutno konstatovat, že jsem dosti postrádal detailnější vysvětlení záměru a kontextu připravovaných sloučenin například k případným budoucím aplikacím. Další konkrétnější připomínky k tomuto uvedu později. V diskuzní části se autor věnuje zejména popisu optimalizací jednotlivých stupňů syntéz, přičemž základní parametry shrnuje do přehledných tabulek. Občas jsou ale experimenty popisovány v nelogickém pořadí a není jasné, jaké motivy vedly autora k provádění některých experimentů (například v Tabulce 2 je pořadí experimentů nelogické, zakončené dvěma neúspěšnými pokusy, které autor snad prováděl na počátku optimalizace, jak lze dedukovat z komentáře k této části).

V závěru práce autor opět shrnuje základní vlastnosti jednotlivých skupin látek, jejich možnosti použití a rekapituluje vlastní dosažené výsledky. V této části práce bych ale uvítal uvedení širšího kontextu, například jaké nové vlastnosti připravených látek mají zásadní význam pro (jaké) další využití.

Kapitolu 6, ve které autor uvádí v tabulkovém přehledu jím připravené nové sloučeniny, považuji za zbytnou. V seznamu zkratk autor uvádí i některé nepatřičné položky (například Et₂O či AcOEt jsou racionální vzorce a nikoliv zkratky). Seznamu použité literatury by slušel kompaktnější formát. V práci zcela postrádám přehled publikačních výstupů a dalších aktivit autora (stáže, konference).

V následující části rozdělím konkrétnější připomínky na méně závažné, sloužící spíše jako inspirace autorovi při další práci, a na ty závažnější, u kterých prosím o odpověď případně komentář během obhajoby.

Méně závažné připomínky:

- 1) Str. 53 – vztah popisující velikost substituentů asi není správně (11.1 není menší než 0).
- 2) Str. 60 – látka **IV-20** není na Obrázku 13, ale na Obrázku 29.
- 3) Str. 64 – „dm“ je definovaný dvakrát.
- 4) Str. 65 a ledaskde jinde v textu – používání „x“ místo „×“ a „.“ namísto „.“ považuji v dnešní elektronické době za nestandardní.
- 5) V experimentální části jsou poněkud nelogicky řazeny postupy přípravy látek **5**, **6** a **7**. Logické pořadí je **5**, **7** a **6**.
- 6) Str. 68 – ve druhé „větě“ postupu 3.2.5 chybí sloveso.
- 7) Str. 103 i jinde (například str. 163) – dvojná vazba se obvykle maluje dovnitř kruhu, kde je to možné.
- 8) Str. 126 – z kontextu první věty plyne, že autor hovoří o nenasyceném pyrrolidinu. To je asi omyl.
- 9) Str. 140 – není jasné, zda autor popisuje přípravu dibromderivátu látky **26** z vlastní zkušenosti nebo se jedná o citaci z literatury.
- 10) Za poněkud nešťastné považuji používání zkratky „Me“ ve významu methylenového můstku CH₂. Vzhledem k tomu, že tato zkratka se obecně používá pro methyl CH₃, je potřeba si na originální význam déle zvykat.
- 11) Zápis na Schématu 31 je poněkud matoucí, látka **55/57** nevzniká první reakcí.
- 12) Str. 155 – syntéza látky **48** z oxalylchloridu a thiofenu není popsána v experimentální části.
- 13) Str. 159 a jinde – co se myslí selektivitou redukce látky **70**? Mám za to, že pojem selektivita reakce se používá v jiném kontextu. Například máme-li na výchozí sloučenině více potenciálně transformovatelných funkčních skupin.
- 14) Str. 161 – „In the next chapters.“ není kompletní věta.
- 15) Str. 160 a jinde. Srozumitelnosti a atraktivitě textu by prospěla schémata popisovaných přeměn. V experimentální části mi připadají postradatelná, zde naopak chybí.

Významnější připomínky a otázky:

- 1) Jaký je původ látek **17**, **27**, **36**, **37** a **76**? Zejména v případě derivátů adamantanu autor občas používá k alkylačním reakcím jody-deriváty jindy brom-deriváty a nevysvětluje dostatečně důvody pro svou volbu. Odkazy na lepší/horší dostupnost jsou bez uvedení původu těchto látek nepostačující.
- 2) Nebylo by možné zvýšit výtěžek látky **10** cestou přes příslušný chlorid kyseliny?
- 3) Látka **19** je dobře známa (21 citací v CA+), rovněž bod tání byl publikován (*Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 303–311). Proč nejsou tyto skutečnosti v experimentální/diskuzní části zmíněny?
- 4) Autor uvádí u většiny derivátů adamantanu streodeskripty pro polohy 3 a 5 (například azid **22** pojmenovává jako (3*R*,5*S*)-1-(2-azidoethyl)adamantan). Plyne mi z toho, že příslušné deriváty se vyskytují ve čtyřech stereoformách. Prosím autora, aby je u obhajoby ukázal. Jaká je v tomto kontextu konfigurace v poloze 7? Obecně mi nepřipadá tento způsob malování adamantanové klece příliš šťastný.
- 5) Nešlo by zvýšit výtěžky látek **33–35** použitím derivátu adamantanu s lépe odstupující skupinou (mesylát, tosylát)?

- 6) Str. 130, Tabulka 4, i jinde. Autor uvádí výtěžek látky **6** například 95% ale čistotu pouze 50–60%. Nebylo by korektní tato čísla (ve zlomkovém tvaru) vynásobit a prezentovat výtěžek jako 48–57 %? Prosím o vysvětlení významu pojmů „výtěžek“ a „čistota“.
- 7) Str. 127, Tabulka 1 – předpokládám, že poněkud tajemný zápis „4h30“ znamená 4,5h. Pokud ano, prosím o vysvětlení dramatického poklesu výtěžku mezi řádky 2 a 3, který byl, jak se zdá způsoben prodloužením reakční doby o necelá 3% (5 min ze 195 min).
- 8) Str. 137 – Má autor nějakou bližší představu o struktuře zmiňovaných rotamerů?
- 9) Nepomohlo by v případě syntéz látek **40** a **41** odstraňování vody z reakční směsi?
- 10) Str. 162 – autor svádí komplikovanou reakční směs na přítomnost několika stereoforem výchozího diaminu. Není ale spíše možným zdrojem řady produktů více reakčních center na druhé komponentě reakce?
- 11) K zamyšlení nad strukturou látky **86** (a dalších, třeba **71**). Je korektní zapisovat strukturu aromatického jádra pyrenu tak, jak je uvedena, když zvážíme vlastnosti 15,16-dihydropyrenu (*J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1547–1557), případně platnost Hückelova pravidla pro tento polykondenzovaný aromatický uhlovodík?
- 12) V kontextu spekulací o vlivu adamantanové klece na stabilitu krystalové formy barviv **32–35** (str. 151) by byl zajisté zajímavý rozbor Hirshfeldova povrchu (*Acta Cryst. B*, **2004**, 60, 627–668). Zabývali jste se tím?
- 13) V kontextu absence popisu metod použitých pro studium biokompatibility připravených látek mi není jasné, jak byly tyto experimenty prováděny u autorem připravených sloučenin (asi krystalických nebo amorfních prášků). Str. 165 – jak byly měřeny kontaktní úhly? Str. 166 – co to je „surface of flavin materials“?
- 14) Obecně, testy biologické kompatibility nejsou detailně zdůvodněny. Proč byly prováděny?
- 15) Obecně mi v práci chybí některé zásadní úvahy o struktuře připravovaných sloučenin. Například jaká byla motivace autora mít ve sloučenině **8** ethylenový linker mezi heterocyklem a aminoskupinou? Pokud tato struktura není dostatečně silně zdůvodněna, pak se nabízí celá řada modifikací postupu vedoucí například k látce s methylenovým linkerem (například s několika společnými kroky s postupem vedoucím k látce **12**) a tím značná úspora času. Dále, jaký byl důvod přípravy Boc-chráněných látek **8b** a **14**, když právě atomy dusíku měly být místem napojení na další struktury?
- 16) A konečně, u skupiny H-vázaných barviv se nabízí zásadní otázka. Není zlepšení rozpustnosti způsobeno pouze zamezením vzniku H-vazeb alkylací na N-atomech? Jinými slovy, je nutné zavádět do struktury dlouhé alifatické řetězce, když by možná stačila pouhá methylace?

Závěrem tohoto posudku konstatuji, že, i přes drobné nedostatky výše specifikované, předložená práce splňuje formální i věcné náležitosti kladené na disertační práci. Autor prokázal tvůrčí schopnosti v oblasti organické syntézy a předloženou práci tedy **doporučuji** přijmout jako podklad pro řízení k udělení titulu Ph.D.

Ve Zlíně, 29. října 2020