

### **Porézní polymerní sítě pro katalytické aplikace**

Cílem předložené disertační práce je příprava, charakterizace a testování katalytické aktivity porézních polyacetylenových sítí a) organometalického typu obsahujících ionty  $\text{Cu}^{2+}$ , b) texturně hierarchizovaného typu připraveného metodou HIPE (high internal phase emulsion). Příslušné sítě byly připraveny metodou řetězové koordinační polymerizace vhodně ethynylovaných monomerů,  $\text{Cu}^{2+}$  ionty jsou v nich vázány pomocí ligandů typu Schiffových bází. Sítě byly charakterizovány řadou fyzikálně-chemických metod (spektroskopické metody, sorpce) a jejich účinnost jako heterogenních katalyzátorů byla testována ve vybraných oxidačních reakcích.

Literární část je systematicky a přehledně zpracovaná a přináší potřebný úvod do řešené problematiky. Je bohatě vybavena citacemi původních prací včetně prací vzniklých na KFMCH Př.F. UK.

Experimentální část uvádí popis polymeračních experimentů i postpolymeračních modifikací. Popisy jsou dostatečně podrobné umožňující případnou reprodukci pokusů s jednou drobnou výjimkou: u sušení polymerních produktů ve vakuu by bylo vhodné uvést teplotu a případně i dobu sušení. Rovněž katalytické experimenty jsou popsány s dostatečnou přesností. U analýzy vzniklých produktů metodami CG a GC-MS by bylo vhodné uvést způsob kvantitativního vyhodnocování (vnitřní standardy, kalibrační křivky). Dále experimentální část obsahuje imposantní výčet technik pro stanovení struktury, morfologie a texturních charakteristik polymerních sítí. Je zřejmé, že u většiny těchto technik (některých velmi pokročilých) byla měření nutně prováděna příslušnými specialisty.

Část Výsledky a diskuze přináší původní data přehledně presentovaná a příslušně diskutovaná. Za nejvýznamnější považuji a) vypracování metod přípravy organometalických sítí s obsahem  $\text{Cu}^{2+}$  iontů a b) důkaz, že tyto sítě (nebo alespoň některé z nich) mohou být aktivními heterogenními katalyzátory. K této části mám následující dotazy a připomínky:

1. Při post-polymerační metalaci primárních polymerních sítí (např. NET-6, NET-7) si nedovedu dobře představit tvorbu segmentů typu  $[\text{Cu}(\text{N-salicylidenanilin})_2]$  ve větší míře. Acetylenické sítě jsou v podstatě rigidní a pravděpodobnost setkání dvou ligandů Schiffových bází v konfiguraci umožňující vznik výše uvedených segmentů se mi zdá malá. Není možné, že část  $\text{Cu}^{2+}$  iontů je ve výsledné síti vázána pouze k jednomu ligandu typu Schiffových bází?

2. Při tvorbě sítě NET-7 z primární neporézní sítě Poly(SALANIH-co-DEB) došlo při metalaci k překvapivému nárůstu specifického povrchu na 403 m<sup>2</sup>/g. To se vysvětluje snadným pronikáním Cu<sup>2+</sup> iontů do struktury, kde „případné póry byly vyplněny nebo ucpány objemnými postranními skupinami“ (str. 65). To nezní příliš přesvědčivě. Nedošlo ke změně morfologie, které by zvýšení specifického objemu vysvětlilo?
3. Při oxidaci linaloolu (str.66, Tab.5) vykazují sítě NET-4 a NET-6 vyšší katalytickou aktivitu než odpovídající homogenní systém [Cu(SALANI)<sub>2</sub>]. To je pozoruhodný výsledek: jednak počet katalytických center v sítích je podstatně nižší než v roztoku [Cu(SALANI)<sub>2</sub>], jednak si lze těžko představit snadnější přístup ke katalytickým centrům než v roztoku. Prosim o podrobnější komentář.
4. Při oxidaci styrenu (str.84, Tab. 10) jsou jako hlavní produkty uváděny styren oxid a benzaldehyd. Kromě toho docházelo ke tvorbě „dalších až 15 produktů, jejichž zastoupení ve směsi nepřesahovalo 2%“ (předpokládám, že dohromady). Jak se pak vysvětlí, že v případě NET-B činí součet selektivit ke styren oxidu a benzaldehydu pouze 41%? Co je potom majoritní produkt? Obdobně pokusy v Tab.12 s Cu-L1, Cu-L2 a Cu-L3. Navíc systém obsahuje následné reakce (styren → styren oxid → benzaldehyd → možná i kyselina benzoová) a tudíž selektivity k jednotlivým produktům se s časem mění. Proč byla stanovena reakční doba 6 h jako vhodná pro srovnání jednotlivých katalyzátorů?
5. Tvorba opticky aktivních sítí vhodných jako enantioselektivní katalyzátory je samozřejmě největší výzvou a uskutečněné pokusy v tomto směru jsou velmi inspirující. Bohužel optická aktivita sítě P-Cu-L1 nebyla prokázána a rovněž při oxidaci styrenu se styren oxid tvořil jako racemát. Vidíte nějaké možnosti pokračování práce v tomto směru?

Práce je napsána velmi pečlivě bez formálních a jazykových chyb. Presentované výsledky přesvědčivě ukazují, že cíle disertační práce byly splněny. O kvalitě práce svědčí mj. i skutečnost, že výsledky v ní obsažené byly publikovány v renomovaných chemických časopisech (Eur.Pol.J., Dalton Trans., ACS Polymers Au). Práci doporučuji k přijetí.

V Praze dne 31.8. 2024

RNDr Hynek Balcar, CSc