



V Liboci 7. září 2015

### **Posudek disertační práce Mgr. Evy Slovákové**

Disertační práce Mgr. Evy Slovákové je zaměřena na koordinační polymerace acetylenických monomerů vedoucích k sesíťovaným produktům s mikroporézní až mesoporézní texturou. Byly využity zejména katalyzátory na bázi komplexů Rh (polyinserce) HIPE polymerací se podařilo připravit i hierarchizované materiály obsahující meso/mikro- i makropóry, jejichž strukturu bylo dále možno ovlivnit termickým dosíťováním.

Alternativně byly připravovány vysoce větvené/částečně síťované polyacetylenové polymery polycyklotrimerizací multiethynylarenů katalyzovanou  $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ . Tyto polymery vykázaly zajímavé sorpční chování, pro jehož vysvětlení byl navržen duální mechanismus sorpce v mikro a mesopórech a dočasných pórech.

Práce je velice dobře zpracována graficky i jazykově, pouze s malým množstvím překlepů a slangových výrazů. Zejména diskuzní část je psána velmi čtivě. Práce obsahuje jako přílohy publikované práce, na které je z Experimentální části a části Výsledky a diskuze odkazováno. V případě odkazovaných obrázků by bylo vhodnější uvádět jejich konkrétní označení v jednotlivých publikacích. Podstatné údaje by měli být uvedeny přímo v práci (např. popis  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR kvantitativní měření je pouze odkázán na literaturu). Odvození výpočetních vztahů není v práci obsaženo vůbec a není ani odkázáno na připojené publikace (viz. níže).

**Literární přehled** je možná až příliš stručný a neuvádí čtenáře do širších souvislostí. Lepší přehled tak paradoxně poskytují úvodní odstavce časopiseckých publikací.

Ač zvolené katalyzátory hrají při syntéze klíčovou roli, jsou zmíněny pouze typické centrální kovy využívaných komplexů, přehled ligandů není uveden. Výběr studovaných katalyzátorů tak nelze podepřít literární rešerší.

Přehled je dále zaměřen především na období posledních 15 let. V tomto časovém rozsahu je o studované katalýze polymerace ethynyl substituovaných arenů skutečně minimum informací. Postrádám však alespoň stručný výčet dřívějších prací (ze 70. let minulého století), kdy byly pro polymeraci např. diethynylbenzenu vedoucí k sesíťovaným produktům studovány klasické Zieglerovy systémy na bázi Ti komplexů. Starší práce se navíc zaměřovali spíše na potlačení síťování, kterého je možno snadno dosáhnout termicky (již při  $200^\circ\text{C}$ ) nebo radiačně, jak si autorka sama ověřila v kapitole 4.1.6. Tyto jednoduché mechanismy síťování by také měly být zmíněny. Velké množství informací věnující se řetězovým polymeracím diethynylarenů lze najít rovněž v patentové literatuře, která byla zcela opomenuta.

Přes neúplnou rešerší jsou **cíle práce** zvoleny vhodně a zaměřují se na úzkou oblast vysoce síťovaných produktů s mikro/meso/makro porézní strukturou pro sorpci plynů. Texturní vlastnosti totiž nebyly v pionýrských pracích studovány a pozornost byla soustředěna zejména na primární charakteristiku konjugovaných polymerů, tj. vodivost.

**Experimentální část:** Přestože jsem zastáncem precizních laboratorních technik a práce se sklem musím se vyjádřit k použitým experimentálním metodám. Pokud jsou stabilní dokonce roztoky komplexů (W, Ta) a prováděné experimenty s koncentrací katalyzátoru řádově  $10^{-3}$  M trvají řádově 10 h, není v současné době, kdy jsou dostupné kvalitní PTFE ventily, důvod k využití zdoluhavých break-seal technik. V případě Mo komplexů, v roztoku nestabilních, je spíše důležitá rychlost provedení experimentu a zde „pomalá“ break-seal technika může vést i k horším výsledkům než jednodušší Schlenkova technika využívající kohouty/ventily.

Experimentálně rychlejší metody by umožnily i vyšší množství experimentů, které by pomohly hlouběji porozumět studovaným procesům. Práci by slušela alespoň jednoduchá kinetická studie.



**Výsledky a diskuse:** Vybrané experimenty uvedené v práci na sebe logicky navazují a ukazují na dobré plánování experimentů. Postrádám však informaci o reprodukovatelnosti výsledků. Experimenty jsou přesvědčivě dokumentovány spektroskopickými, chromatografickými a sorpčními měřeními. Výsledky jsou výborně diskutovány, kde nelze jednoznačně pozorování vysvětlit, jsou navrženy teoretické hypotézy.

Při čtení disertační práce mě napadlo několik otázek, jejichž zodpovězení se mi nepodařilo v textu ani příložených publikacích nalézt. **Uchazečku tedy prosím, pokud možno, v písemné formě před vlastní obhajobou, o odpovědi/rekace na následující otázky/poznámky:**

**Kap. 1:**

1. Str. 24 Schéma 7: do které vazby (kov-???) dochází k inzerci monomeru?
2. str. 25, Schéma 8,  $\text{LnRh-C}\equiv\text{CR}$  nemůže se monomer inzerovat přímo do vazby Rh-C vzniklé v první fázi iniciace naznačené na Schématu 8?
3. Schéma 8 obsahuje pouze iniciační krok, jak by probíhala propagace?
4. Používá se v případě Rh komplexů v některých případech i kokatalyzátor?
5. Je možno využít vodík pro regulaci molární hmotnosti polymerů při Rh katalyzované polyinzeraci?
6. Jaký je vliv topologie na vodivost polymeru odvozeného z derivátů acetylenů?
7. Jak se liší termická stabilita lineárních a síťovaných polyacetylenů?
8. rozporné tvrzení na str.27: „Podle našeho zjištění v literatuře doposud není studie zabývající se polymerizacemi vedoucími přímo k polyacetylenovým sítím.“: ref. [114–118] přitom dle autorky popisují zabránění síťování přidávkou monofunkčního monomeru, síťování tedy bylo již pozorováno. (Ve starších necitovaných pracích by takových příkladů bylo i více)

**Kap. 3:**

9. Jaká je opakovatelnost stanovení konverzí monomeru, XBU a specifickým povrchů?
10. Jak byla prováděna terminace polymerací (např. při odběru vzorků u Rh kat. reakcí)?
11. Jsou systémy  $\text{WCl}_6/\text{Ph}_4\text{Sn}$  a  $\text{MoCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$  homogenní?
12. Jak byly přiřazeny signály  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spekter (lit. data, modelové sloučeniny, výpočet, korelační experimenty)?
13. Str. 31 k sušení benzenu byl využíván netradičně NaH. Jak efektivní sušidlo NaH je ve srovnání s Na nebo Na/K slitinou, byl zjišťován obsah vody v takto sušeném benzenu? (V případě nemožnosti vlhkost analyzovat by bylo vhodnější využití samoindikačních sušících systému, např. Na/benzofenon/(tetraglym) nebo jimi alespoň semikvantitativně ověřit suchost připraveného rozpouštědla.)
14. Jak se liší absolutní (LS) hodnoty Mn lineárních/větvených polyacetylenických polymerů (např. polyfenylacetylenů) od hodnot získaných z PS kalibrace?
15. Bylo ověřováno, že při experimentech prováděných v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  při 75 °C nedochází při delších reakčních časech k úniku rozpouštědla?

**Kap. 4:**

16. Str.42 substrátová inhibice na aktivním centru, není uveden žádný exp. důkaz pro toto tvrzení, literární odkaz se týká jiného kat. systému
17. Přestože vodivost připravených polyacetylenových sítí nebyla studována, má autorka představu o jejich možných řádových hodnotách (ve srovnání s lineárními polyacetyleny)?



18. Str. 45 Pro hodnocení rozsahu větvení vzorků je využita veličina „molární frakce větvicích jednotek v polymerní síti (XBU)“. V jakém je vztahu k běžněji využívané veličině - stupni větvení (degree of branching)?
19. Bylo by rovněž vhodné do práce zařadit odvození rovnice (4) použité pro výpočet XBU (str. 45), tak jak je to v části věnované polycyklotrimerizacím učiněno u rovnice (6) pro stupeň konverze ethynylových skupin,  $\xi$  (str. 81) alespoň v supporting info publikace 154.
20. Jak snadno podléhají přenosovým reakcím Rh AC (např. ze studií dvoufunktčních monomerů)?
21. Str. 46, Obr. 9, jaké skupině odpovídá pás okolo 1480 cm<sup>-1</sup> ve spektru vzorku P4?
22. Je monomer 1,4- DEB rozpustný v pentanu a methanolu?
23. Str. 57 Na jaké úrovni výpočtu byly spočteny vzdálenosti C atomů v molekulách monomerů (není popsáno)?
24. Str. 85 je Pc(2,6-DEA) nerozpustný i za zvýšených teplot?  $\xi < 0.75$  není přesvědčivým důkazem průběhu polycyklotrimerizace pouze v modu A
25. Str. 85, poslední odstavec: Proč by cyklotrimerizační síťování v modu B a C mělo probíhat pouze intramolekulárně?

**Drobné poznámky nevyžadující odpovědi:**

- Hodina má zkratku h, nikoliv hod
- Obr. 24 dolní křivka má mít popis P20M
- str.26 „tekutých krystalů“: obvyklejší pojem je kapalný krystal
- str .37 Styragelovou náplní SEC, bez uvedení koncentrace vzorku není informace o nástřikovém objemu příliš cenná.
- Str. 85, text odkazuje na experimentální hodnoty konverze ethynylových skupin do Tab. 13 místo Tab. 12

**Závěr:**

Uvedené výhrady nikterak nesnižují úroveň práce, která vedla k řadě nových a zajímavých poznatků o koordinačních polymeracích acetylenických monomerů a zejména sorpčnímu chování takto připravených polymerů.

Výsledky disertace byly publikovány v renomovaných časopisech a články již byly i citovány. Kvalita předložené práce je nepochybně dostatečná pro její obhajobu a **odborné komisi mohu práci bez obav doporučit k obhajobě**, pokud uchazečka splňuje ostatní zákonné podmínky a kritéria kladená fakultou.

**Jan MERNA**

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze  
Ústav polymerů  
Technická 5  
166 28 Praha 6  
Tel: +420 2 2044 3194  
e-mail: [merna@vscht.cz](mailto:merna@vscht.cz)