

POSUDEK RECENZENTA

na doktorskou disertační práci Mgr. Antonína Cidliny

Vliv strukturních aspektů na fotofyzikální vlastnosti ftalocyaninů

Mgr. Antonín Cidlina se ve své disertační práci zaměřuje na design, syntézu a charakterizaci derivátů ftalocyaninů a jejich azaanalogů tetrapyrazinoporfyrinů. Promyšlený design a úspěšné zvládnutí syntetických postupů umožnily přípravu několika řad sloučenin s rozdílnými substituenty v periferních i neperiferních polohách a popis vlivu těchto (i malých) strukturních faktorů na absorpční a fotofyzikální vlastnosti včetně účinnosti intramolekulárního přenosu náboje (ICT), elektrochemické chování a bazicitu azomethinových dusíkových atomů. Tento přístup vedl k řadě nových výsledků, jejichž analýza, diskutovaná v disertační práci, umožňuje obecnější závěry o vlivu substituentů, a v neposlední řadě, umožňuje design sloučenin s požadovanými vlastnostmi pro konkrétní aplikaci. Například, některé ze studovaných molekul mohou sloužit jako fluorescenční senzory, a proto detailní analýza přepínání ON a OFF fluorescenčních stavů molekul je zajímavým příspěvkem k této tématice. Získané nové informace také umožňují selekci perspektivních sloučenin s laditelnou produkcí singletového kyslíku, vysokou fotostabilitou a omezenou agregační schopností pro využití v oblasti fotodynamické terapie.

Disertační práce je komentovaný soubor 4 publikací, dvě z těchto publikací vyšly v prestižních časopisech *Dalton Trans.* a *Chem. - Eur. J.* Ve všech publikacích je předkladatel prvním autorem. Práce je čtivá a dobře napsaná. Dle mého názoru má předložená práce vysokou vědeckou úroveň, přináší řadu nových výsledků, které rozšiřují možnosti využití tetrapyrrolových makrocyclů. Text je na 80 stranách a má 123 relevantních citací. O vědecké aktivitě autora svědčí i skutečnost, že je celkově spoluautorem 6 publikací (33 citací dle Web of Science), jednoho patentu a řady posterových prezentací na mezinárodních konferencích. Výsledky a diskuse jsou konzistentní a nemám pochybnosti o jejich kvalitě.

Ke struktuře a obsahu disertační práce mám následující poznámky. Cíle disertační práce jsou zřejmé a jsou zasazeny do kontextu. V kapitole „Současný stav poznání“ autor představuje studovanou třídu sloučenin, uvádí postupy přípravy prekurzorů a metody jejich cyklotetramerizace. Velká pozornost je věnována obecnému popisu absorpčních a fotofyzikálních vlastností ftalocyaninů včetně procesů jako jsou fluorescence, mezisystémový přechod a fotoindukovaný přenos elektronu a koncepci fluorescenčních senzorů založených na fotoindukovaných přenosech elektronů. V této části jsou některé nepřesnosti resp. neobratné formulace; např. zúžení termínu mezisystémový přechod pouze na přechod z S_1 na T_1 (kap. 3.4.1.), pro relaxaci molekuly v rámci S_1 stavu se používá spíše termín „vibrační relaxace“, vibrační relaxace není jediným faktorem způsobujícím Stokesův posun, hodnota Φ_F není menší než 1 z důvodu existence Stokesova posunu. Jsou to drobné chyby, které nemají vliv na kvalitu diskusní části práce. Chybí mi úvod do problematiky singletového kyslíku, kterému je v disertační práci věnována velká pozornost.

Vlastní výsledky a diskuse jsou prezentovány na 31 stranách a kopírují svou strukturou publikace, které jsou v příloze disertační práce. Diskuse je založena na hodnocení vlastností výrazného počtu derivátů ftalocyaninů. Autor shrnuje postupy přípravy a přehledně uvádí použité strukturní motivy. Evidentně, v mnoha případech byla tato syntetická část časově náročnou záležitostí. Velká pozornost je věnována fotofyzikálním, acidobazickým a elektrochemickým vlastnostem. Výsledky potvrdily významný vliv elektron-deficitního charakteru makrocyklu a periferních substituentů na účinnost ICT a bazicitu azomethinových atomů dusíku. V tomto případě lze účinnost ICT predikovat pomocí Hammettových konstant. Ve shodě s obecnými představami, účinnost ICT klesá s rostoucí vzdáleností donorového centra od makrocyklu. Popis vlivu bazicity na substituentech vedl k návrhu pH senzorů, kde se využívá skutečnosti, že protonizace azomethinových dusíkových atomů snižuje intenzitu fluorescence. Neméně zajímavé jsou souvislosti mezi distorzí ftalocyaninového makrocyklu vlivem přítomnosti objemného substituentu a bazicitou, respektive spektroskopických a fotofyzikálních vlastností. K obecné diskusi experimentálních výsledků, shrnutých v této části, nemám připomínky.

Mám několik námětů k diskusi:

1. V mnoha případech místo kvantových výtěžků tripletových stavů využíváte veličinu Φ_{Δ} . Detailněji vysvětlíte za jakých podmínek je tato substituce veličin použitelná a za jakých neplatí.
2. pH indikátory se nejčastěji využívají ve vodných prostředích. Uvažovali jste také o použití Vámi studovaných sloučenin ve vodě?
3. Která ze studovaných vlastností prezentovaných ftalocyaninů a s tím související jejich využití se Vám jeví jako nejzajímavější? A proč?

Závěr

Předloženou disertační práci jsem detailně prostudoval. Mgr. Antonín Cidlina zvládl metodiku vědecké práce, umí kombinovat informace získané z experimentálních měření a na jejich základě získávat nové poznatky. Také prokázal, že umí výsledky své vědecké práce kvalitně a srozumitelně písemně prezentovat. Disertační práci doporučuji k obhajobě a k přijetí za podklad pro udělení titulu Ph.D.

V Řeži 8. 8. 2017

Ing. Kamil Lang, CSc., DSc.