



Oponentský posudek na doktorskou disertační práci Ing. Martina Cigánka

Nazvanou

„MODIFICATION OF ORGANIC HIGH PERFORMANCE PIGMENTS FOR APPLICATIONS IN ORGANIC ELECTRONICS“

Obsah a charakter práce:

Předložená disertační práce byla vypracována Ing. Martinem Cigánkem v rámci doktorského studijního programu Chemie, technologie a vlastnosti materiálů, oboru Chemie, technologie a vlastnosti materiálů na Ústavu chemie a technologie životního prostředí, Fakulty chemické, Vysokého učení technického v Brně.

Předkládaná práce je sepsána v anglickém jazyce, vzhledem k tomu, že nejsem rodilým mluvčím, nepřísluší mi, abych se k jazykové úrovni předkládané práce jakkoliv vyjadřoval. Formálně je rozdělena do jednotlivých kapitol, kde v první kapitole jsou stanoveny cíle práce, následuje úvod, teoretická část. Popisované molekuly a jejich syntéza jsou uvedeny ve čtvrté části. Pátou kapitolou je experimentální část práce, následována částí popisující výsledky. Práci uzavírá závěr, přehled použité literatury, zkratk a tabulka vybraných připravených sloučenin.

Základním tématem práce je chemická modifikace, charakterizace organických molekul založených na diketopyrrolopyrrolech (*DPP*), benzodifuranonech (*BDFs*), derivátech indiga (*ID*), isoindiga (*IID*) a dalších sloučenin (naftyridindionech a polythiofenech). V teoretické části práce autor shrnuje historii jednotlivých derivátů a to z pohledu jejich první syntézy, tak zejména z pohledu jejich využití v organické elektronice. Obecně se vyjadřuje k možnosti ovlivňovat fyzikální vlastnosti zkoumaných molekul postupy organické syntézy – tj. modifikací jejich struktury, ovšem bez zásahu do farmakoforu jako tomu je u *DPP* derivátů. Následně popisuje benzodifuranony jako potenciální organické molekuly využitelné v organické fotonice. Tyto molekuly jsou dle vyjádření autora práce v literatuře velmi málo popsány, i když mohou díky konjugovanému π -elektronovému systému samotného *BDF* sloužit jako silný elektron akceptor. Popis derivátů indiga a isoindiga, případně dalších zkoumaných molekul je i vzhledem k počtu prací publikovaných v literatuře co se týče rozsahu stručnější v porovnání s výše uvedeným *DPP*.

Téma další kapitoly se týká syntézy a modifikace zkoumaných výše uvedených typů molekul. Autor zde věcně popisuje základní syntézu *DPP* a možnosti modifikace jeho skeletu. Následně se zaměřuje na alkylaci *DPP* jako jednu z možností vedoucí k modifikaci vlastností a to včetně popisu možných vedlejších reakcí tedy *N,O'* a *O,O'* derivátů. Jak je správně uvedeno prozatím není zřejmé praktické využití těchto *N,O'* a *O,O'* derivátů. Na druhou stranu zde autor zmiňuje asymetrické *N,N'* deriváty, jejichž potenciál není také v odborné literatuře popisován, ale určitě by tyto látky mohli vhodně doplnit velmi početnou skupinu symetrických *N,N'* substituovaných derivátů *DPP*. Modifikace aromatické části tvořící část *DPP* je také hojně popisovanou modifikací *DPP*. Autor v této části popisuje možnosti modifikací základního skeletu *DPP* se zaměřením zejména na thiofenové analoga *DPP*, která mohou poskytnout velmi zajímavé výsledky při rozšiřování konjugovaného systému. Tyto informace jsou

uváděny na základě zkušeností autora, ale byl bych opatrný v jejich zobecňování, tak jak je uvedeno například ve Schématu 5. Další modifikací skeletu *DPP* je zavádění funkčních skupin s různými elektronovými efekty. Kapitola je ukončena dalšími modifikacemi *DPP* skeletu jako je převedení do chinoidních struktur a dále isosterická záměna kyslíku za síru v chromoforu *DPP*. Tématem další kapitoly se staly benzodifuranony (*BDFs*), kde je věcně popsána jejich příprava a to včetně thiofenových, aryl pyrrolových, případně *N,N'*-ethyladamantyl pyrrolových derivátů. Jak už bylo zmíněno výše, modifikace indiga, isoindiga je obsahově skromnější než předchozí kapitoly, ale tématicky do práce zapadá a je další aplikací *N,N'*-ethyladamantylu na barevné molekuly s potenciálním využitím. Deriváty naftyridindionu jsou popsány v kapitole 4.4 prakticky od prvopočátku syntéz naftyridinu. Jeho modifikace s cílem prodloužit konjugovaný systém deriváty thiofenu je zde též stručně popsán.

Experimentální část (kapitola 5) popisuje použité přístroje a chemikálie (zde se vloudila drobná nepřesnost u používaného bromu p.p.a., kde má být zřejmě p.a.) a syntézu připravených látek a jejich meziproductů. Syntéza sloučenin je popsána odpovídajícím způsobem, tj. odpovídajícím názvem kapitoly, použité výchozí látky, meziproducty případně další použité látky jsou vhodně číslovány. V postupu jsou uvedeny návážky jednotlivých komponent včetně molárních množství, objemy rozpouštědel a časová osa experimentu. Troufám si říci, že podle postupů v práci uvedených bude možné experimenty bez problémů opakovat. Charakterizace sloučenin je obvykle uvedena pomocí výtěžku, bodu tání, ^1H a ^{13}C NMR a elementárního složení produktu.

V části diskuze výsledků se autor odpovídajícím způsobem věnuje získaným výsledkům, zde bych vyzdvihl i popis neúspěšných experimentů (i když autor uvádí, že jich bylo pouze 14), které jsou nedílnou součástí práce organického chemika. Za zmínku také stojí alespoň částečná optimalizace syntetických postupů vedoucích k cílovým molekulám.

Hodnocení a připomínky k práci:

Předkládaná disertační práce je sepsána velmi pečlivě, jednotným stylem je přehledná a pro čtenáře velmi přívětivá. Autor cituje zdroje téměř vždy, když přináší nějakou relevantní informaci. K práci mám několik připomínek a dotazů, které by měli být na závěr obhajoby autorem zodpovězeny, případně upřesněny.

Pokud je práce psaná v angličtině, pak je vhodně překládat i tituly, viz. titul školitele v prohlášení k předkládané práci.

Na straně 33 Schéma 3 a stejně tak na straně 52 Schéma 31 je uvedeno ve vzorcích substituent „R“ ten není ve schématu, ani v textu nijak specifikován. Proč? O jaké substituenty se jedná?

V kapitole 4.1.2 se autor věnuje limitaci rozpustnosti výchozího nitrilu na možnost vzniku *DPP* tzv. sukcinací metodou. Na příkladu thiofenových skutečně autorem připravovaných analogů tuto predikci uvádí jako platnou. Rád bych upozornil, že to obecně neplatí, protože některé *DPP* je možné připravit i v případech velmi nízké rozpustnosti výchozího nitrilu. Nicméně na uvedený thioanalog je toto pravidlo možné vztáhnout.

Na str. 37 a dalších diskutuje autor možnost zavedení substituentů s různými elektronovými efekty na aromatickou část *DPP*. Příklady demonstruje na rozdílných výchozích látkách... Lze tedy zavést elektronakceptující skupinu na pigment (nealkylované *DPP*), případně lze zavést elektrondonorní skupinu na alkylované *DPP*?

Syntézy jednotlivých sloučenin, zejména *DPP* jsou prováděny podle dostupné odborné literatury. Zajímalo by mě konkrétní experimentální provedení, kdy základní *DPP* je syntetizováno za katalýzy FeCl_3 . Některé zdroje uvádí, že FeCl_3 je přidáván ve formě roztoku v terc-amyloalkoholu. Jakým způsobem to bylo provedeno v případech syntézy *DPP* uvedených v předkládané práci?

Na základě čeho bylo prováděno zpracování reakční směsi při syntéze základních *DPP* pigmentů?

V kapitole 4.1.1 a následně 5.4.4.1 se autor věnuje alkylacím *DPP*. V teoretické části práce cituje několik studií, které popisují vznik *N,N'*, *N,O'* a *O,O'*-alkyl derivátů *DPP*. Následně ve své práci popisuje izolaci jednotlivých derivátů. Není však zcela jasné, na základě jakých indicií určuje autor to, že se jedná o *N,N'* nebo *O,O'* derivát. Byla použita některá z metod použitých v dostupné literatuře na rozlišení uvedených izomerů?

K experimentální části práce mám několik dalších připomínek zejména z pohledu charakterizace připravených sloučenin. Obecně je vhodné připravené sloučeniny charakterizovat z pohledu strukturního a zároveň z pohledu čistoty připravených sloučenin. Tyto ukazatele jsou významné pro nové sloučeniny, ale i pro jejich meziprodukty. Jsou klíčové pro technologickou aplikaci. K základní charakterizaci a popisu průběhu reakce slouží výtěžek reakcí, který spolu s pracovním postupem dává čtenáři přehled o velikosti prováděných experimentů. Z tohoto pohledu nemám žádných připomínek. Co se týče strukturní charakteristiky tak zde se využívá rutinně ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie, infračervená spektroskopie, hmotnostní spektrometrie. Z pohledu kvality pak elementární analýza, případně další metody (HPLC, UPLC apod). U již známých sloučenin stačí základní charakterizace pomocí ^1H NMR a kvalita se ověří elementárním složením připraveného vzorku. U elementární analýzy je obvykle uváděn interval $\pm 0,4\%$ pro složení jednotlivých prvků (C, H, N) jako indikátor čistoty (samozřejmě v závislosti také na zkoumané molekule).

Pokud se budeme držet výše uvedeného intervalu, tak hned první sloučenina (**31a**) uvedená v této kapitole nesplňuje uvedenou toleranci u atomů uhlíku a dusíku. Obdobně je tomu i u dalších molekul vybrané uvádím nebo komentuji níže: **31b**, **133**.

U látky **145a** je chybně uvedena teoretická hodnota elementárního složení u atomu uhlíku. Uvedeno je 71.56 % C a správně mám být 71.65 % C.

U sloučeniny **147** autor uvádí, že se jedná o originální organickou molekulu, i přes změřené a interpretované ^1H NMR spektrum zde pro úplnou charakterizaci chybí interpretace ^{13}C NMR spektra, tak jak by si originální sloučenina jistě zasloužila.

U sloučeniny **148** je v interpretaci ^1H NMR spektra uveden integrační součet signálů pro 27 vodíků, nicméně sumární vzorec uvedený na dalším řádku má pouze 24 vodíků. Sloučenina není uvedena v přehledu připravených derivátů kapitola 10 (jedná se o intermediát?). U následující sloučeniny, která je v seznamu uvedena jako „Novel derivative“ jsem v interpretaci ^1H spektra napočítal integrační

součet signálů pro více jak 80 atomů vodíku a výsledky elementární analýzy jsou mimo dovolený rozsah. Získané krystaly látky **148** bych podrobil hmotnostní analýze s vysokým rozlišením (např. MALDI TOF). Pak by bylo možné tvrdit, že látka byla připravena a v látce jsou přítomny např. zbytky rozpouštědla (DMF) nebo alkylačního činidla. Se současnými informacemi bych k výsledkům uvedeného experimentu přistupoval značně „rezervovaně“.

U produktu **151** jsem v interpretaci ^1H spektra napočítal 57 místo teoretických 52 atomů vodíku. Stejně tak u látky **152**, kdy je uvedeno 54 protonů a teoreticky má součet integrálů být 44, chybí elementární analýza originálního produktu. Derivát s označením **155a** vykazuje značnou odlišnost elementárního složení atomu uhlíku (více jak 4 %) a derivát **155b** nemá uvedenu elementární analýzu vůbec. Obdobně je vysoká diference výsledku elementární analýzy pro uhlík u derivátu **159**, **153** a **177**, kde nesouhlasí i složení odpovídající vodíku. Pro produkt **180** pak se pak opět neshoduje integrační součet signálů v interpretaci ^1H NMR spektru (uvedeno 54 atomů H místo teoretických 48).

U cínového derivátu **161** uvádí autor výtěžek 108 %, což není u vlastně zpracované reakční směsi nic problematického, nicméně u produktu bylo měřeno ^1H NMR, zde by mě zajímalo, jestli zde nebyly viditelné nečistoty, pocházející z rozkladu činidla. Přítomnost dalších Sn látek by jednoznačně potvrdila ^{119}Sn NMR analýza. Obdobný dotaz by mohl být vznešen i pro látku **171**.

Pro sloučeninu **182** nesouhlasí elementární analýza pro atom uhlíku i vodíku, v interpretaci protonového spektra je uvedeno 46 atomů vodíku, i když sumární vzorec pro uvedenou sloučeninu jich obsahuje 44. Nesouhlasí ani elementární analýza pro atom uhlíku látky **184**. Počet atomů vodíků u sloučeniny **186** je 48 avšak interpretace protonového NMR spektra jich uvádí 52. U sloučeniny **10a** je uvedena jen teoretická hodnota elementárního složení.

Pro meziproducty dithienyl-BDF není vesměs uvedena elementární analýza namátkově **68b**, **69b**, **67c**, **68c** a konečné meziproducty **191**, **69c**, u kterého je v interpretaci ^1H NMR spektra uvedena integrální intenzita pro 34 atomů vodíku, i když v sumárním vzorci jich je 29. Stejně tak u PT derivátů.

V kapitole 10 uvádí v tabulce autor celou řadu sloučenin, které byly připraveny v rámci disertační práce, jejich počet komentuje v kapitole 7, s tím, že se vymezuje, které sloučeniny jsou originální, tj. nejsou popsány v odborné literatuře. Při literární rešerši, kterou jsem prováděl, jsem narazil na volně dostupný text diplomové práce autora s názvem: Syntéza a studium nových derivátů diketopyrrolopyrrolu (DPPS) pro organickou elektroniku z roku 2017 (Autor Bc. Cigánek Martin, odkaz v předkládané disertační práci č. 106). Z porovnání obou textů je zřejmý myšlenkový a obsahový překryv. Některé sloučeniny, které autor uvádí ve své disertační práci, jsou uvedeny již v práci diplomové (shodují se charakteristiky i výsledky experimentů). Týká se to nejen sloučenin popsaných v jiné odborné literatuře (sloučeniny **145a**, **145b**, **6a**, **6b**, **146a**, **146b**, **164**) ale i látek uvedených v kapitole 10 jako nové dosud nepopsané molekuly **166a**, **166b** a **166c**. Bylo by vhodné, aby autor svou práci vhodně citoval (s ohledem na umístění citace), tak jak to učinil několikrát v kapitole 4, kde svou diplomovou práci zmiňuje.

Na základě výše uvedeného, bych velmi uvítal, aby se autor v průběhu nebo na závěr prezentace výsledků své disertační práce jednoznačně vymezil a zdůraznil práci vykonanou v rámci magisterské práce v porovnání s prací disertační.

Jeden z cílů práce je stanoven velmi obecně a bylo by vhodné, kdyby se autor vyjádřil k poslednímu bodu cílů práce uvedených na str. 11 a specifikoval jakým způsobem a jak bylo myšleno ovlivnění vlastností derivátů DPP alkyl-adamantylovou substitucí.

Závěrečné vyjádření:

Předkládaná disertační práce Ing. Martina Cigánka popisuje syntézu organických molekul pro jejich budoucí aplikaci v dynamicky se rozvíjícím oboru tzv. „Organické elektroniky“. Z tohoto pohledu je syntéza nových látek, případně nové modifikace látek známých velmi aktuální. Práce si stanovila své cíle poměrně výstižně a autorovi se cíle podařilo úspěšně naplnit, ať už se to týká teoretického přehledu o probírané tématice, případně syntéze, stejně tak i syntézy a charakterizace připravených molekul (i když výše mám k celé řadě z nich komentáře). V rámci hodnocení bych chtěl vyzvednout množství provedených experimentů a celkovou šíři předkládané disertační práce, i když v některých pasážích postrádám teoretickou oporu proč byly dané experimenty prováděny a jakých konkrétních změn chce modifikacemi dosáhnout, případně pro jakou oblast organické elektroniky jsou látky syntetizovány. Samotný popis syntetických obměn je precizně popsán a jak jsem již uvedl výše, neměl by být problém experimenty opakovat, podle uvedených postupů.

Řešení zvolené problematiky je u předkládané práce odpovídající. Výsledky práce jsou přehledně a jednotně uvedeny. Formální úprava práce odpovídá zvyklostem oboru. Vzhledem k tomu, že nejsem rodilým mluvčím, nemohu se vyjádřit k jazykové a gramatické úrovni práce, nicméně dle mého názoru je práce sepsána standardní technickou angličtinou. Dizertační práce obsahuje původní a uveřejněné výsledky samostatné práce Ing. Martina Cigánka a jednoznačně vypovídá o jeho schopnosti samostatné výzkumné činnosti v předmětu. Práce tedy vyhovuje z pohledu § 47 odst. 4 zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách.

Student Ing. Martin Cigánek prokázal schopnost samostatné tvůrčí schopnosti v oblasti syntézy organických materiálů pro organickou elektroniku, a proto předkládanou disertační práci

D O P O R U Č U J I

k obhajobě a dalšímu řízení. Po jejím úspěšném obhájení pak souhlasím s udělením titulu Ph.D.

V Pardubicích 25.10.2020

doc. Ing. Aleš Imramovský, Ph.D.
Ústav organické chemie a technologie
Fakulta chemicko-technologická
Univerzita Pardubice

Studentská 573
532 10 Pardubice
Česká republika

tel kancelář: 466 037739
tel laboratoř: 466 037742
fax 466 038004
e-mail ales.imramovsky@upce.cz
<http://imramovsky.upce.cz>



Univerzita
Pardubice
Fakulta
chemicko-technologická